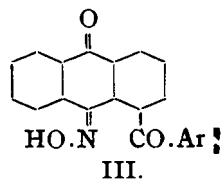
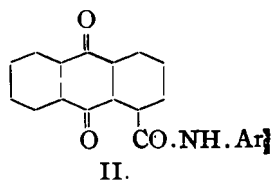
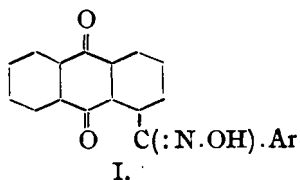


93. Roland Scholl und Johannes Müller: Über eine an Stelle der Beckmannschen Umlagerung tretende Reaktion aromatischer 1.4-Diketon-monoxime, IV. Mitteil.¹⁾: Benzoylen-morphanthridon und Benzoylen-morphanthridin (Unter Mitwirkung von Joachim Donat).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 19. Januar 1931.)

Aus 1-Aroyl-anthrachinonen, $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot (I)CO \cdot Ar$, entstehen, wie aus früheren Mitteilungen ersichtlich, Monoxime, die, unter den üblichen Bedingungen der Beckmannschen Umlagerung beständig, durch längeres Erhitzen mit alkoholischer oder wäßriger konz. Salzsäure auf etwa 150° in Anthrachinon-1-carbonsäure-arylamide (II) umgelagert bzw. in Anthrachinon-1-carbonsäure und Arylamin zersetzt werden und daher als Aryl-anthrachinonyl-(1)-ketoxime vom Typus I aufgefaßt worden sind. Mit gewissen Agenzien erhitzt, gehen sie unter Wasser-Verlust in schön krystallisierende, sehr beständige, gelbe, schwach basische Verbindungen über, die, wenn amorph, durch die Bildung blauer, luft-empfindlicher, alkalischer Hydrosulfit-Küpen ausgezeichnet sind. Die Anhydrierung kann, wie aus den früheren Mitteilungen ersichtlich, bewirkt werden durch Eisessig-Schwefelsäure bei $160-240^\circ$, konz. Schwefelsäure bei 100° , Eisessig bei 240° , Jodkalium in siedendem Eisessig, siedenden Eisessig-Chlorwasserstoff, Chlorwasserstoff in siedendem Xylol, siedendes reines Nitro-benzol, auch Benzol bei 200° . Am besten eignet sich siedendes Nitro-benzol mit geringen Mengen Chlorwasserstoff als Katalysator.

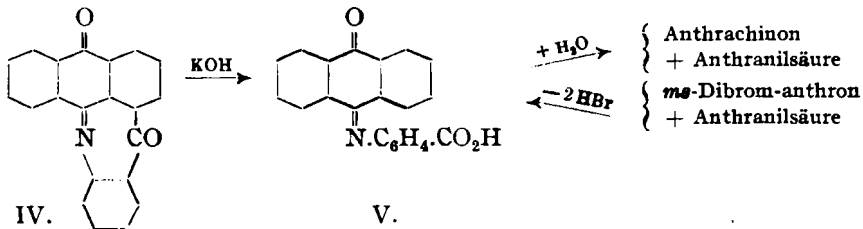


Die bisher mitgeteilten Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieser Anhydroverbindungen waren ohne positives Ergebnis geblieben und hatten nur erkennen lassen, daß es sich weder um Phthalyl-acridine, noch um Phthalyl-phenanthridine handeln kann. Auch Versuche in anderer Richtung, über die später berichtet werden soll, hatten uns dem Ziele nicht näher geführt. Wir haben die Anhydroverbindung aus dem Oxim des Phenyl-anthrachinonyl-(1)-ketons schließlich der Einwirkung von schmelzendem Kali unterworfen. Die dabei gemachten Beobachtungen haben die Grundlagen, auf denen unsere bisherigen Überlegungen aufgebaut waren, umgeworfen und mit einem Schlage das Rätsel der Konstitution gelöst. Aus den bei verschiedenen Versuchen in verschiedener Weise aufgearbeiteten Kalischmelzen haben wir folgende Verbindungen in reiner Form herausgeholt:

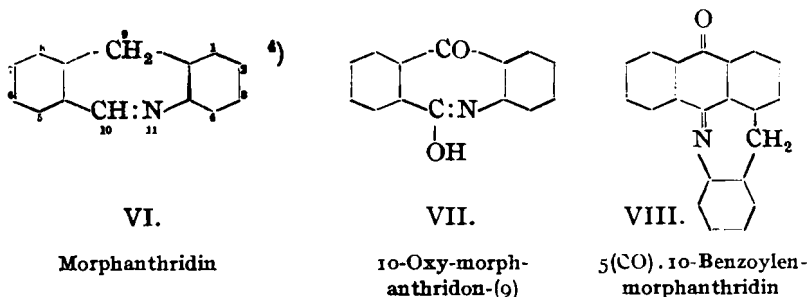
Anthrachinon-anil-o-carbonsäure (V): Rote, zugespitzte Prismen, höchster Schmelzpunkt aus Benzol 222° . Die Konstitution wurde auf analytischem und synthetischem Wege einwandfrei festgestellt. Gegen Alkali

¹⁾ III. Mitteil.: B. 64, 318 [1931].

recht beständig, wird die Verbindung durch Säuren schon bei mäßiger Temperatur-Erhöhung gespalten in Anthrachinon und Anthranilsäure. Durch Synthese kann man sie leicht gewinnen aus *ms*-Dibrom-anthron und Anthranilsäure in siedendem Toluol. Das Anhydro-oxim muß nach diesem Befunde der Formel IV entsprechen und wäre rationell zu bezeichnen als Anhydro-1-anthraniloyl-anthrachinon oder Anhydro-1-[*o*-amino-benzoyl]-anthrachinon. Es ist somit, obwohl sicherlich nicht



durch Beckmannsche Umlagerung entstanden (darüber s. Fußnote 25), ein Benzoylenderivat der dehydroxylierten Lactim-Form VII des von Beckmann und Liesche²⁾ durch Umlagerung des Anthrachinon-oxims erhaltenen 2'-Amino-diphenyl-keton-2-carbonsäure-lactams. Da die Bildung rationeller Namen bei diesen Verbindungen mit zunehmender Kompliziertheit der Konstitution zu schleppenden Bezeichnungen führt, nennen wir die noch nicht bekannte Muttersubstanz der Formel VI, die sich vom Phenanthridin durch Eingliederung eines Methylens in den mittleren Ring ableitet, wegen dieser eigenartigen Metamorphose, wegen ihrer ungewöhnlichen strukturellen Gestalt (Gestalt = $\mu\rho\rho\psi\gamma$), und weil sie einen stickstoffhaltigen Siebenring ähnlich der Knorr'schen „Brückenring-Formel“ des Morphins enthält, Morphanthridin³⁾. Das Beckmannsche 2'-Amino-diphenyl-keton-2-carbonsäure-lactam ist dann in der tautomeren Hydroxyform VII 10-Oxy-morphanthridon-(9), unser Anhydro-1-anthraniloyl-anthrachinon



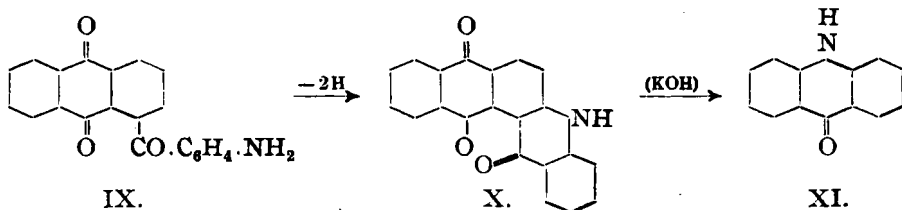
²⁾ B. 56, 17 [1923].

³⁾ Falls die heute bevorzugte Morphin-Formel von Robinson (1925) mit N-haltigem heterocyclischem Sechsring sich bestätigen sollte, mag die Bezeichnung Morphanthridin trotzdem als Zeuge für die bedeutende wissenschaftliche Leistung Knorr's beibehalten werden.

⁴⁾ Die sich der beim Acridin gebräuchlichen anschließende Bezifferung ist mir von Hrn. R. Stelzner vorgeschlagen worden.

IV ist 5(CO).10- oder *peri*-Benzoylen-morphanthridon-(9), das von dem einen von uns mit Edmund Stix daraus mit Natrium-amalgam und Alkohol über eine luft-empfindliche Hydroverbindung hinweg erhaltene, in gelben Blättern krystallisierende, schwach basische, verküpbare Reduktionsprodukt $C_{21}H_{13}ON$ vom Schmp. 218° ist 5.10-Benzoylen-morphanthridin (VIII).

Des weiteren haben wir aus der Kalischmelze des Benzoylen-morphanthridons (IV) das bekannte 1.2-Phthalyl-acridon (X, „Anthrachinon-1.2-acridon“ von Ullmann und Sone⁶⁾) und das Acridon selbst, beide in reinem Zustande, herausgeholt. Benzoylen-morphanthridon erleidet sonach in der Kalischmelze neben der Aufspaltung am α -Kohlenstoff des Anthrachinons zur Anthrachinon-anil-*o*-carbonsäure (V) eine solche am *meso*-Kohlenstoff zum α -Anthraniloyl-anthrachinon (IX), das wir allerdings nicht isoliert haben. Dieses wird dann in einem der Indanthrenblau-Schmelze ähnlichen Vorgang zum Phthalyl-acridon (X) kondensiert, indem der dabei austretende Wasserstoff von den Anthrachinon-Carbonylen aufgenommen wird. In der Tat enthält die Kalischmelze des Benzoylen-morphanthridons gleich der Indanthrenblau-Schmelze luft-empfindliche Hydroverbindungen (Anthrahydrochinon-Derivate). Das Phthalyl-acridon zerfällt dann weiter unter Bildung von Acridon (XI). Dieses durch Verschmelzen von fertigem Phthalyl-acridon mit Ätzkali dar-



zustellen, ist uns allerdings nicht gelungen, weshalb es auch auf dem Wege über eine in der Kalischmelze des Benzoylen-morphanthridons intermediär gebildete Anthraniloyl-benzophenon-*o*-carbonsäure oder über eine Anthraniloyl-benzoesäure, $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2(o)$ entstanden sein könnte. Unser negativer Befund will indessen nicht viel besagen. Die Ausführung von Alkalischmelzen ist eben eine Kunst, in der nur lange Übung und Erfahrung, wie sie der 1890 dahingegangene Ludwig von Barth⁶⁾ in besonderem Maße besaß und manche Chemiker in der Industrie besitzen, zur Meisterschaft führen.

Durch die Untersuchung der Produkte der Kalischmelze des Anhydro-oxims des Phenyl-anthrachinonyl-(1)-ketons ist die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung und damit auch der Anhydro-oxime der entsprechenden *p*-Tolyl-, *m*- und *p*-Xylyl-ketone⁷⁾ eindeutig im Sinne der Benzoylen-morphanthridon-Formel IV entschieden. Aber mit der Lösung dieses Rätsels ist andererseits die Konstitution der Oxime und zugleich der innere Reaktionsverlauf rätselhaft geworden. Die Konstitution dieser

⁶⁾ A. 380, 340 [1911].

⁶⁾ s. die Biographie von Senhofer u. G. Goldschmidt, B. 24, Ref., 1113 [1891].

⁷⁾ I. Mittel.: B. 64, 71 [1931].

Oxime nach Formel I schien durch die Produkte der Beckmannschen Umlagerung — Anthrachinon-1-carbonsäure-xylylidid aus dem Oxim des *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketons⁸⁾, Anthrachinon-1-carbonsäure und Anilin aus dem Oxim des Phenyl- α -anthrachinonyl-ketons⁹⁾ — bisher sichergestellt. Andererseits kann Benzoylen-morphanthridon unmöglich aus einem solchen Oxim durch direkte Wasser-Abspaltung entstehen. Es muß daher von neuem erörtert werden, ob diese Oxime Aryl-anthrachinonyl-(1)-ketoxime (I) oder 1-Aroyl-anthrachinon-oxime-(9) (III) sind. Daß es sich um echte Oxime $>C:N.OH$ handelt, kann nicht zweifelhaft sein, da die Körper in verd. wäßriger Natronlauge relativ leicht löslich sind und mit siedender Salzsäure Hydroxylamin abspalten⁸⁾.

Es scheint zunächst nur zweierlei möglich zu sein: Entweder die Oxime entsprechen der Ketoxim-Formel I, gehen aber bei der Umwandlung in Benzoylen-morphanthridone intermediär in Chinon-oxime der Formel III über. Oder sie entsprechen der Chinon-oxim-Formel III, gehen aber bei der Beckmannschen Umlagerung intermediär in die Ketoxime I über.

Da eine Umlagerung in alkalischer Lösung unwahrscheinlich ist, ist zu fragen, ob aus ihrer Entstehung mit alkalischem Hydroxylamin oder aus ihren Reaktionen mit alkalischen Mitteln sich Argumente für die eine oder andere Formel ergeben. Aryl- α -anthrachinonyl-ketone müßten nach den Erfahrungen mit den Benzophenonen um so schwerer zu den Ketoximen (I) oximierbar sein, je mehr *ortho*-ständige Methylene sie enthalten. *m*-Xylyl- und *p*-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl-(1)-keton, sowie Mesityl-anthrachinonyl-(1)-keton dürften überhaupt nicht mehr zu den Ketoximen der Formel I oximierbar sein, denn 2.4.2'-Trimethyl-benzophenon und erst recht Phenyl-mesityl-keton lassen sich, im Gegensatz zu 2.4-Dimethyl-benzophenon, auch nicht spurenweise oximieren¹⁰⁾. Demgegenüber besteht in der Oximierbarkeit des Phenyl- und *m*-Xylyl-anthrachinonyl-(1)-ketons, des Phenyl-, *m*-Xylyl- und *p*-Xylyl-2-metho-anthrachinonyl-(1)-ketons¹¹⁾ und des Mesityl-anthrachinonyl-(1)-ketons¹²⁾ in alkalischer Lösung kein wesentlicher Unterschied. Das spricht für die Chinon-oxim-Formel III und gegen die Ketoxim-Formel I.

Zu dem Einwand, daß Anthrachinon selber alkalisch nicht oximierbar sei, ist folgendes zu bemerken: Hydroxylamin in Natronlauge wirkt reduzierend sowohl auf 1-Aroyl-anthrachinone als auch auf deren Oxime ein, weshalb ja die Oximierung in alkoholisch-sodaalkalischer Flüssigkeit vorgenommen wurde¹³⁾. Scholl und Semp¹³⁾ haben aber festgestellt, daß man auch aus der alkalischen Hydrosulfit-Küpe des *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketons mit freiem Hydroxylamin das Monoxim, wenn auch zunächst in Form einer luft-empfindlichen Reduktionsstufe und neben dem Azyl-Radikal (s. u.), erhalten kann, und wir haben dieselbe Reaktion an der mit alkoholischem Kali (ohne Hydrosulfit) bereiteten Küpe des Phenyl- α -anthrachinonyl-ketons mit freiem Hydroxylamin durchgeführt. Diese Beobachtungen wären ein Argument für die Ketoxim-Formel I, wenn

⁸⁾ B. 60, 1246 [1927].

⁹⁾ II. Mittel.: B. 64, 315 [1931].

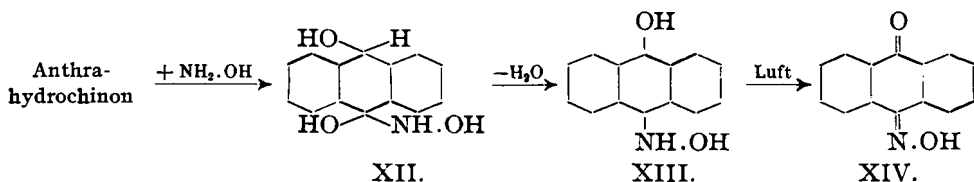
¹⁰⁾ Hantzsch, B. 23, 2772 [1890]; Smith, B. 24, 4048, 4050, 4052 [1891].

¹¹⁾ Scholl, B. 60, 1245 [1927], 61, 973ff. [1928].

¹²⁾ s. eine folgende Mitteilung.

¹³⁾ B. 60, 1245 [1927].

Anthrahydrochinon in alkalischer Lösung, wie bisher wohl allgemein angenommen, nicht oximierbar wäre. In alkoholisch-sodaalkalischer Flüssigkeit gibt Anthrachinon allerdings, wie wir festgestellt haben, nur minimale Mengen ($2\frac{1}{2}\%$) Anthrachinon-monoxim. Aus seiner alkalischen Hydro-sulfit-Küpe, also aus Anthrahydrochinon und freiem Hydroxylamin, haben wir aber zu unserer Überraschung leicht Anthrachinon-monoxim in guter Ausbeute erhalten können. Die Reaktion verläuft, sofern man nicht in der alkalischen Küpe eine kleine Menge von mit Anthrahydrochinon im Gleichgewicht stehendem und mit Hydroxylamin rasch reagierendem Oxantron annehmen will, offenbar nach dem Schema¹⁴⁾:



und ist in der additionellen ersten Phase in Parallele zu stellen mit der Addition von Hydroxylamin an die Doppelbindung gewisser Olefin-Ketone und Olefin-Carbonsäuren¹⁵⁾. Die Chinon-oxim-Formel III ist also mit der Oximierbarkeit der 1-Aroyl-anthrachinone und ihrer Küpen in alkalischer Lösung nicht nur ebensogut, sondern besser vereinbar als mit der Ketoxim-Formel I.

Mit der alkalischen Reduktion der Oxime zu den früher¹⁶⁾ beschriebenen, stickstoff-haltigen, freien organischen Radikalen mit einem in *peri*-Stellung angegliederten Pyrrolin-Ring sind Chinon-oxim-Formel III und Ketoxim-Formel I gleich gut vereinbar.

Reaktionen, die sich in Gegenwart von Säuren, zumal bei höherer Temperatur abspielen, lassen eine Entscheidung zwischen Ketoxim- und Chinon-oxim-Formel nicht erwarten, da mit der Möglichkeit von Umoximierungen gerechnet werden muß, wie sie bei Polyketon-monoximen bisweilen zu beobachten sind¹⁷⁾. Entweder kann dabei Umoximierung eintreten durch vorübergehende Bildung von Hydroxylamin-Salz und 1-Aroyl-anthrachinon. In der Tat erhielten wir ja einerseits aus dem Oxim des 1-*m*-Xyloyl-anthrachinons bei längerem Kochen mit Salzsäure Hydroxylamin⁸⁾, andererseits aus dem Oxim des 1-Benzoyl-anthrachinons mit konz. Salzsäure bei 175° 1-Benzoyl-anthrachinon (wenig, neben viel Anthrachinon-1-carbonsäure und Anilin und wenig Benzoylen-morphanthridon)¹⁸⁾. Eine Umoximierung dieser Art ist allerdings in unserem Falle unwahrscheinlich, da wir aus (amorph gemachtem) 1-Benzoyl-anthrachinon und salz-

¹⁴⁾ Die Entstehung von Benzochinon-dioxim aus Hydrochinon und Hydroxylamin in saurer Lösung (Nietzki, Kehrman, B. **20**, 613 [1887]) verläuft wahrscheinlich über das Chinon, ist also primär eine Oxydation, und hat ebenso wie die Überführung von Anthrahydrochinon („Oxantronol“) durch salzsaures Hydroxylamin bei Gegenwart von Salzsäure in Anthrachinon bzw. Anthrachinon-monoxim (E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **29**, 497 [1884]) mit unserer Reaktion nichts zu tun.

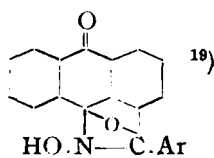
¹⁵⁾ Harries, B. **32**, 1317ff. [1899]; Posner, B. **39**, 3705 [1906].

¹⁶⁾ B. **60**, 1236, 1685 [1927], **61**, 968 [1928].

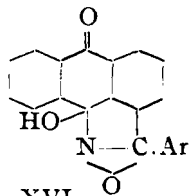
¹⁷⁾ s. Kohler, Addinall, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1590 [1930]; C. **1930**, I 3553.

¹⁸⁾ B. **64**, 316 [1931].

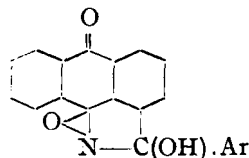
saurem Hydroxylamin mit konz. Salzsäure bei 180° keine Anthrachinon-1-carbonsäure erhalten konnten, das Keton vielmehr zum größten Teil zurückgewonnen wurde. Oder es kann Umoximierung eintreten über, den Oximen isomere, labile Zwischenglieder hinweg, z. B. solche der Formeln XV, XVI, XVII. Ersetzt man in den Formeln XVI und XVII die hetero-



XV.



XVI.



XVII.

cyclischen Dreiringe durch die Gruppierung $>C:N(:O)-$, so hat man cyclische *N*-Oxim-äther in der heute benutzten Formulierung²⁰⁾. Auch die Bildung von hydroxylierten Oxazinen²¹⁾ als Übergangs-Stufen zwischen Chinon-oximen und Ketoximen (lactol-artige Cyclisierung wie bei δ -Oxycarbonylverbindungen) liegt im Bereiche der Möglichkeit.

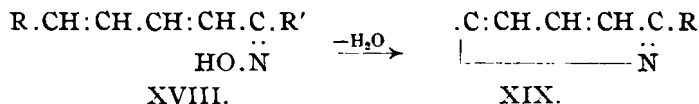
Nach vorstehendem können die mit Salzsäure erhaltenen Produkte Beckmannscher Umlagerung — Anthrachinon-1-carbonsäure-arylamid, Anthrachinon-1-carbonsäure und Arylamin — nicht mehr als beweiskräftige Argumente für die Ketoxim-Formel I bewertet werden. Von um so größerer Bedeutung für das Konstitutions-Problem der Oxime wird somit die Frage nach dem inneren Reaktionsverlauf bei der Entstehung des Benzoylen-morphanthridons (IV). Dieses kann aus dem Oxim, wie aus der Zusammenstellung eingangs ersichtlich, durch Erhitzen mit Säuren bzw. Säure-Gemischen, am besten durch siedendes Nitro-benzol mit geringen Mengen Chlorwasserstoff, aber auch durch siedendes reines Nitro-benzol oder Erhitzen mit Benzol auf 200° erhalten werden. Auch hier kann allerdings eine Umlagerung erfolgt sein, mit reinem Nitro-benzol und Benzol über die erwähnten, den Oximen isomeren, labilen Zwischenstufen, bei Gegenwart von Säuren außerdem durch Zwischenbildung von Hydroxylamin-Salz. Aber die recht glatt verlaufende Reaktion und der Umstand, daß wir solche Zwischenstufen niemals haben beobachten können, rückt doch die Annahme in den Vordergrund, daß es sich um eine einfache Wasser-

¹⁹⁾ Cyclische *N*-disubstituierte Hydroxylamine der Pyrrol-Reihe sind z. B. in den *N*-Oxy-pyrrolen von Knorr, A. **236**, 301 [1886], aus Diacetbernsteinsäure-ester und Hydroxylamin und den *N*-Oxy-indolen von Reissert, B. **29**, 639 [1896], und Emil Fischer, B. **28**, 585 [1895], (siehe Angeli, Angelico, Atti R. Accad. Lincei (Roma) [5] **15**, II 761; C. **1907**, I 732) bekannt. Siehe auch Kohler, Addinall, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1590 [1930]; C. **1930**, I 3554. Cyclische *N*-disubstituierte Hydroxylamine sind wohl auch als Additions-Zwischenprodukte bei der Synthese von Pyridin-Derivaten nach Knoevenagel, B. **26**, 440, 443 [1893], A. **281**, 36 [1894] und Johannes Wislicenus, Carpenter u. Neumann, A. **302**, 233, 240 [1898] aus 1,5-Diketonen und Hydroxylamin anzunehmen und werden wie alle *N*-mono- und *N*-disubstituierten Hydroxylamine (z. B. *N*-Diphenyl-hydroxylamin von Wieland u. Roseau, B. **45**, 494 [1912]) durch große Reaktionsfähigkeit des Hydroxyls ausgezeichnet sein.

²⁰⁾ v. Auwers, Ottens, B. **57**, 451 [1924].

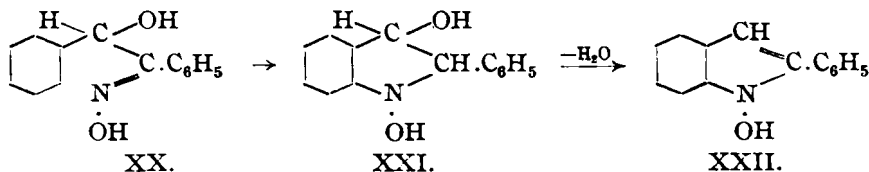
²¹⁾ Über Oxo-oxazino-anthron s. Ullmann, van der Schalk, B. **44**, 128 [1911]; A. **388**, 211 [1912].

Abspaltung aus den Chinon-oximen der Formel III handle. Solche Ring-schlüsse aus Oximen sind nicht unbekannt. *o*-Phenyl-benzaldoxim gibt mit Chlorzink bei 280–300° Phenanthridin²²⁾. Allerdings erscheint dabei die Zwischenbildung von Säure-amid durch Beckmannsche Umlagerung oder von Nitril nicht ausgeschlossen²³⁾. Aber Diolefin-ketoxime der Formel XVIII geben bei der trocknen Destillation Pyridine der Formel XIX²⁴⁾:



Cinnamyliden-acetoxim (R = C₆H₅, R' = CH₃) z. B. gibt 2-Methyl-6-phenyl-pyridin. Beckmannsche Umlagerung als Zwischenreaktion ist also hier ausgeschlossen²⁵⁾.

Die immerhin etwas ungewöhnliche Annahme, daß bei der Entstehung des Benzoylen-morphanthridons Oxim-Hydroxyl mit aromatisch gebundenem Wasserstoff in *ortho*-Stellung zu einem Keton-Carbonyl austrete, verliert durch eine auf verwandte Vorgänge gestützte Hilfsannahme ihre Bedenklichkeit: Nach E. Fischer und Hutz gibt α -Benzoin-oxim (XX) mit kalter konz. Schwefelsäure in glatter Reaktion *N*-Oxy-2-phenyl-indol (XXII)²⁶⁾. Wir können uns den inneren Verlauf dieser Reaktion nur durch Addition des mit der Carbinolgruppe verbundenen Benzolkerns mit seiner *ortho*-ständigen Methingruppe an die C:N-Doppelbindung unter Bildung des hypothetischen Additions-Zwischenproduktes XXI erklären. Einen ähnlichen Verlauf nehmen nach unserer Auffassung auch die erwähnten Pyridin-Synthesen von Scholtz und eben unsere Synthese der Benzoylen-morph-



²²⁾ Pictet u. Gosset, Arch. Sciences phys. nat. [4] 3, 37; C. 1897, I 413.

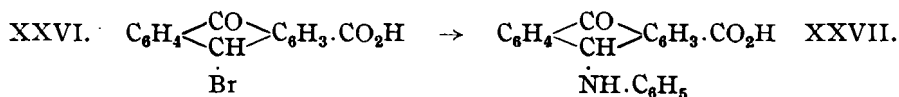
²³⁾ Fluorenon-oxim gibt nach Pictet u. Gosset (ebenda) mit Chlorzink durch Beckmannsche Umlagerung Phenanthridon.

²⁴⁾ M. Scholtz, B. 28, 1726 [1895], 29, 613 [1896], 32, 1935 [1899], 36, 845 [1903], 43, 1861 [1910].

²⁵⁾ Der Einwand, Benzoylen-morphanthridon sei dagegen ein Folgeprodukt primärer Beckmannscher Umlagerung, indem 1-Benzoyl-anthrachinon-oxim-(9) (III) erst in 5-Benzoyl-10-oxy-morphanthridon-(9) umgelagert und dieses dann unter Wasser-Austritt zu Benzoylen-morphanthridon kondensiert werde, ist unhaltbar, da solche Kondensationen substituierter Benzoyl-benzoesäure-amide zumal unter den von uns gewählten Reaktions-Bedingungen nicht zu verwirklichen sind. Der Einwand würde übrigens durch Untersuchung der Produkte der Kalischmelze der methylierten Benzoylen-morphanthridone leicht widerlegt werden können.

²⁶⁾ B. 28, 585 [1895]; Angeli, Angelico, Atti R. Accad. Lincei (Roma) [5] 15, II 761; C. 1907, I 732.

1-carbonsäure³⁰⁾ über 9-Brom-anthron-(10)-1-carbonsäure³⁰⁾ (XXVI) und 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure³⁰⁾ (XXVII):



bereiteten und der Einwirkung von siedendem nitro-benzolischem Chlorwasserstoff aussetzten. Benzoylen-morphanthridon konnte dabei nicht erhalten werden. Statt seiner entstand ein Gemisch von wenig Anthrachinon-1-carbonsäure mit viel Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid.

Ist somit die Hypothese in ihrem zweiten Teile unzutreffend, so ist nun allerdings die Frage aufzuwerfen, ob sie nicht in ihrem ersten Teile, nämlich der Umlagerung des 1-Aroyl-anthrachinon-oxime-(9) (III) in Anthrachinon-anil-(9)-1-carbonsäure (XXIV), oder etwa in ein Zwischenprodukt der Formel XXV, für gewisse Reaktions-Bedingungen den Tatsachen entspricht. Die Frage ist zu bejahen, weil dadurch alle Schwierigkeiten beseitigt werden, die der Erklärung einiger Beobachtungen — Umlagerung der Oxime in Anthrachinon-1-carbonsäure-arylamid bzw. Spaltung in Anthrachinon-1-carbonsäure und Arylamin mit Salzsäure bei hoher Temperatur — noch entgegenstehen.

Es ergibt sich nunmehr folgendes Bild: 1) Bei der Oximierung der 1-Aroyl-anthrachinone entstehen, vielleicht neben kleinen Mengen von leicht entfernbaren Isomeren, 1-Aroyl-anthrachinon-oxime-(9) (III). 2) Die Anhydrierung der Oxime zu den Benzoylen-morphanthridonen erfolgt durch Wasser-Abspaltung nach der Formulierung III → IV, wahrscheinlich über Additions-Zwischenprodukte der Formel XXIII. 3) Die Bildung von Anthrachinon-1-carbonsäure-arylid oder Anthrachinon-1-carbonsäure und Arylamin mit wäßriger oder alkohol. Salzsäure bei höheren Temperaturen ist die Folge einer Umlagerung der Oxime in Anthrachinon-9-anil-1-carbonsäure im Sinne der Formulierung III → XXIV (oder XXV) → II. Diese Reaktion tritt hier an Stelle der normalen Beckmannschen Umlagerung der Chinon-oxime.

Da *ortho*-alkylierte Benzophenone durch konz. Salzsäure bei hoher Temperatur langsam hydrolytisch gespalten³¹⁾, andererseits die 1-Aroyl-anthrachinon-oxime unter denselben Bedingungen zum Teil entoximiert werden, kann die Anthrachinon-1-carbonsäure zum kleinen Teile auch

³⁰⁾ Das für diese Versuche verwendete Ausgangsmaterial ist in der Tat, wie die Entdecker, Graebe u. Juillard (A. 242, 255 [1887]), annehmen, Anthranol-(10)-1-carbonsäure und nicht, wie de Barry Barnett, Cook u. Grainger (B. 57, 1775 [1924]) annehmen, Anthron-(10)-1-carbonsäure, denn die Säure ist fest und in Lösung orange-farben und gibt sofort lebhaft fluoreszierende Lösungen. Auch ist die entsprechende 1.4-Dicarbonsäure zweifellos ein Anthranol-Derivat, da sie schon in festem Zustande autoxydabel ist (Scholl, Böttger, B. 63, 2445 [1930]). Das Monobrom-Derivat und daraus bereitete Anilino-Derivat sind dagegen, entsprechend den theoretischen Betrachtungen von K. H. Meyer (A. 379, 51 [1911]) und K. H. Meyer, Sander (A. 396, 135 [1913]), 9-Brom-anthron-(10)- bzw. 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure.

³¹⁾ Weiler, B. 32, 1908 [1899].

solchen Reaktionen ihre Entstehung verdanken. Das dürfte insbesondere zutreffen für das später zu beschreibende Chinon-oxim aus Mesityl- α -anthrachinonyl-keton.

Beschreibung der Versuche.

Ätzkali-Schmelze des Benzoylen-morphanthridons (IV).

Nach zahlreichen Schmelzversuchen und Reaktionen wurde folgendes Verfahren eingeschlagen, das indessen nicht als das zweckmäßigste hingestellt werden soll. Wir teigten 10 g Benzoylen-morphanthridon mit 10 ccm konz. Kalilauge an und trugen den Teig in eine Schmelze von 100 g Ätzkali mit 10 g Wasser von 170° ein, erhitzen 1/2 Stde. auf 210°, wo sich die Substanz zu einem weichen Klumpen zusammenballt (auch bei Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat), dann innerhalb einer weiteren 1/2 Stde. auf 230°. Die Schmelze, die einen Teil der Reaktionsprodukte in der luftempfindlichen Anthrahydrochinon-Stufe enthält, wurde in Wasser eingetragen und mit diesem unter Luft-Durchleiten kurz gekocht. Die alkalische Lösung (A, kleinere Hälfte) und der Niederschlag (B, größere Hälfte) wurden gesondert verarbeitet.

A. Anthrachinon-anil-o-carbonsäure (V): Wir machten die auf 0° abgekühlte und mit Eisstücken versetzte alkalische Lösung mit eisgekühlter 5-proz. Schwefelsäure vorsichtig eben kongo-sauer, filtrierten und reinigten den Niederschlag durch Umkrystallisieren aus Benzol. Rote, zugespitzte Prismen, Schmp. und Misch-Schmp. mit der synthetisierten Säure (s. u.) nach vorherigem Sintern 222°.

4.218 mg Subst.: 11.875 mg CO₂, 1.573 mg H₂O.

C₂₁H₁₃O₃N (327.11). Ber. C 77.04, H 4.00. Gef. C 76.78, H 4.17.

Anthrachinon-anil-o-carbonsäure ist außerordentlich säureempfindlich und wird schon beim Ansäuern der heißen alkalischen Lösung zersetzt. Wir führten diese Zersetzung durch, indem wir die Lösung in siedender Natronlauge mit Salzsäure im Überschuß versetzten und zur Vollendung der Reaktion 1/2 Stde. weiterkochten. Der erst orangerote Niederschlag von Anthrachinon-anil-o-carbonsäure wird fast sofort weiß. Er ist nun alkali-unlöslich und erwies sich als nahezu reines Anthrachinon. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig identifiziert durch Analyse (gef. C 80.65, H 3.94), Schmp. und Misch-Schmp. und rote Hydrosulfit-Küpe. Das salzsaure, blau fluoreszierende Filtrat vom Anthrachinon wurde essigsauer gemacht, bis zur Krystallisation eingengt und die Krystalle zur Entfernung anorganischer Salze mit wenig Wasser gewaschen. Das Ungelöste erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. als Anthranilsäure. Die wäßrige Lösung wurde, wenn diazotiert und mit R-Salz versetzt, rot.

B. 1.2-Phthalyl-acridon (X) und Acridon: Der Niederschlag B (s. o.) enthält 1.2-Phthalyl-acridon und Acridon, beide in geringem Betrage löslich in siedender verd. Natronlauge, löslich auch in siedender konz. Salzsäure. Phthalyl-acridon ist mit Natriumhydrosulfit nicht nur in Natronlauge, sondern schon in soda-alkalischer Lösung verküppbar. Die Aufarbeitung kann auf verschiedene Weise erfolgen. Wir verfahren schließlich folgendermaßen: Wir kochten den Niederschlag B mit sehr viel (etwa 2 l) verd. Natronlauge aus und filtrierten heiß (Filtrat C, Rückstand D). Das Filtrat C ist blauviolett mit starker Fluoreszenz und scheidet beim Erkalten

einen Niederschlag aus, der durch Ansäuern mit Salzsäure vermehrt wird (insgesamt 2.1 g). Er bestand, wie Krystallisationsversuche zeigten, aus wenig schwerlöslichem rotem Anteil (Phthalyl-acridon, s. u.) und viel leichtlöslichem gelbem Anteil (Acridon) und wurde auf Acridon verarbeitet, indem ihm (in amorphem Zustande) das Phthalyl-acridon durch Ausküpen mit Natriumhydrosulfit in heißer verd. Sodalösung entzogen wurde. Das nicht verküpbare Acridon zeigte, durch Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure gereinigt, den Schmp. und Misch-Schmp. 349–350° (unkorr.). Literatur-Angabe: 354° (korr.).

4.039 mg Sbst.: 11.815 mg CO₂, 1.700 mg H₂O. — 3.336 mg Sbst.: 0.215 ccm N (20°, 740.6 mm).

C₁₃H₉ON (195.1). Ber. C 80.0, H 4.6, N 7.2. Gef. C 79.78, H 4.71, N 7.32.

Die Angabe von Graebe und Lagodzinski³²⁾, daß Acridon in wäßrigen Alkalien unlöslich sei, trifft nach Vorstehendem nicht zu. Es löst sich, zumal wenn amorph, in siedender verd. Natronlauge nicht unbeträchtlich mit blauer Fluorescenz und kommt beim Erkalten größtenteils wieder heraus.

Der in siedender Natronlauge ungelöst gebliebene Rückstand D (1–2 g) enthält die Hauptmenge des auch in siedender Natronlauge eben sehr schwer löslichen 1.2-Phthalyl-acridons³³⁾. Wir haben ihn nach dem Umkrystallisieren aus viel Eisessig durch Umküpen mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge gereinigt. Die rote Küpe gab, mit Luft behandelt, einen schwarzen Niederschlag von Phthalyl-acridon-Natrium, der langsam schon beim Auswaschen mit Wasser, mit Säuren sofort, in das freie, braunrote 1.2-Phthalyl-acridon überging. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt, bildete dieses ziegelrote, z. T. wimper-artig gebogene Nadeln und war bei 350° noch nicht geschmolzen.

3.863 mg Sbst.: 10.940 mg CO₂, 1.237 mg H₂O. — 3.531 mg Sbst.: 0.141 ccm N (20°, 740.6 mm).

C₂₁H₁₁O₃N (325.11). Ber. C 77.5, H 3.41, N 4.3. Gef. C 77.24, H 3.58, N 4.5.

Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem von Ullmann und Sone³⁴⁾ aus 2-Anilino-anthrachinon-*o*-carbonsäure in orangeroten bzw. ziegelroten Nadeln erhaltenen 1.2-Phthalyl-acridon („Anthrachinon-1.2-acridon“). Die dortige Beschreibung ist dahin zu ergänzen, daß 1.2-Phthalyl-acridon, wenn amorph, beim Übergießen mit Natronlauge ein schwarzes, mit Wasser leicht zerfallendes Na-Salz gibt, das in siedender Natronlauge mit violetter Farbe sehr schwer löslich ist. Das ist der Grund, warum die aus der roten Küpe erhaltenen Ausfärbungen auf Baumwolle, wie schon Ullmann und Sone angeben, an der Luft zunächst blau (Natriumsalz), dann erst orangegelb werden. In heißer konz. Salzsäure löst sich die Verbindung gelb.

Wir haben unsere Verbindung mit 1.2-Phthalyl-acridon weiterhin durch Umwandlung in das von Ullmann und Sone (a. a. O.) beschriebene „Anthrachinon-1.2-acridon-azin“ identifiziert.

³²⁾ B. 25, 1735 [1892].

³³⁾ Unter Umständen enthält Rückstand D, besonders bei kürzerer Ausführung der Kalischmelze, einen geringen Anteil an unverändertem Benzoylen-morphanthridon. Bei obiger Arbeitsweise wird es durch das Umküpen vom 1.2-Phthalyl-acridon abgetrennt, da Benzoylen-morphanthridon sich nur in amorphem, nicht aber in krystallisiertem Zustande verküpen läßt.

³⁴⁾ A. 380, 337. 340 [1911].

Kalischmelze des 1.2-Phthalyl-acridons: 2.5 g des nach Ullmann und Sone³⁴⁾ bereiteten 1.2-Phthalyl-acridons („Anthrachinon-1.2-acridon“) wurden, wie oben für Benzoylen-morphanthridon angegeben, mit Ätzkali verschmolzen. Die anfangs braune Schmelze wird schwarzgrün, Klumpenbildung tritt hier nicht ein. Beim Eintragen des Schmelzkuchens in Wasser entsteht ein Niederschlag (N) und eine grünblau fluoreszierende Lösung (L).

Der Niederschlag N (0.9 g) bestand zum größten Teil aus unverändertem Phthalyl-acridon. Er gab an siedende, mäßig konz. Salzsäure sehr geringe Mengen eines braunen Produktes ab, uneinheitlich, zum größeren Teile mit Natriumcarbonat, zum anderen Teile mit Natronlauge fluoreszierende Lösungen gebend. Der Schmp. lag bei etwa 290°. Acridon (Schmp. 350°) konnte nicht darin nachgewiesen werden.

Aus Lösung L erhält man beim Ansäuern eine hellgelbe Fällung. Auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, gab sie an siedende halbkonzentrierte Salzsäure sehr geringe Mengen einer in Natriumcarbonat leicht löslichen Säure ab, wahrscheinlich identisch mit dem dem Niederschlag N (s. o.) durch mäßig konzentrierte Salzsäure entzogenen Produkte vom Schmp. etwa 290°, und enthielt kein Acridon. Der mikro-krySTALLIN gewordene, in Salzsäure unlösliche Teil (0.8 g) war in heißem verd. Natriumcarbonat leicht hellgelb löslich (also auch frei von Acridon) mit schwach grünblauer Fluoreszenz, die durch Natronlauge erheblich verstärkt wurde. Er wurde aus siedendem Nitro-benzol, worin er sehr schwer (etwa 1:2000) löslich ist, in farblosen, schmalen Balken erhalten, für die Analyse noch aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure in der Hitze krystallinisch gefällt. Die Verbindung ist bei 360° noch nicht geschmolzen.

4.160 mg Sbst.: 10.700 mg CO₂, 1.460 mg H₂O. — 4.574 mg Sbst.: 11.750 mg CO₂, 1.685 mg H₂O.

C₂₁H₁₃O₅N (359.1). Ber. C 70.2, H 3.65. C₂₁H₁₃O₅N (361.1). Ber. C 69.8, H 4.19.
Gef. C 70.15, 70.06, H 3.93, 4.14.

Nach den Analysen-Werten könnte eine Oxy-acridon-phthalylsäure oder Benzoyl-oxy-acridon-carbonsäure, C₂₁H₁₃O₅N, oder eine Anilino-benzophenondicarbonsäure, C₂₁H₁₅O₅N, vorliegen. Die Fluoreszenz der soda-alkalischen Lösung und ihre Verstärkung durch Natronlauge würde mit der ersten Annahme im Einklange stehen. Die Farblosigkeit der Verbindung ist mit beiden Annahmen schwer vereinbar. Die Frage ist für unser Problem ohne Bedeutung.

Synthese der Anthrachinon-anil-o-carbonsäure (V).

Man gießt siedende Lösungen von 6 g meso-Dibrom-anthron in 50 ccm Toluol und von 8 g Anthranilsäure in 150 ccm Toluol zusammen. Die Flüssigkeit wird sofort rot und scheidet das Bromid der Anthranilsäure aus. Nach 1-stdg. Kochen wird filtriert. Aus dem Filtrate krystallisiert beim Erkalten in guter Ausbeute die Anthrachinon-anil-o-carbonsäure in roten Prismen. Aus Benzol umkrystallisiert, beginnt sie bei 200° zu sintern und schmilzt bei 222°.

4.159 mg Sbst.: 11.760 mg CO₂, 1.522 mg H₂O.

C₂₁H₁₃O₃N (327.11). Ber. C 77.04, H 4.00. Gef. C 77.12, H 4.09.

Versuche zur Rückbildung von Benzoylen-morphanthridon aus Anthrachinon-anil-*o*-carbonsäure (V → IV).

Anthrachinon-anil-*o*-carbonsäure bleibt, mit konz. Schwefelsäure 1 Stde. auf 80—90° erhitzt, in der Hauptsache unverändert; bei etwa 130—140° tritt allmählich Aufhellung der braunroten Lösung und Spaltung in Anthrachinon und Anthranilsäure ein.

Verwandelt man Anthrachinon-anil-*o*-carbonsäure durch Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid in Benzol in das Säure-chlorid, behandelt die Flüssigkeit dann unter Erwärmen mit Aluminiumchlorid (Bedingungen von Ullmann und Sone³⁴) für die Umwandlung von 2-Anilino-anthrachinon-*o*-carbonsäure in „Anthrachinon-1.2-acridon“ und arbeitet in üblicher Weise auf, so erhält man Anthrachinon und (durch Ausäthern des alkalisch gemachten Filtrates) *o*-Amino-benzophenon. Die Gruppe —CO.Cl hat also, wie zu erwarten, mit dem zum Lösen benutzten Benzol und nicht mit dem Seitenring des Anthrachinons reagiert.

Synthese von 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure (XXVII) und Anthrachinon-(9)-anil-1-carbonsäure (XXIV).

Anthranol-(10)-1-carbonsäure: Diese zuerst von Graebe und Juillard³⁰) dargestellte und als Anthranol-Derivat aufgefaßte, später von de Barry Barnett, Cook und Grainger³⁰) leicht zugänglich gemachte Verbindung muß den *meso*-Sauerstoff in Stellung 10 haben, weil sie von Graebe und Juillard u. a. aus Diphenyl-methan-*o, o'*-dicarbonsäure erhalten und von de Barry Barnett durch Essigsäure-anhydrid nicht lactonisiert werden konnte. Sie ist außerdem, wie Graebe richtig annahm, eine Anthranol-carbonsäure und keine Anthron-carbonsäure; denn 1. ist die Säure sowohl in kristallisierter Form als auch in Lösung orangefarben, und 2. entsteht beim Übergießen der Säure mit Chloroform sofort eine lebhaft hellblau, mit Eisessig eine grüngelb fluorescierende Lösung. Schon in ammoniakalischer Lösung wird die Säure durch Luft-Einschütteln rasch oxydiert und entfärbt. Die entsprechende Anthranol-1.4-dicarbonsäure oxydiert sich selbst in festem Zustande an der Luft so rasch, daß schon während des Wägens dauernde Gewichtszunahme beobachtet werden kann³⁰).

Die Anthranol-1-carbonsäure ist bisher nur mangelhaft beschrieben worden. Graebe und Juillard teilen eine schlecht stimmende Analyse mit. Wir haben sie nach den Angaben von de Barry Barnett, Cook und Grainger bereitet, gereinigt und analysiert. Der Schmelzpunkt ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig; wir fanden ihn bei 248°. (Literatur-Angabe: 252°).

0.1500 g Subst.: 0.4150 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃ (238). Ber. C 75.5, H 4.2. Gef. C 75.5, H 4.3.

Die Säure ist im Gegensatz zu den Angaben von Graebe und Juillard in reinem Zustande schwer löslich in Alkohol und Äther.

9-Brom-anthron-(10)-1-carbonsäure (XXVI): Anthranol-(10)-1-carbonsäure reagiert, verglichen mit Anthranol selbst, schwer mit Brom. Das α -ständige Carboxyl wirkt dem ungesättigten Zustande der *meso*-Kohlenstoffatome entgegen. Ähnlich scheint es bei der Anthracen-1-carbonsäure zu liegen. Wenigstens hat de Barry Barnett diese Säure nicht zu *meso*-Dibrom-anthracen-carbonsäure bromieren können³⁵).

³⁵) B. 57, 1777 [1924].

Nach ergebnislosen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln haben wir die Bromierung der Anthranol-(10)-1-carbonsäure in Chlor-benzol ausgeführt. Erhitzt man die feingepulverte Säure mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Chlor-benzol auf 100° und versetzt mit Brom, so tritt rasch vollkommene Lösung ein, ohne daß zunächst Bromwasserstoff entwickelt wird. Dieser wird erst bei höherer Temperatur frei. Es entsteht also erwartungsgemäß zunächst ein Additionsprodukt.

Wir arbeiteten nach folgender Vorschrift: Man bringt 5 g Anthranol-(10)-1-carbonsäure in 200 ccm siedendem trockenem Chlor-benzol, vorsichtshalber unter Kohlendioxyd, zum größten Teil in Lösung, versetzt die etwas abgekühlte Flüssigkeit mit 10 g (ber. 3.36 g) trockenem Brom in wenig Chlor-benzol, kocht am Rückflußkühler bis zur Beendigung der starken Bromwasserstoff-Entwicklung (nicht länger als 5—10 Min.) und destilliert am absteigenden Kühler das überschüssige Brom zum größten Teil rasch ab. Bei längerem Kochen erhält man ganz unreine Substanzen. Beim Erkalten krystallisiert die 9-Brom-anthron-(10)-1-carbonsäure in farblosen, rhombischen Blättern in einer Ausbeute von 5 g. Spuren von nicht bromiertem Ausgangsmaterial, kenntlich an der hellblauen Fluorescenz der chloroformischen Lösung, lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chlor-benzol (1 g wird von 8.5 ccm bei Siedetemperatur gelöst; nur kurz sieden lassen!) oder aus Chloroform (1 g in 250 ccm) entfernen. Die Verbindung zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 225° unter lebhafter Gasentwicklung und wird schwarz.

0.2380 g Sbst.: 0.1415 g AgBr.

$C_{15}H_9O_3Br$. Ber. Br 25.2. Gef. Br 25.3.

Die Säure gibt mit Natronlauge eine dunkelrotbraune Lösung. Einleiten von Luft, Ansäuern und Umkrystallisieren des Niederschlages aus Eisessig gibt reine Anthrachinon-1-carbonsäure.

9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure (XXVII): Man schüttelt 6 g sehr fein gepulverte, aus Chlor-benzol umkrystallisierte Brom-anthron-carbonsäure mit 150 ccm Benzol, das 6 ccm Anilin enthält, über Nacht und kocht dann 5 Min. am Rückflußkühler. Den hellgelben Niederschlag wäscht man nach dem Abfiltrieren und Trocknen zur Entfernung des bromwasserstoffsäuren Anilins mit Wasser und trocknet im Vakuum. Ausbeute 5.5 g. Für die Analyse wurde rasch aus 500 Tln. siedendem Chloroform umkrystallisiert. Bei längerem Kochen tritt Rotfärbung ein (wahrscheinlich unter Bildung der Anthranol-Form). Die Säure bildet kleine, hellgelbe Balken und schmilzt bei mäßig schnellem Erhitzen sehr unscharf zwischen 160° und 163°. Die dabei auftretende Rotfärbung deutet wahrscheinlich auch hier auf eine teilweise Umwandlung in die Anthranol-Form hin.

3.891 mg Sbst.: 10.920 mg CO₂, 1.500 mg H₂O. — 4.146 mg Sbst.: 11.600 mg CO₂, 1.910 mg H₂O. — 4.702 mg Sbst.: 0.179 ccm N (23.0°, 751 mm).

$C_{21}H_{15}O_3N$ (329.1). Ber. C 76.6, H 4.6, N 4.3.

Gef. „ 76.5, 76.3, „ 4.3, 5.2, „ 4.3.

Die Säure löst sich in verd. Sodalösung gelb, in Natronlauge orangerot und wird durch siedende verd. Salzsäure zum Unterschiede zu der unten beschriebenen Anthrachinon-anil-carbonsäure, wenigstens bei kürzerem Erhitzen, nicht zersetzt. In konz. Salzsäure löst sich die Anilino-Verbindung schon in der Kälte farblos, in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. Bei

längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen verfärbt sich diese Lösung nach grünblau. Beim Gießen in Wasser entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, der sich in Natronlauge grüngelb löst und nicht verküppbar ist. Siedendes chlorwasserstoff-haltiges Nitro-benzol, wie es für die Umwandlung von Oxim in Benzoylen-morphanthridon verwendet wurde (s. o.), gibt eine rote Lösung, die beim Erkalten mikroskopische, schwarze Nadeln ausscheidet, aber kein Benzoylen-morphanthridon.

Anthrachinon-9-anil-1-carbonsäure (XXIV).

Diese Verbindung wird durch Säuren schon bei Zimmer-Temperatur in Anthrachinon-1-carbonsäure und Anilin gespalten. Dem ist bei ihrer Darstellung Rechnung zu tragen. 0.6 g der 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure (XXVII) werden in 20 ccm 50-proz. Alkohol, der 0.5 g KOH enthält, gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 1.3 g Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser. Die dunkelrote Lösung hellt sich bedeutend auf und läßt gelbes Blutlaugensalz auskrystallisieren. Nach dem Filtrieren wird in einer Kältemischung stark abgekühlt, mit ebenfalls gekühlter, 10-proz. Essigsäure neutralisiert und noch mit 8 ccm 5-proz., gekühlter Essigsäure versetzt. Man filtriert von dem orangefarbenen Niederschlag sofort ab, wäscht 1-mal mit Eiswasser und trocknet rasch auf Ton (mit dem Spatel öfter auf frische Stellen streichen!). Sobald die Masse krümelig geworden ist (nach 10—15 Min.), wird mit 30 ccm warmen Benzols versetzt, von der ungelöst gebliebenen, durch Hydrolyse entstandenen Anthrachinon-1-carbonsäure abfiltriert, stark eingengt und gegebenenfalls nochmals filtriert. Nach Zugabe von Petroläther krystallisiert die Säure in roten, rhombischen Blättchen, die bei 171—172° zu einer zähen, dunklen Masse schmelzen.

Die Substanz ist gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich, so daß bei weiteren Krystallisationen aus Benzol ohne besondere Vorsichtsmaßregeln schon die geringen Mengen Luft-Feuchtigkeit genügen, um sie allmählich zu spalten und Anthrachinon-1-carbonsäure beizumengen.

Zur Analyse diente das 1-mal aus Benzol krystallisierte Produkt. 4.886 mg Subst.: 13.773 mg CO₂, 1.700 mg H₂O. — 4.985 mg Subst.: 0.192 ccm N (20°, 740.5 mm).

C₂₁H₁₃O₃N (327.1). Ber. C 77.0, H 4.0, N 4.3. Gef. C 76.9, H 3.9, N 4.37.

Daß die krystallisierte Verbindung rot und in kalter verd. Soda-Lösung leicht löslich ist, entspricht der Formel XXIV. Gießt man Natriumhydro-sulfit zu dieser gelbrotten Lösung, so entsteht die lebhafter gefärbte, orange-rote Lösung der 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure (s. o.). In verd. Salzsäure ist die Verbindung beim Erwärmen leicht löslich; die Lösung scheidet aber rasch Krystalle von Anthrachinon-1-carbonsäure aus. Das mit-entstandene Anilin wurde mit Chlorkalk-Lösung nachgewiesen. Beim Übergießen mit konz. Salzsäure bildet sich augenblicklich ein weißes Chlorid, das beim Erwärmen mit schwach grüngelber Farbe in Lösung geht und ebenfalls der Hydrolyse anheimfällt.

Die Versuche, die Anthrachinon-anil-carbonsäure zum Benzoylen-morphanthridon (IV) zu kondensieren, waren erfolglos. Kalte konz. Schwefelsäure bildet rasch ein beim Eingießen in Wasser sich ausscheidendes Gemisch von viel Anthrachinon-1-carbonsäure (soda-löslich) mit wenig Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid³⁶⁾; 1/4-stdg. Kochen mit chlorwasserstoff-haltigem Nitro-benzol, wie es für die Umwandlung von Oxim in Ben-

³⁶⁾ B. 64, 76 [1931].

zoylen-morphanthridon verwendet wurde, erzeugt ein beim Erkalten auskrystallisierendes Gemisch von wenig Anthrachinon-1-carbonsäure mit viel Anthrachinon-carbonsäure-anilid.

Anthrachinon-monoxim (XIV) aus Anthrahydrochinon in Natronlauge und Hydroxylamin.

Durch 16-stdg. Kochen von Anthrachinon mit Hydroxylamin in alkoholisch-sodaalkalischer Flüssigkeit³⁷⁾ erhält man nur etwa 2.5% Anthrachinon-monoxim, während 90% des Anthrachinons in reiner Form zurückgewonnen werden. Anders bei Verwendung der alkalischen Hydrosulfit-Küpe des Anthrachinons: Durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen einer aus Anthrachinon mit Natriumhydrosulfit und Kalilauge bereiteten, dann mit salzsaurem Hydroxylamin versetzten, wäßrig-alkoholischen³⁸⁾, alkalischen Lösung von Anthrahydrochinon unter Stickstoff, Auskochen des durch Eingießen in Wasser und Durchleiten von Luft erhaltenen Niederschlages mit Natronlauge und Ansäuern des rotbraunen alkalischen Filtrats erhält man einen fast weißen Niederschlag, der, aus 75-proz. Alkohol umkrystallisiert, fast farblose, verfilzte Nadeln bildet und durch Schmp. und Misch-Schmp. (224⁰) mit Anthrachinon-monoxim identifiziert wurde. Auch aus der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge konnte noch etwas Oxim gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug etwa 50% d. Th., kann aber durch längeres Kochen zweifellos erhöht werden. Es dürfte dies zurzeit der bequemste Weg zum Anthrachinon-monoxim sein.

1-Benzoyl-anthrachinon-oxim-(9) (III) aus der Küpe des 1-Benzoyl-anthrachinons mit Hydroxylamin: Behandelt man die rote alkalische Hydrosulfit-Küpe des 1-Benzoyl-anthrachinons mit Hydroxylamin, so wird sie über grün rasch dunkelblau und enthält in der Hauptsache das früher beschriebene *Py*-Phenyl-pyrrolino-anthranol-azyl³⁹⁾, das z. T. beim Verdünnen mit Wasser (der Rest mit wenig Oxim vermengt beim Ansäuern) in dunkelblauen Flocken ausfällt. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und durch Schmp. und sonstige Eigenschaften identifiziert. Reines Oxim läßt sich auf diesem Wege kaum gewinnen. Um die reduzierende Wirkung des Hydrosulfits auf das Primärprodukt möglichst einzuschränken, verküpten wir das 1-Benzoyl-anthrachinon (1.56 g) mit einer siedenden Lösung von Ätzkali (10 g) in Alkohol (50 ccm) ohne Hydrosulfit, verdünnten mit 150 g Wasser und ließen bei 20⁰ eine wäßrige Lösung (50 g) der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins (0.35 g) zufließen. Die rote Lösung verfärbt sich sofort nach grün und scheidet alsbald einen Niederschlag aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. war Hydroxylamin nicht mehr nachweisbar. Es wurde $\frac{1}{2}$ Stde. Luft durchgeleitet, dann filtriert. Der Niederschlag bestand aus 1-Benzoyl-anthrachinon (0.5 g) und wenig blauem Azyl. Das Filtrat enthielt neben Azyl, das durch Benzol ausgeschüttelt werden konnte, ein beim Ansäuern ausfallendes Produkt (0.57 g), das aus Alkohol in gelben (viel) und farblosen (wenig) Balken vom Schmp. 200–225⁰ krystallisierte. Die gelben Balken hatten den Schmp. 222–225⁰ und wurden mit 1-Benzoyl-anthrachinon-oxim-(9) identi-

³⁷⁾ vergl. Scholl, Semp, B. 60, 1245 [1927].

³⁸⁾ Der Alkohol dürfte wahrscheinlich unnötig sein.

³⁹⁾ Scholl, B. 61, 974 [1928].

fiziert⁴⁰⁾ (Schmp. bei sehr raschem Erhitzen: 230°). Die farblosen Balken, in Natronlauge anscheinend etwas schwerer löslich, schmolzen bei 218–220° und wurden nicht weiter untersucht.

Benzoylen-morphanthridin (VIII) (bearbeitet von Edmund Stix).

Man versetzt 1 Tl. Benzoylen-morphanthridon (IV) in 400 Tln. siedendem, wasser-freiem Alkohol mit 2-proz. Natrium-amalgam im Überschuß. Die ursprünglich gelbe Flüssigkeit wird, indem das Benzoylen-morphanthridon allmählich ganz in Lösung geht, über grün und braun hellrot. Nach 4-stdg. Sieden versetzt man mit Wasser, filtriert und krystallisiert den ausgewaschenen Rückstand wiederholt aus Alkohol, wobei die Anthrahydrochinon-Stufe in die Anthrachinon-Stufe übergeht. Gelbe, langgestreckte Blättchen (Ausbeute 50% d. Th.), Schmp. 218°.

3.857 mg Sbst.: 12.045 mg CO₂, 1.550 mg H₂O.

C₂₁H₁₃ON. Ber. C 85.39, H 4.44. Gef. 85.17, H 4.50.

Die Verbindung löst sich ohne Fluoreszenz in organischen Mitteln, leicht in Benzol, schwer selbst in siedendem Alkohol (1:200), dunkelgelb in konz. Salzsäure, rot in konz. Schwefelsäure. In amorphem Zustande gibt sie, mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge oder mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt, eine rote, luft-empfindliche Küpe, desgleichen bei 1/2-stdg. Kochen mit alkohol. Kali, ist also noch ein Anthrachinon-Derivat.

Die Mikro-elementaranalysen wurden in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. Max Boetius ausgeführt.

94. A. Hantzsch und E. Strasser: Über die Konstitution der normalen Diazotate.

(Eingegangen am 3. Januar 1931.)

Während A. Angeli noch in seiner vorletzten, in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit¹⁾ bestimmt erklärt hatte, daß auch er die allgemein anerkannte Formel der normalen Diazotate Ar.N:N.OMe für richtig halte und nur für die normalen Diazohydrate die Formel Ar.NO:NH bewiesen haben wollte, sollen nach Widerlegung dieser Auffassung²⁾ zufolge seiner zweiten, ebenfalls hier erschienenen Veröffentlichung³⁾ sogar die normalen Diazotate nicht mehr gemäß der obigen Formel struktur-identisch und stereo-isomer mit den Iso-diazotaten sein, sondern der Formel Ar.NO:NMe entsprechen und damit die seiner neuen (bereits als unhaltbar erwiesenen) Hydratformel analog konstituierten Stickstoffsalze sein.

Zunächst ist, was Angeli überhaupt nicht berücksichtigt hat, die Existenz derartiger Stickstoffsalze unvereinbar mit den allgemein anerkannten Affinitäts-Verhältnissen, daß die Alkalimetalle eine viel größere Tendenz haben, sich an den negativen Sauerstoff zu binden, als an den Stickstoff, und daß deshalb Alkalisalze, die ungesättigten, d. i. doppelt gebundenen Sauerstoff, also die Gruppe —CO.NK— enthalten, niemals nachgewiesen

⁴⁰⁾ Scholl, Stephani, Stix, 2. Mittel.

²⁾ A. Hantzsch, B. 63, 1270 [1930].

¹⁾ B. 62, 1924 [1929].

³⁾ B. 63, 1979 [1930].