

Beste Arbeits-Bedingungen: Es ist nun keineswegs nötig, von reinem Oxim auszugehen. Das bei der Oximierung des Phenyl- $\alpha$ -anthrachinonylketons mit 90% Ausbeute erhaltene, mit Wasser gewaschene, amorphe Roh-oxim leistet die gleichen Dienste. Es enthält wahrscheinlich die drei strukturisomeren Monoxime; bei 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol geht die Oxim-Ausbeute von 90 auf 60% zurück, die Ausbeute an Anhydrid bleibt aber, auf Keton berechnet, die gleiche. Das beste Verfahren zur Darstellung des Anhydrids ist nach zahlreichen Versuchen: Kochen des Roh-oxims mit 6 Tln. reinem Nitro-benzol, dem auf 25 ccm 1 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtes Nitro-benzol zugesetzt ist, am Luftkühler während 30 Min. Beim Erkalten krystallisiert aus der braun gewordenen Lösung so gut wie reines Anhydrid in goldgelben Nadeln. Aus 630 Tln. siedendem Eisessig einmal umkrystallisiert, ist es vollkommen rein. Schmp. 291°.

$C_{21}H_{11}O_4N$  (309.1). Ber. C 81.53, H 3.59. Gef. C 81.47, H 3.79.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Nitro-benzol<sup>12)</sup>: 0.1426 g, 0.2536 g, 0.3750 g Subst. in 17.748 g Nitro-benzol:  $\Delta = 0.1163, 0.2144, 0.3223^\circ$ .

$C_{21}H_{11}O_4N$ . Ber. Mol.-Gew. 309.1. Gef. im Mittel Mol.-Gew. = 296<sup>13)</sup>.

#### Anhydro-*m*-xylyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-keton-oxim.

Den früher in der 1. Mitteil.<sup>14)</sup> gemachten Angaben über diese Anhydroverbindung ist nachzutragen, daß sie aus dem Oxim nicht nur wie das Anhydro-phenyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-keton-oxim (s. o.) durch Kochen seiner Lösung in Eisessig mit Jodkalium und seiner Lösung in Nitro-benzol (Ausbeute nach 20 Min. auch ohne Chlorwasserstoff als Katalysator fast quantitativ), sondern auch schon durch 1-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende Eisessig-Lösung des Oxims in guter Ausbeute (etwa 50% d. Th.) erhalten werden kann.

Die Mikro-elementaranalysen hat in dankenswerter Weise Hr. Dr. Max Boetius ausgeführt.

### 47. Roland Scholl und Joachim Donat: Über eine an Stelle der Beckmannschen Umlagerung tretende Reaktion gewisser aromatischer Diketon-monoxime (III.<sup>1)</sup> Mitteil.)

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1930.)

In der 1. Mitteilung über die aus Monoximen der Aryl- $\alpha$ -anthrachinonylketone (I) entstehenden Anhydroverbindungen ist gezeigt worden, daß diese weder Iso-indole noch Phthalyl-acridine sind, und daß sie nicht in Abhängigkeit von einer Beckmannschen Umlagerung entstanden sein können. Die Versuche hatten aber zu der Annahme geführt, daß der in 2-Stellung des Anthrachinon-Restes befindliche Wasserstoff und eines der zur Ketoxim-Gruppe *ortho*-ständigen Wasserstoffatome des Aryls an der Reaktion beteiligt seien.

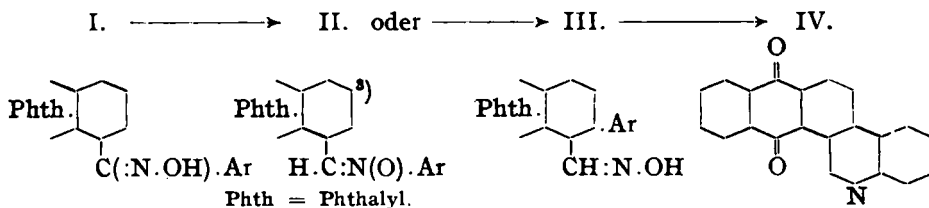
<sup>12)</sup> Nitro-benzol, Campher, Phenol lösen unmittelbar über dem Schmelzpunkt zu wenig.

<sup>13)</sup> Als Konstante für das benutzte Nitro-benzol verwendeten wir den aus der Molekulargewichtsbestimmung von reinem 1.5-Dichlor-anthrachinon von uns abgeleiteten Wert 54.5.

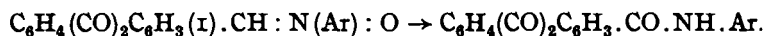
<sup>14)</sup> s. 1. Mitteil.: B. 64, 75 [1931].

<sup>1)</sup> 2. Mitteil.: B. 64, 315 [1931].

Danach bestand noch die Möglichkeit, daß die Anhydroverbindungen dem bisher noch nicht vertretenen Typus des Phthalyl-phenanthridins der Formel IV<sup>2)</sup> angehören. Ihre Entstehung hätte auf verschiedenen Wegen erfolgt sein können, u. a. über die *N*-Äther der Anthrachinon-(1)-aldoxime (II) oder über die 2-Aryl-anthrachinon-(1)-aldoxime (III). Die Anhydrisierung



von *o*-Phenyl-benzaldoxim,  $o\text{-C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$  zu Phenanthridin ist bekannt<sup>4)</sup>; der Versuch, die Reaktion auf die Anthrachinon-Reihe zu übertragen (III  $\rightarrow$  IV), ist aber zurzeit nicht ausführbar, weil Verbindungen vom Typus III nicht zugänglich sind. Die Darstellung der bisher unbekanntes *N*-Aryläther des Anthrachinon-(1)-aldoxims (II) konnte aber keine Schwierigkeiten bereiten. Wir haben einige dieser *N*-Äther (aus den Anthrachinon-1-aldehyden mit  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen) dargestellt und auf ihr Verhalten unter den Bedingungen der Bildung der Anhydro-oxime<sup>5)</sup> geprüft. Anhydrisierung konnte in keinem Falle beobachtet werden. Die *N*-Äther werden vielmehr, wie nach den Angaben von Beckmann<sup>6)</sup> zu erwarten war, in die Säure-anilide umgelagert:



Es besteht somit zurzeit kein Anhaltspunkt für die Annahme, daß unsere Anhydro-oxime Phthalyl-phenanthridine seien.

### Beschreibung der Versuche.

Anthrachinon-(1)-aldehyd bereitet man aus 1-Methyl-anthrachinon (s. u.). Für die Darstellung von 1-Methyl-anthrachinon kommen in Frage die Reduktion von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon nach Ullmann und Minajeff<sup>7)</sup> und die Verwendung von Phthalsäure-anhydrid und *o*-Tolyl-magnesiumbromid als Ausgangsstoffe nach Fairbourne und Foster<sup>8)</sup>. Der zweite Weg ist von uns schon vor 3 Jahren (mit einem anderen Ziel im Auge) mit Erfolg begangen worden<sup>9)</sup> und soll kurz geschildert werden, da die Angaben von Fairbourne und Foster mehr als dürftig sind, die Methode aber zu empfehlen ist.

<sup>2)</sup> Über echte Phthalyl-phenanthridone, die sich aber vom 1-Amino-anthrachinon ableiten, siehe Dtsch. Reichs-Pat.-Anmeldung J. 33406 (I.-G. Farbenindustrie A.-G.) [1928]; vergl. auch Houben, Das Anthracen und die Anthrachinone (Leipzig 1929), S. 631.

<sup>3)</sup> betr. Konstitution dieser *N*-Oxim-äther s. v. Auwers, Ottens, B. 57, 451 [1924].

<sup>4)</sup> Pictet, C. 1897, I 413.

<sup>5)</sup> s. die voranstehende 2. Mitteil.

<sup>6)</sup> B. 27, 1959 [1894].

<sup>7)</sup> B. 45, 687 [1912].

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 1275.

<sup>9)</sup> Dissertat. Joachim Donat, Dresden 1928.

2-Methyl-benzophenon-2'-carbonsäure<sup>10)</sup>, (2)-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H(-2'): Man läßt eine aus 80 g *o*-Brom-toluol in 175 ccm Äther bereitete Lösung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid unter lebhaftem Rühren innerhalb 1 Stde. in eine eisgekühlte Aufschlämmung von 62 g feingepulvertem Phthalsäure-anhydrid in 300 g trockenem, thiophen-freiem Benzol und 100 g absol. Äther tropfen, rührt noch 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden, versetzt die abgekühlte Masse mit etwa 200 g Eis, dann mit 60 ccm konz. Salzsäure und bläst Äther und Benzol mit Wasserdampf weg. Das sich am Boden sammelnde ölige Rohprodukt wird nach dem Abgießen der Salzlösung und Nachwaschen mit Wasser in siedender 2-proz. Natronlauge gelöst, nach dem Filtrieren die 2-Methyl-benzophenon-2'-carbonsäure mit Salzsäure als zunächst bräunlichgelbes, in der Kälte erstarrendes Öl gefällt und durch Umkrystallisieren aus konz. xylolischer Lösung gereinigt. Die Säure krystallisiert langsam. Ausbeute an reiner, fast weißer Säure 50%, bei Aufarbeitung der Mutterlauge über 60% d. Th. Schmp. 128–129° (nach Fairbourne und Foster „oberhalb 120°“, nach Weiß und Korczyn 127–130°).

0.1773 g Sbst.: 0.4872 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.97, H 5.04. Gef. C 74.95, H 5.10.

1-Methyl-anthrachinon: Man erhitzt 10 g 2-Methyl-benzophenon-2'-carbonsäure mit 70 ccm 10-proz. rauchender Schwefelsäure 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade, gießt nach dem Abkühlen auf Eis, kocht den Niederschlag mit verd. Sodalösung aus und krystallisiert aus Eisessig. Die Ausbeute an reinem 1-Methyl-anthrachinon ist fast quantitativ.

Anthrachinon-1-aldehyd<sup>11)</sup>: Man verrührt ein innig zerriebenes Gemisch von 30 g 1-Methyl-anthrachinon mit 30 g gefälltem Braunerstein 1 Stde. mit 300 ccm konz. Schwefelsäure bei 40°, gießt in viel Wasser, entzieht dem Niederschlag die Anthrachinon-carbonsäure mit verd. Sodalösung, dann den Aldehyd durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit einer Mischung von Bisulfit-Lauge und Alkohol (2:1) und nochmaliges Aufkochen nach dem Verdünnen mit Wasser, Absaugen vom Ungelösten und Wiederholung dieser Behandlung des Ungelösten mit Bisulfit. Aus den vereinigten, mit Wasser verdünnten Bisulfit-Filtraten fällt Salzsäure nach längerem Stehen den rohen Aldehyd. Aus Eisessig oder Benzol-Alkohol wiederholt umkrystallisiert, schmilzt er nach vorherigem Sintern bei 186–188°. Obwohl so noch nicht analysenrein, haben wir ihn mit Rücksicht auf die geringe Ausbeute von nur 10% d. Th. mit diesem Schmelzpunkt auf den Oxim-*N*-phenyläther weiter verarbeitet. Er wird am Licht rot und gibt mit Kupferpulver und konz. Schwefelsäure im Gegensatz zum 4-Chlor-anthrachinon-(1)-aldehyd (s. u.) merkwürdigerweise keine grüne Lösung.

*N*-Phenyläther des Anthrachinon-(1)-aldoxims (II): Der Äther scheidet sich bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen einer Lösung von 2.5 g Anthrachinon-(1)-aldehyd in 250 ccm absol. Alkohol mit 1.5 g  $\beta$ -Phenyl-hydroxyl-

<sup>10)</sup> Die Säure ist zuerst von Weiß und Korczyn, Monatsh. 45, 210 [1924], als Nebenprodukt erhalten worden.

<sup>11)</sup> In Anlehnung an die Vorschrift des Dtsch. Reichs-Pat. 267081 (Agfa 1913) für Anthrachinon-2-aldehyd; vergl. auch Dtsch. Reichs-Pat. Anm. J. 27078 der I.-G. Farbenindustrie, ausgelegt 1929.

amin krystallinisch aus. Man läßt erkalten, saugt vom Niederschlag ab und reinigt diesen durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol (1:1). Der *N*-Äther bildet orangefelbe, feine Nadeln und schmilzt bei 219–219,5°.

4.491 mg Sbst.: 12.696 mg CO<sub>2</sub>, 1.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N (327.1). Ber. C 77.04, H 4.00. Gef. C 77.10, H 3.91.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot und gibt mit heißem alkalischem Hydrosulfit eine grüne, luft-empfindliche Küpe.

Bei 1-stdg. Kochen mit 60 Tln. reinem Nitro-benzol wird die anfänglich orangefarbene Lösung schmutziggelb und scheidet nach dem Erkalten bei Zusatz von viel Petroläther einen gelben Niederschlag aus, der aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisiert und durch Schmp. und Misch-Schmp., Analyse (Gef. C 76.96, H 4.12) und rote Hydrosulfit-Küpe mit Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid<sup>13)</sup> identifiziert werden konnte.

Wird der *N*-Phenyläther des Anthrachinon-(1)-aldoxims (0.3 g) mit Eisessig (10 ccm) und Schwefelsäure (10 ccm) <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stde. zum Sieden (175–180°) erhitzt, so flockt beim Eingießen in Wasser ein brauner Niederschlag aus, der, aus Alkohol mit Tierkohle gereinigt, sich als Anthrachinon-1-carbonsäure erweist. Auch hier tritt also Umlagerung in Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid ein.

*N*-Phenyläther des 4-Chlor-anthrachinon-(1)-aldoxims (Typ II): Man kocht eine Lösung von 2.5 g 4-Chlor-anthrachinon-(1)-aldehyd<sup>13)</sup> in 400 ccm absol. Alkohol und 150 ccm Benzol <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Stde. mit 1.5 g β-Phenylhydroxylamin. Die anfangs grüne<sup>14)</sup> Lösung wird dabei grüngelb. Man kocht bis zur beginnenden Krystallisation ein und saugt nach dem Erkalten von den Krystallen ab. Das nochmals aus Benzol-Alkohol (1:1) umkrystallisierte Produkt bildet orangefelbe Nadeln und schmilzt bei 214–215°.

0.1133 g Sbst.: 0.2901 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 69.70, H 3.35. Gef. C 69.83, H 3.49.

Auch dieser *N*-Phenyläther gibt eine grüne alkalische Hydrosulfit-Küpe. Gegen siedendes Nitro-benzol zeigt er ein analoges Verhalten wie die nicht chlorierte Verbindung.

<sup>13)</sup> 1. Mitteil.: B. 64, 176 [1931].

<sup>13)</sup> Dargestellt nach Dtsch. Reichs-Pat. 267081 (Agfa); C. 1918, II 1906.

<sup>14)</sup> Vielleicht durch gebildetes Nitroso-benzol. Aldoxim-*N*-phenyläther wirken nach Beckmann, A. 367, 286, 287 [1909], oxydierend.