

diskutiert werden wird, innerhalb 30 Min. von praktisch 0 bis auf 50%, in einer weiteren halben Stunde bis praktisch auf denjenigen des Triacetates empor (vergl. Fig. 1). Ähnliche Kurven wurden bei anderen Cellulose-Materialien erhalten, wobei natürlich die Geschwindigkeit von der Art des betreffenden Präparates beeinflusst wird.

Eine ausführliche Besprechung dieser kinetischen Untersuchungen wird an anderer Stelle erfolgen. Hier sei nur folgendes hervorgehoben: Bernoulli, Schenk und Hagenbuch<sup>10)</sup> haben auf Grund von Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Acetylierung der Cellulose mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid ohne Katalysator Schlüsse auf die Reaktions-Zugänglichkeit der einzelnen OH-Gruppen im Cellulose-Molekül gezogen und Versuche bei Gegenwart von Katalysatoren als Grundlage für solche Betrachtungen abgelehnt, weil hier „die Erscheinungen der Hydrolyse den reinen Acetylierungs-Vorgang so stark überlagern, daß es nicht möglich ist, über dessen Verlauf etwas auszusagen“. Verfasser halten diese Auffassung nicht für zutreffend. Es erscheint nicht gerechtfertigt anzunehmen, daß die glatte Acetylierung der Cellulose zu hochviscosen Acetaten, die in Gegenwart hochaktiver Katalysatoren, wie HClO<sub>4</sub>, schon bei kleinsten Säure-Konzentrationen und bei niedrigen Temperaturen gelingt, mehr durch Nebenreaktionen gestört ist, als die Acetylierung mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid allein, die hohe Temperaturen und lange Acetylierungs-Zeiten erfordert und nicht zu hochmolekularen, wertvollen Cellulose-acetaten geführt hat. Die Möglichkeit, aus dem zeitlichen Verlauf der Acetylierung Schlüsse strukturchemischer Art zu ziehen, wäre überhaupt nur dann gegeben, wenn außer dem eigentlichen Acetylierungsvorgang auch die durch den heterogenen Charakter der Reaktion bedingten Komplikationen, wie der Einfluß der Wachstums-Struktur der Fasern, Benetzungs-, Diffusions- und Quellungs-Vorgänge u. a. in Rechnung gesetzt werden könnten.

Für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse sprechen wir Hrn. Prof. Freundlich unsern herzlichsten Dank aus.

**290. Roland Scholl und Oskar Böttger: Über freie organische Radikale, 10. Mitteil.<sup>1)</sup>: Die „Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle“ als neuartige, stickstoff-haltige, einheitlich krystallisierte, freie Radikale mit einwertigem Sauerstoff und als Bildner von Molekülverbindungen mit Methan-Kohlenwasserstoffen.**

[Aus d. Institut f. Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

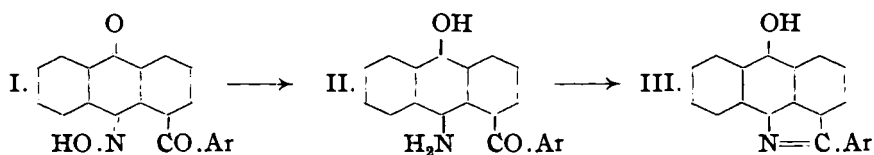
(Eingegangen am 5. Juni 1931.)

Aus den gelben Monoximen von Aryl- $\alpha$ -anthrachinonylketonen entstehen, wie in den Mitteilungen 5–7 berichtet worden ist<sup>2)</sup>, mit Zinkstaub und alkohol. Ammoniak violettblaue Verbindungen von guter Krystallisationsfähigkeit, die in organischen Mitteln tiefgefärbt, zum Teil lebhaft fluoreszierende, luft-beständige, aber licht-empfindliche Lösungen bilden und durch Molekulargewichts-Bestimmungen in schmelzendem Campher (176<sup>0</sup>) und gefrierendem Nitro-benzol (6<sup>0</sup>), sowie durch den Verbrauch einer

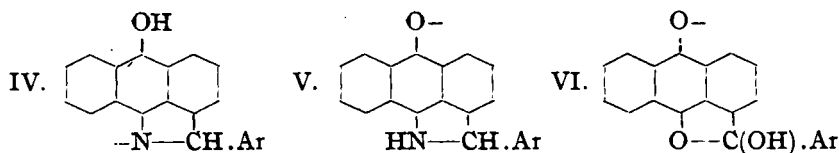
<sup>10)</sup> Helv. chim. Acta. **13**, 534 [1930].

<sup>1)</sup> 9. Mitteil.: B. **64**, 1170 [1931]. <sup>2)</sup> B. **60**, 1236, 1685 [1927], **61**, 968 [1928].

ungeraden Anzahl von 3 Äquiv. Sauerstoff bei der Titration mit Permanganat und Schwefelsäure unter Bildung von ausschließlich monomeren, nicht-radikalischen Oxydationsprodukten als einheitliche freie Radikale ohne die geringste Neigung zur Dimerisation erkannt worden sind. Die in der 5. Mitteil. auf S. 1237 gemachte Annahme über die Reduktionsstufen, die bei ihrer Entstehung durchlaufen werden, kann heute nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem sich gezeigt hat, daß die Ausgangs-Oxime keine  $\alpha$ -Anthrachinonyl-aryl-ketoxime, sondern 1-Aroyl-anthrachinon-oxime der Formel I sind<sup>3)</sup>. Sie ist zu ersetzen durch die Annahme, daß die erste Reduktionsstufe ein 1-Aroyl-9-amino-anthranol-(10) (II), die zweite ein *Py*-Aryl-1.9- (oder *peri*-) pyrrolenino-anthranol-10 (III) sei, und daß dieses durch Aufnahme



von 1 Atom Wasserstoff in das Radikal  $C_{15}H_9ON.Ar$  übergehe. Die früher abgeleitete Formel IV für die als Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyle bezeichneten freien Radikale würde somit auch aus dieser Betrachtungsweise hervorgehen können. Diese Formel ist vor der damals schon kurz erörterten tautomeren Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyl-Formel (V) bevorzugt worden, weil die Radikale, wenn amorph, schon in kaltem wäßrigen Ammoniak unter Entstehung echter Salze in Lösung gehen. Trotz dieser scheinbar eindeutigen Tatsache, auf die wir später zurückkommen werden, blieben gewisse Zweifel bestehen, ob unsere Radikale wirklich Azyle der Formel IV oder nicht vielmehr Oxyle der Formel V seien, von ähnlichem Bau wie die ihnen in den Eigenschaften sehr nahestehenden, früher als Aroyl-oxanthronyle betrachteten, nun als *Fur*-Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle der Formel VI erkannt<sup>4)</sup>, radikalischen Reduktionsprodukte der 1-Aroyl-anthrachinone. Diese Zweifel gehen zurück auf den Vergleich unserer Radikale mit den Wielandschen Radikalen mit 2-wertigem Stickstoff. Während die Wielandschen Radikale in Lösung wenig beständig sind, weil sie durch Verschiebung von Wasserstoff



disproportioniert werden<sup>5)</sup>, sind unsere Radikale in Lösung von großer Beständigkeit. Während die Wielandschen Azyle durch Anlagerung von Stickoxyd leicht Nitrosamine geben, sind unsere Radikale entgegen einer anfänglich gemachten, später als irrig erkannten Beobachtung<sup>6)</sup> unempfindlich

<sup>3)</sup> B. 64, 639 [1931].

<sup>4)</sup> B. 64, 1158 [1931].

<sup>5)</sup> Wieland, A. 381, 201 [1911]; Wieland, Jecher, A. 392, 156 [1912].

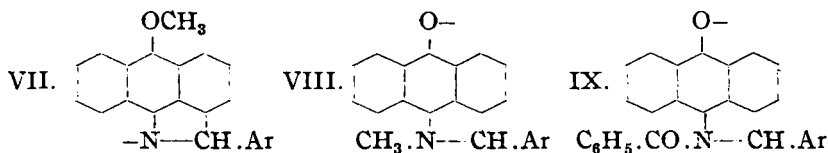
<sup>6)</sup> B. 60, 1238, 1248, 1683 [1927]. Die Beständigkeit des Diphenyl-trinitrophenyl-hydrazyls von St.Goldschmidt u. Renn (B. 55, 631 [1922]) ist eine vereinzelt dastehende Erscheinung.

gegen Stickoxyd. Weitere Untersuchungen haben uns denn auch den Beweis erbracht, daß unsere Radikale keine Azyle, sondern in der Tat Oxyle der Formel V, also *Py-Aryl-1.9-* (oder *peri*)-pyrrolino-anthroxyle sind.

Das durch Reduktion von 1-*m*-Xyloyl-anthrachinon-oxim erhältliche, in kaltem wäßrigen Ammoniak leicht lösliche und daher eben früher für *m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyl (IV) angesprochene Radikal gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge in Aceton ein gleichfalls radikalisches, schön krystallisierendes Methylderivat vom Schmp. 181°, das ungeachtet gewisser Verschiedenheiten vom nicht-methylierten Radikale — es verbraucht bei der Titration mit angesäuertem Permanganat nicht 3, sondern 5 Äquiv. Sauerstoff — als Azyl-*O*-methyläther (VII) formuliert worden ist, weil seine Absorptionskurven in Alkohol und Xylol mit denen des nicht-methylierten Radikales so gut wie identisch sind<sup>7)</sup>. Das methylierte Radikal ist natürlich unempfindlich gegenüber Natronlauge und Ammoniak (a. a. O., S. 970). Wenn es gelang, seine Konstitution etwa durch eine eindeutige Synthese einwandfrei zu bestimmen, dann ergab sich aus der erwähnten Identität der Absorptionskurven für die ganze Körperklasse ein unwiderleglicher Konstitutionsbeweis, wie ihn die Löslichkeit des nicht *N*-methylierten Radikals in kaltem wäßrigen Ammoniak natürlich nicht zu bieten vermag. Die dahinzielenden Versuche haben Folgendes ergeben:

Durch mehrstündiges Erhitzen von *m*-Xylyl- $\alpha$ -anthrachinonylketon (X, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2.4</sub>) mit alkohol. Methylamin und Chlorzink auf 120–125° läßt sich ein violettes Produkt erhalten, das aus 2 Radikalen zu etwa gleichen Anteilen besteht, die auf Grund der Fähigkeit des einen, mit Hexan und Heptan in Benzin leicht lösliche Verbindungen zu bilden, voneinander getrennt und in reiner Form herausgearbeitet werden können. Das eine, in Benzin schwer, in kaltem wäßrigen Ammoniak leicht lösliche Radikal hat sich als identisch erwiesen mit dem früher durch Reduktion des Oxims erhaltenen und nach IV formulierten, vermeintlichen Azyl, das andere, in Benzin als Paraffin-Verbindung leicht, in wäßrigem Ammoniak nicht lösliche Radikal als identisch mit dem durch Methylieren des „Azyls“ erhaltenen und bis dahin nach VII formulierten, vermeintlichen Azyl-*O*-methyläther vom Schmp. 181°. Die Identität der Methylderivate haben wir bei deren grundlegender Bedeutung nicht auf die Bestimmung von Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt allein gegründet, sondern beim neuen Methyl-derivate auch das Molekulargewicht in gefrierendem Nitro-benzol bestimmt (ber. 338, gef. 312) und den Verbrauch von 5 Äquiv. Sauerstoff bei der Titration mit angesäuertem Permanganat bestätigt gefunden.

Die neue Synthese des Methylderivates aus dem Keton und alkohol. Methylamin bei einer Temperatur von nicht über 125° ist ein fast eindeutiger Beweis, daß es kein Azyl-*O*-methyläther der Formel VII, sondern *N*-Methyl-*Py-m*-xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyl der Formel VIII (Ar = *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

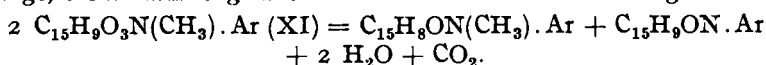


<sup>7)</sup> B. 61, 969 [1928].

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ist. Das wird zur Gewißheit durch die von uns festgestellte Tatsache, daß das Methyl unter den Bedingungen der Zeiselschen Methoxyl-Bestimmung nicht herausgenommen wird, daß Methyljodid vielmehr erst bei der erheblich höheren Temperatur zur Bestimmung von an Stickstoff gebundenem Methyl in Ammoniak-Derivaten nach Herzig und Hans Meyer entweicht.

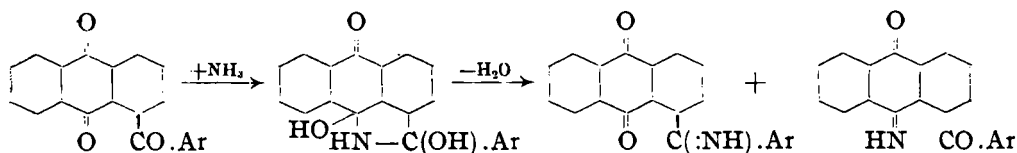
Wie vorhin ausgeführt, ist der Konstitutionsbeweis des Methylderivates als eines *N*-Methyl-*Py*-aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyls der Formel VIII wegen der Identität der Absorptionskurven zugleich der Beweis dafür, daß das nicht *N*-methylierte, früher für *Py*-*m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranol-azyl der Formel IV gehaltene Radikal und damit alle ihm entsprechenden früher beschriebenen Radikale *Py*-Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyle (V), also keine Radikale mit 2-wertigem Stickstoff, sondern Radikale mit 1-wertigem Sauerstoff sind.

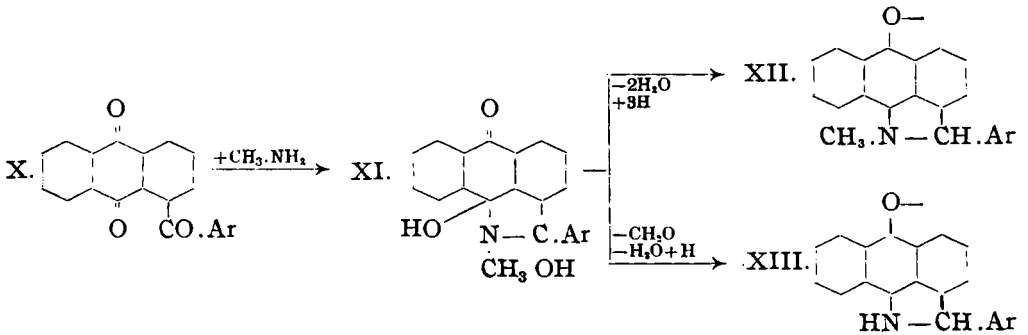
Der Verlauf der Methylamin-Synthese des *N*-Methylderivates bietet der Erklärung keine Schwierigkeiten, wenn er auch im einzelnen nicht verfolgbar ist. Das Keton X reagiert mit dem Methylamin wohl zunächst, wie bei den Pyrrol-Synthesen die 1,4-Diketone mit Ammoniak oder primären Aminen, unter Bildung des Produktes der Formel XI, und dieses wird durch Abspaltung von Wasser und Reduktion — vielleicht durch gebildeten Formaldehyd — in das *N*-Methyl-*Py*-aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyl (XII) verwandelt. Andererseits wird ein Teil des Zwischenproduktes XI — wahrscheinlich unter Bildung von Formaldehyd<sup>8)</sup> — entmethyliert und, gleichfalls unter Aufnahme von Wasserstoff, in *Py*-Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyl (XIII) verwandelt, zwei Vorgänge, die zusammengefaßt werden können in die Gleichung:



<sup>8)</sup> Diese Vermutung wird gestützt durch die Beobachtung, daß man durch Verschmelzen von 1-*m*-Xyloyl-anthrachinon (X, Ar = *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) mit Benzylamin und Chlorzink bei 125°, Aufnehmen der Schmelze in kaltem Alkohol zur Abtrennung einer farblosen, unlöslichen Benzylamin-Chlorzink-Verbindung und Fällen der roten alkohol. Lösung mit Wasser einen zunächst schmierigen, schwarzen Niederschlag erhält, bei dessen Zerreiben deutlich der Geruch nach Benzaldehyd auftritt. Beim folgenden Auskochen mit Benzin geht das Produkt in ein dunkelviolettblaues Pulver über, aus dem sich zwar keine reinen Verbindungen herausholen ließen, das aber in seinen Eigenschaften durchaus der mit Methylamin erhaltenen Radikal-Mischung entspricht.

Es mag hier daran erinnert werden, daß früher aus 1-*m*-Xylyl-anthrachinonyl-keton mit Chlorzink-Ammoniak bei 120°, also unter Bedingungen, bei denen keine aldehydischen Zersetzungsprodukte auftreten können, daher auch keine Reduktionswirkungen zu erwarten sind, zwei isomere Verbindungen C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N · Ar, die eine hellgelbe als *Py*-*m*-Xylyl-1,9-pyrrolino-9-oxanthron-(10), die andere farblose als *m*-Xylyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-ketonimid aufgefaßt, erhalten und beschrieben worden sind, die bei nachträglicher Reduktion in das Radikal V übergehen (B. 60, 1244, 1252 [1927]). Einfacher und vielleicht zutreffender als dort läßt sich diese Reaktion durch folgende Formulierung wiedergeben:





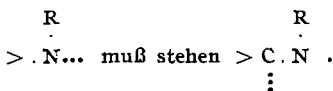
Auch das in der 6. Mitteilung<sup>2)</sup> (S. 1689) beschriebene, als *O*-benzoyliertes Azyl aufgefaßte, rote benzoylierte Radikal fassen wir nunmehr als *N*-benzoyliertes Oxyl (IX) auf und bezeichnen es als *N*-Benzoyl-*Py-m*-xylyl-1.9 (oder *peri*-)pyrrolino-anthroxyl. Einen Beweis für seine Konstitution können wir indessen nicht anführen. In alkohol. Lösung wird es, im Gegensatz zum nicht benzoylierten Anthroxyl, durch Natriumhydrosulfit schon bei Zimmer-Temperatur und ohne Natronlauge, leicht auch durch Zinkstaub und Ammoniak reduziert und entfärbt (a. a. O., S. 1690).

Nachdem die früher für Anthranol-azyle (IV) gehaltenen Radikale als Anthroxyle der sich von der früheren durch die Stellung eines Wasserstoffatoms unterscheidenden Formel V erkannt worden sind, ist eine neue Betrachtung ihrer Eigenschaften vom Standpunkte der neuen Auffassung nötig geworden.

Verhalten der Radikale bei der Titration mit Brom, Permanganat und Chromsäure, gegen alkalisches Ferricyankalium und Reduktionsmittel.

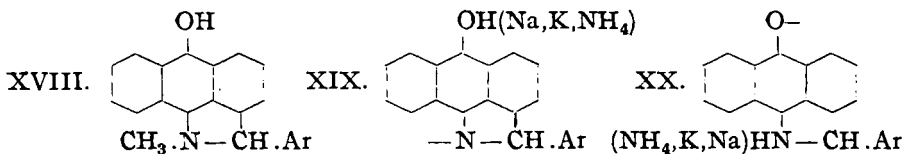
1. Die nicht *N*-methylierten Radikale verbrauchen, wie in der 5. und 7. Mitteilung<sup>2)</sup> berichtet, bei der Titration auf Farblosigkeit mit Brom oder Permanganat und Schwefelsäure 3 Br bzw. 3 OH. Ihr Verhalten entspricht also dem der *Fur*-Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle<sup>4)</sup> und ist wie dort auf das Vorhandensein dreier Anziehungspole zurückzuführen, des einen am einwertigen Sauerstoff, zweier weiteren an den *meso*-Kohlenstoffatomen. Der Vorgang wird (für 3 OH) im ganzen<sup>9)</sup> durch die Formulierung XIV → XV (R = H) wiedergegeben. Das aus XV sich langsam abspaltende und daher bei der Titration mit Permanganat nicht mit erfaßte Hydroperoxyd wird dann sofort von XVI und XVII (beide hypothetisch) in Oxydationsvorgängen verbraucht, vielleicht unter Bildung von Produkten, wie sie in der 5. Mitteilung<sup>2)</sup> (S. 1244, 1252) durch die dortigen Formeln XIII und XIV bzw. in der gegenwärtigen Mitteilung in Fußnote 8 wiedergegeben sind.

<sup>9)</sup> Im einzelnen sei auf die Ausführungen in B. 60, 1243 [1927] hingewiesen, wo übrigens in der Formel IVa für das Radikal ein Druckfehler stehen geblieben ist. Statt





treten eines neuen, im Ultrarot verlaufenden Bandes<sup>13)</sup>. Es handelt sich also zweifellos um die Entstehung von Salzen einer allerdings sehr schwachen Säure; denn Äther entzieht den wäßrigen alkalischen Lösungen das freie Radikal sofort, und dieses erhöht die elektrische Leitfähigkeit von reinem Alkohol und Pyridin nicht?). Die nächstliegende Annahme war naturgemäß, daß es sich um Phenolate handle. Da die Lösung des Radikals in verd. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur rasch erfolgt, andererseits eine „transannellare“ Verschiebung von Wasserstoff unter diesen Bedingungen unwahrscheinlich ist, waren eben seinerzeit die freien Radikale wie die Salze nach XIX als Anthranol-azyle formuliert worden. Nachdem nun die Radikale auf einem von der Frage nach der Natur der Salze unabhängigen Wege als Anthroxyle erkannt worden sind, die früher für die Gleichheit der Konstitution von freiem Radikal und seinen Salzen geltend gemachten Gründe aber fortbestehen, würde folgerichtig für die Salze nunmehr die gleiche Konstitution wie für die freien Radikale, also von Anthroxyl-salzen der Formel XX, anzunehmen sein.



Vor Eintreten in die Betrachtung einer solchen Formulierung der Salze ist eine Erläuterung der früher<sup>13)</sup> (a. a. O., S. 1688) abgebildeten Absorptionskurve der mit Natriumalkoholat in Alkohol entstehenden Salzlösung angezeigt. Beim Versetzen der alkohol. Lösung des Radikals mit Natriumalkoholat wird infolge der sehr schwach sauren Eigenschaften des Radikals ein alkoholytisches Gleichgewicht zwischen Salz und freiem Radikale entstehen. Die spektrographische Aufnahme wird also die Absorptionskurven des Salzes und des freien Anthroxyls ergeben, die, sich z. T. gegenseitig verdeckend, zu einer Kurve verschmolzen sind. Beide Kurven werden, verglichen mit der Kurve des freien Anthroxyls in reinem Alkohol, nach längeren Wellen verschoben sein, die des freien Anthroxyls durch den Ersatz des reinen Alkohols als Lösungsmittel durch Alkohol + Natriumalkoholat<sup>14)</sup>, die des Salzes wahrscheinlich in stärkerem Maße durch die bathochrome Wirkung der Salz-bildung. In der angegebenen Figur<sup>13)</sup> wird in Kurve 3 nur der aufsteigende Ast von etwa 2500 bis 2380 rez. Å (den rechts davon verlaufenden Ast des freien Anthroxyls verdeckend) und das „neue Band“ von etwa 1570 bis zum Eintritt ins Ultrarot bei 1400 rez. Å dem Salze entsprechen, das Kurvenstück zwischen etwa 2080 und 1750 rez. Å (die Fortsetzung des „neuen Bandes“ nach rechts oben verdeckend) dagegen dem freien Anthroxyl. In dieser gewiß zutreffenden Weise betrachtet, wonach die reine Kurve des Natriumsalzes gegen die des freien Anthroxyls lediglich um etwa 200 rez. Å nach längeren Wellen verschoben sein, ihr aber im übrigen parallel laufen würde, steht die

<sup>13)</sup> B. 60, 1238, 1688 [1927].

<sup>14)</sup> vergl. die Wirkung verschiedener Lösungsmittel in den Figuren B. 60, 1241 [1927], 61, 970 [1928].

Absorptionskurve durchaus im Einklang mit der Annahme, daß Salze und freie Anthroxyle die gleiche Konstitution XX haben.

In den a. a. O., S. 1238 beschriebenen Lösungen des Radikals in wäßrigem Ammoniak muß infolge der hydrolytischen Spaltung des Salzes ein nicht unerheblicher Teil des freien Anthroxyls sich in kolloider Lösung befinden, hochdispers, da diese Lösungen anfänglich optisch leer sind. Das freie Anthroxyl wird also durch wäßriges Ammoniak, natürlich auch Natronlauge, indirekt peptisiert. Daß es sich primär um Salzbildung und nicht um direkte Bildung kolloider Lösungen handelt, entspricht der Tatsache, daß das *N*-Methylderivat (vergl. VIII) in wäßrigem Ammoniak und Natronlauge unlöslich ist, vielmehr aus alkohol. Lösung durch diese Reagenzien ausgefällt wird.

Die Annahme, daß auch die Salze nach der Anthroxyl-Formel XX konstituiert seien, entspricht nun allerdings der Tatsache nicht, daß die gewöhnlichen Hydro-pyrrole keine phenol-artigen Eigenschaften mehr zeigen. Man muß aber die ungewöhnliche, radikalische Struktur der Aryl-pyrrolino-anthroxyle berücksichtigen. Nach der Oxy-Formel XX muß der 1-wertige Sauerstoff die Affinität des Kohlenstoffatoms 10 in ungewöhnlich starkem Maße beanspruchen, die C-O-Bindung muß eine sehr feste sein. Induktiv wird dadurch das Kohlenstoffatom 9 durch die Kette in gleichem Sinne beeinflusst werden. Es wird die Affinität des Stickstoffs in solchem Maße beanspruchen, daß der stickstoffgebundene Wasserstoff gelockert wird und in ionogene Bindung tritt, wodurch die phenol-artigen Eigenschaften des Pyrrols, Indols und Carbazols zum Vorschein kommen. Wir nehmen daher an, daß die Alkali- und Ammoniumsalze, wie die freien Radikale, in der Tat der Anthroxyl-Formel XX entsprechen. Etwas Ähnliches, wie hier das Erwachen phenol-artiger Eigenschaften bei einem Hydro-pyrrol-Körper, beobachten wir in entgegengesetztem Sinne bei den hauptsächlich durch v. Auwers untersuchten Pseudo-phenolen<sup>15)</sup>, wo die phenolischen Eigenschaften unter der Einwirkung gewisser Substituenten verschwunden sind.

2. Beim Vermischen benzolischer Lösungen von *m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyl und Phenyl-biphenyl-keton-kalium fällt, wie in der 6. Mitteil.<sup>2)</sup> (S. 1689) berichtet, ein blaues Kaliumsalz, das durch Wasser sofort zersetzt wird. Auch dieses Salz, das in der Farbe den blauen Lösungen des freien Radikals in wäßrigem Ammoniak entspricht, formulieren wir jetzt nach XX. Daß es durch Addition des Kaliums an den einwertigen Sauerstoff entstanden sei unter Bildung eines Kaliumsalzes des *Py-m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthranols, entsprechend der Einwirkung des Metall-ketyls auf die Phen-anthroxyle von St. Goldschmidt und auf Phenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyl<sup>4)</sup>, ist ausgeschlossen, weil die ammoniakalischen Lösungen dieser amino-phenolischen Verbindung, die aus der dunkelblauen alkohol. Lösung des freien Anthroxyls V, Ar = *m*-Xylyl) mit Zinkstaub und Ammoniak unter Stickstoff entstehen, nicht blau, sondern so gut wie farblos sind<sup>16)</sup>. Auch zeugt ja sowohl die Unempfindlichkeit des *m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyls (vergl. V) gegen

<sup>15)</sup> B. 34, 4259 [1901].

<sup>16)</sup> B. 60, 1242, 1252, 1253, 1687 [1927]. Die violette alkohol. Lösung des *N*-Methyl-Radikals wird durch Zinkstaub und Ammoniak zu rötlichgelb verfärbt (nicht „entfärbt“, wie B. 61, 970 [1928] angegeben). Das stickstoffgebundene Methyl wirkt also in der Verbindung XVIII bathochrom.



Natriumhydrosulfit selbst in siedender Natronlauge, als auch die außerordentliche Luft-Empfindlichkeit seiner ammoniakalischen Zinkstaub-Küpe (a. a. O., S. 1253) für eine sehr geringe Neigung des 1-wertigen Sauerstoffs, Wasserstoff bzw. Natrium oder Ammonium zu binden. In Übereinstimmung mit Vorstehendem steht, daß das *N*-methylierte Radikal (vergl. VIII) mit dem Schlenkschen Metall-ketyl nicht mehr reagiert. Neue Belege für die große Beständigkeit dieser Radikale!

#### Salze mit Säuren.

*m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyllöst sich, wie aus der 6. Mitteilung<sup>2)</sup> ersichtlich, in konz. Schwefelsäure blau, in konz. Salzsäure grünstichig blau und gibt ein in grünen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisierendes Perchlorat. Diese licht-empfindlichen, im übrigen beständigen Salze sind von radikalischer Natur und früher als Azyliumsalze betrachtet worden. Nach der neuen Auffassung der freien Radikale als Anthroxyle muß die frühere Formulierung der Salze aufgegeben werden, weil keine Anhaltspunkte vorhanden sind, eine tautomere Umlagerung von Oxyll in Azyll unter der Einwirkung von Säuren anzunehmen, da außerdem die Azyle von Wieland und St. Goldschmidt gegenüber Säuren, auch die rein dargestellten Azyliumsalze von Weitz, Dilthey u. a. (zumal in Lösung) recht unbeständig sind. Auch die früher<sup>13)</sup> angegebene Absorptionskurve des salzsauren Salzes in Alkohol (a. a. O., Fig. 1, Kurve 2) steht mit der Annahme gleicher Konstitution für Salz und freies Anthroxyl nicht in Widerspruch. Sie ist wie die des Natriumsalzes auszulegen (s. o.). In der alkohol. Lösung liegt infolge der Alkohololyse ein Gleichgewicht vor zwischen Chlorhydrat und freiem Anthroxyl, deren Kurven sich zum Teil verdecken. Die Kurve des Chlorhydrats ist wieder gegenüber der reinen Kurve des freien Anthroxyls nach längeren Wellen, um etwa 150–200 Å verschoben, verläuft ihr aber im übrigen parallel. Der aufsteigende Kurven-Ast zwischen 2400 und 2183 rez. Å und das Band zwischen 1571 und 1400 rez. Å entsprechen dem Chlorhydrat, der Kurven-Teil zwischen 2183 und 1571 rez. Å dem freien Anthroxyl, letzterer durch Ersatz des reinen Alkohols als Lösungsmittel durch alkohol. Chlorwasserstoff auch hier nach längeren Wellen verschoben.

Es bleibt somit nur die Annahme, daß auch diese Salze sich von der Formel V ableiten, und daß sie entweder durch Anlagerung der Säure an den Stickstoff Oxyll-ammonium-Salze sind, oder daß sie, was näher liegt, durch Anlagerung der Säure an den 1-wertigen Sauerstoff gleich den Salzen der Aryloxy-hydrofurano-anthroxyll<sup>4)</sup> Oxyliumsalze sind. Eine Entscheidung zwischen diesen zwei Annahmen kann zur Zeit nicht getroffen werden.

#### Molekülverbindungen mit Methan-Kohlenwasserstoffen.

Molekülverbindungen mit Paraffinen sind nur wenige bekannt. Außer der merkwürdigen Verbindung  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>17)</sup> sind zu nennen die Verbindungen des Triphenyl-methyls mit Heptan, Octan und Decan<sup>18)</sup> und des  $\beta$ ,  $\beta$ -Dinaphthyl-carbinols mit Hexan<sup>19)</sup>. *N*-Methyl-*Py-m*-xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyll (vergl. VIII) gibt rote, gut krystallisierende Verbindungen mit

<sup>17)</sup> de Forcrand, Compt. rend. Acad. Sciences 135, 959 [1902].

<sup>18)</sup> Gomberg, Cone, B. 38, 1341 [1905]; Gomberg, Schöpfle, Journ. Amer. chem. Soc. 37, 2569 [1915].

<sup>19)</sup> Schmidlin, Huber, B. 43, 2831 [1910].

*n*-Hexan und *n*-Heptan, die in Petrolbenzin leicht löslich sind, das nicht *N*-methylierte Radikal dagegen nicht, ein Unterschied, der es ermöglichte, die zwei Radikale voneinander zu trennen (s. o.). Die Verbindung mit Hexan hat eine für die Reindarstellung bei Zimmer-Temperatur zu niedere Dissoziations-Temperatur. Die Verbindung mit Heptan konnte dagegen leicht rein erhalten werden. Sie hat die Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}ON + C_7H_{18}$ . Sie ist nicht nur eine Bereicherung der Raritätensammlung solcher Molekülverbindungen, sondern zugleich ein neuer Hinweis auf die Radikal-Natur unserer Anthroxyle.

Vergleich der Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyle (V und VIII) mit den Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle.

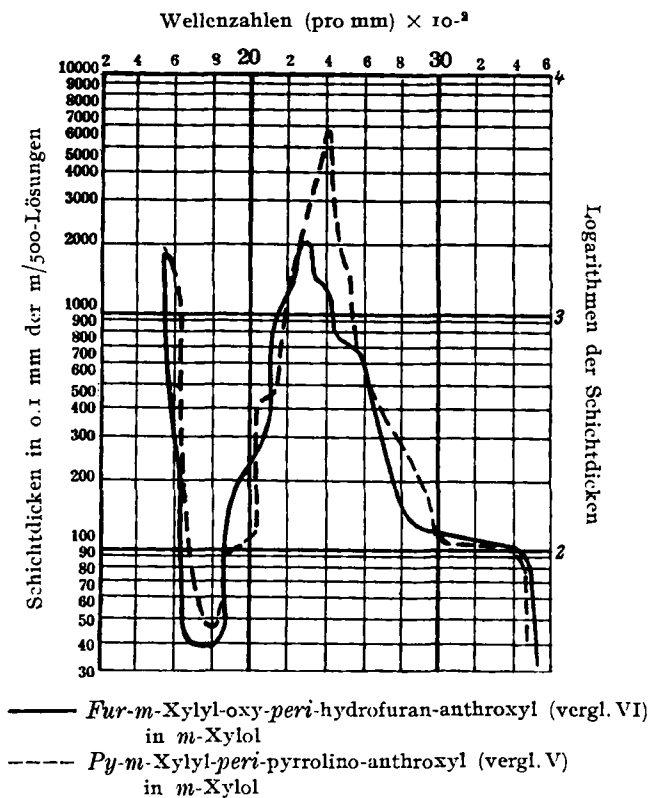
Nach früheren Angaben und den Angaben im Versuchs-Teil dieser Mitteilung besteht eine weitgehende Übereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Klassen von Anthroxyle<sup>20)</sup>. Sie zeigen fest und in Lösung fast gleiche Farbe und Fluorescenz, die Lösungsfarben und Fluoreszenzen sind durch Solvatation in gleichem Sinne stark beeinflußt durch das Lösungsmittel. Temperatur-Steigerung wirkt infolge der Verringerung der Solvatation allgemein hypsochrom und verstärkend auf die Fluorescenz, und zwar in um so stärkerem Maße, je geringer die Bindekraft der Lösungsmittel-Molekeln ist, besonders deutlich also an den roten Lösungen in Ligroin, Äther, Benzol — Solvenzien mit geringer Bindekraft — wenig oder gar nicht an den blauen Lösungen in Eisessig und Phenol — Lösungsmitteln von großer Bindekraft. Beim Erkalten stellen sich Farbe und Fluorescenz in der ursprünglichen Stärke sofort wieder ein.

Hr. Dr. Edmund Stix hat die Absorptionskurven des *Fur-m*-Xylyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyls<sup>21)</sup> (vergl. VI) in Alkohol und *m*-Xylol aufgenommen, letztere bis zum Beginn der Eigen-Absorption des *m*-Xylols bei etwa 3500 rez. Å, beide nur um ein Geringes voneinander unterschieden in dem Gebiete von 3000—3200 rez. Å infolge der verschiedenen Solvatation. Die entsprechenden Kurven des *Py-m*-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyls (vergl. V) sind schon früher aufgenommen und in der 5. Mitteilung<sup>2)</sup> veröffentlicht worden. In der Figur (S. 1888) sind nur die Kurven der xylolischen Lösungen aufgenommen wegen der schwächer solvatisierenden Wirkung dieses Lösungsmittels. Die Kurvenstücke der alkoholischen Lösungen jenseits 3200 rez. Å stimmen ohnehin in den Maxima (3540 rez. Å) und Minima (3800 rez. Å) überein. Aus der Figur ergibt sich eine nahe Verwandtschaft der Kurven. Die Absorptions-Maxima liegen bei 1754 bzw. 1786, die Minima bei 2299 bzw. 2410 rez. Å (für Alkohol: Max. 1695 bzw. 1677, Min. 2273 bzw. 2390). Die Gleichartigkeit der Kurven bestätigt, daß bei den zwei Gruppen von Radikalen die gleichen Schwingungszentren bzw. Chromophore maßgebend sind, der 1-wertige Sauerstoff und die *meso*-Kohlenstoffatome.

Im chemischen Verhalten stimmen die beiden Arten von Radikalen, soweit nicht Hydro-pyrrol- und Hydro-furan-Ring für sich Verschiedenheiten bedingen, weitgehend überein. Sie sind von großer Licht-Empfindlichkeit, da-

<sup>20)</sup> Betr. Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle siehe: Schaarschmidt, B. 48, 975 [1915]; Scholl, B. 54, 2378 [1921]; Scholl, Dehnert, Semp, B. 56, 1636 [1925]; Scholl, B. 64, 1166 [1931]; betr. Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyle s. B. 60, 1238, 1239, 1240, 1242, 1245, 1248 [1927]. <sup>21)</sup> B. 56, 1637 [1923], 64, 1158 [1931].

gegen sehr widerstandsfähig gegen molekularen Sauerstoff. Beide verbrauchen bei der Titration mit Brom oder angesäuertem Permanganat 3 Äquiv. Brom bzw. Hydroxyl, mit Chromsäure 2 Äquiv. Sauerstoff. Nur das *N*-Methyl-*Py*-aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyl verbraucht mit Permanganat 5 OH, fällt aber dadurch aus dem Titrations-Schema nicht heraus. Alles weist auf eine nahe konstitutionelle Verwandtschaft der beiden Radikalklassen hin.



Der in dieser Abhandlung geführte Beweis für die Konstitution der *Py*-Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyle (V) fußt auf dem Konstitutionsbeweis des *N*-Methyl-*Py*-*m*-xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyls (vergl. VIII) und ist unabhängig von dem vor kurzem<sup>4)</sup> geführten Beweis für die Konstitution der *Fur*-Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (VI). Die weitgehende Übereinstimmung in den Eigenschaften der beiden Körperklassen berechtigte daher auch, wie a. a. O.<sup>1)</sup> (S. 1159) geschehen, bei der Beweisführung für die Hydrofurano-anthroxyle an die Pyrrolino-anthroxyle anzuknüpfen.

Charakteristik der Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyle<sup>22)</sup>.

Die in den Mitteilungen 5–7<sup>2)</sup> als Aryl-*peri*-pyrrolino-anthranolazyle der Formel IV mit 2-wertigem Stickstoff beschriebenen Radikale sind

<sup>22)</sup> vergl. B. 60, 1244 [1927].

in Wirklichkeit Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxyle der Formel V, also Radikale mit 1-wertigem Sauerstoff, ohne die geringste Neigung, sich zu dimerisieren. Sie sind somit nächst den Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle<sup>4)</sup> zur Zeit die einzigen einheitlichen Radikale mit 1-wertigem Sauerstoff und können durch Umkrystallisieren, z. B. aus verd. Alkohol, leicht in reiner Form erhalten werden. Ihre typischen Eigenschaften sind:

1. Sie bilden dunkelviolettblaue Krystalle und erzeugen in stark solvatierenden organischen Mitteln blaue, in schwach solvatierenden violette bis rote Lösungen, die letzteren von zumeist lebhafter Fluorescenz. Die Lösungen sind außerordentlich licht-empfindlich und werden im grellen Sonnenlicht in kürzester Zeit entfärbt.

2. Die Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln tagelang widerstandsfähig gegen Sauerstoff (5. Mitteil.<sup>2)</sup>, S. 1239, 1249) und unempfindlich gegen Stickoxyd.

3. Die Radikale haben schwach basische, die nicht am Stickstoff alkylierten oder acylierten auch schwach saure Eigenschaften, die radikalische Natur ist in den Salzen nicht verschwunden. Sie lösen sich besonders leicht in verd. wäßrigem Ammoniak, schwerer in verd. Natronlauge blau zu Salzen, die wahrscheinlich gleichfalls der Anthroxyl-Form entsprechen. Salze von derselben Form bilden die Radikale mit Phenyl-biphenyl-keton-kalium.

4. Unempfindlich gegen Natriumhydrosulfit auch in der Hitze, werden ihre blauen Lösungen in Alkohol durch Zinkstaub und Ammoniak in der Hitze unter Stickstoff entfärbt (die des *N*-Methylderivates rötlichgelb), wahrscheinlich unter Bildung von Pyrrolino-anthranolen, die an der Luft sofort wieder in die Radikale übergehen. Durch ammoniakalisches Ferricyankalium werden sie unter Verlust des stickstoff-gebundenen Wasserstoffatoms zu Pyrrolenino-anthronen<sup>23)</sup> oxydiert, die durch Auto-reduktion leicht wieder in die Radikale übergehen.

5. Bei der Titration mit Brom oder Permanganat und Schwefelsäure verbrauchen sie wie die Hydrofurano-anthroxyle 3 Br bzw. 3 OH, entsprechend den drei Anziehungspolen am 1-wertigen Sauerstoff und den zwei *meso*-Kohlenstoffen. Das Hauptprodukt der Permanganat-Titration ist 1-Aroyl-anthrachinon. Bei der Titration mit Chromsäure werden 2 Äquiv. Sauerstoff verbraucht, wahrscheinlich unter Bildung bimerer Peroxyde.

6. Mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht das violettrote *N*-Methylderivat. Es unterscheidet sich vom nicht *N*-methylierten Radikal, abgesehen vom Fehlen saurer Eigenschaften, durch den Verbrauch von 5 OH bei der Titration mit Permanganat. Mit Benzoylchlorid und Pyridin entstehen rote Benzoylderivate. In beiden Arten von Derivaten ist die Radikal-Natur unberührt geblieben, ein Hinweis auf die ungewöhnliche Beständigkeit dieser Radikale.

#### Beschreibung der Versuche.

*m*-Xylyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-keton (bearbeitet von Otto Benndorf).

Das Keton ist früher aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und *m*-Xylol mit Aluminiumchlorid bereitet worden<sup>21)</sup>. Nachdem Sigfrid Haß an einem

<sup>23)</sup> Ein hydroxyliertes Analogon dieser Verbindungen ist die von de Diesbach und Gubser, Helv. chim. Acta 11, 1098 [1928], erhaltene und als 2-Oxy-1,9-iso-pyrrolo-anthron beschriebene Verbindung.

später zu beschreibenden Beispiele festgestellt hatte, daß sublimiertes Eisenchlorid dem Aluminiumchlorid vorzuziehen ist<sup>23a)</sup>, verfährt man nunmehr mit Vorteil folgendermaßen. Man löst 20 g Anthrachinon-1-carbonsäure durch Erwärmen in 500 ccm reinem Thionylchlorid, destilliert das überschüssige Thionylchlorid ab, trocknet das Carbonsäurechlorid im Vakuum, löst es in 130 g *m*-Xylol, gibt zur siedenden Lösung einige Körnchen (20 bis 40 mg) sublimiertes Eisenchlorid, kocht 10 Min., bläst das Xylol mit Wasserdampf weg, sammelt den festen Rückstand, löst etwas zurückgebildete Carbonsäure mit heißem Ammoniak heraus und kocht das Ungelöste 10 Min. mit 50 ccm alkohol. Kali aus, wobei färbende Verunreinigungen und etwas beigemengtes Lacton (als Oxyssäure) in Lösung gehen. Man filtriert heiß, wäscht den Rückstand mit Alkohol und Äther und krystallisiert ihn aus Eisessig mit Tierkohle. Ausbeute an reinem Keton 80% d. Th. Schmp. 196° bis 197° (a. a. O. 191—192°).

Einwirkung von Methylamin auf das Keton: *Py-m*-Xylyl- und *N*-Methyl-*Py-m*-xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxylyl (vergl. V und VIII).

Man erhitzt 1 g *m*-Xylyl- $\alpha$ -anthrachinonyl-keton mit 40 ccm einer 4—4.5-proz. absolut-alkohol. Methylamin-Lösung und 0.5 g wasserfreiem Chlorzink 6—7 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120—125° (höhere Temperatur ist unbedingt zu vermeiden), filtriert die dunkelviolette, schwach fluoreszierende Lösung, versetzt das Filtrat mit der 3-fachen Menge Wasser und vervollständigt die Fällung durch kurzes Einleiten von Kohlendioxyd. Dann extrahiert man das auf dem Filter gesammelte, mit Wasser gut gewaschene, im Vakuum getrocknete und feinstgepulverte Rohprodukt erschöpfend mit kaltem Alkohol (beim Erwärmen würden zu viel unerwünschte Nebenprodukte mit in Lösung gehen), was durch 2-maliges längeres Durchschütteln mit je 15 ccm Alkohol und kurzes Nachwaschen im allgemeinen erreichbar ist, und gießt die etwa 40 ccm alkohol. Lösung in das 3-fache Volumen bewegtes Wasser, dem man Kaliumchlorid oder Kaliumacetat zugesetzt hat, weil der Niederschlag dadurch leichter filtrierbar wird. Nach kurzer Zeit sammelt man das Roh-Anthroxylyl auf dem Filter, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Alle Handhabungen sind bei gedämpftem Lichte auszuführen. 0.6 g violettblaues, in den gebräuchlichen Mitteln, ausgenommen Benzin, leichtlösliches Pulver. Zur weiteren Reinigung des in diesem Reinheitsgrade nicht krystallisierbaren Radikals wird der Weg über das rohe Perchlorat eingeschlagen. Man löst 1 g Roh-Anthroxylyl in 20 ccm kaltem oder schwach erwärmtem Eisessig, filtriert, versetzt das erhitzte Filtrat mit einer erwärmten Lösung von 0.7 g 70-proz. Überchlorsäure in 5—10 ccm Eisessig, sammelt das in dunkelvioletten glänzenden Nadeln auskrystallisierte, sehr beständige Perchlorat-Gemisch nach einigen Stunden auf dem Filter, wäscht rasch erst einige Male mit Eisessig, dann gut mit frisch destilliertem<sup>24)</sup> wasser-freiem Äther nach und trocknet im Vakuum über konz. Schwefelsäure und Ätzkali. Ausbeute etwa 0.6 g.

Zur Freimachung des Anthroxylyl-Gemisches aus dem gegen wässrige Lauge und Ammoniak verhältnismäßig beständigen Perchlorat-Gemisch löst man

<sup>23a)</sup> vergl. auch 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon, B. 61, 980 [1928].

<sup>24)</sup> Alter Äther kann das Präparat verderben.

dieses rasch in 70–80 ccm Alkohol von Zimmer-Temperatur, versetzt mit 1 g Kaliumacetat in Alkohol, filtriert alsbald vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab, gießt das Filtrat in die 3-fache Menge kaliumacetat-haltigen Wassers, sammelt den Niederschlag, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Ausbeute theoretisch. Das so erhaltene, aus etwa gleichen Teilen nichtmethyliertem (vergl. V) und methyliertem (vergl. VIII) Radikal bestehende Produkt läßt sich zwar aus Methylalkohol krystallinisch erhalten, die Trennung in die zwei Bestandteile ist aber durch direktes Umkrystallisieren nur schwer und mit schlechten Ausbeuten erreichbar. Man benutzt die Eigenschaft des *N*-Methylderivates, mit Hexan und Heptan in Petrolbenzin leicht lösliche Molekülverbindungen zu bilden. Zu diesem Zwecke kocht man das aus 2 g Perchlorat wie eben angegeben erhaltene, getrocknete Anthroxyl-Gemisch 2-mal je 15 Min., das erstmal mit 300, das zweitemal mit 200 ccm Petrolbenzin vom Sdp. 70–80<sup>0</sup><sup>25)</sup> aus und vereinigt die Benzin-Filtrate (F), die das methylierte Radikal (vergl. VIII) enthalten (Aufarbeitung s. unten). Ungelöst bleiben 0.8 g nicht *N*-methyliertes

*Py-1-m-Xylyl-*peri*-pyrrolino-anthroxyll* (vergl. V).

Es krystallisiert aus verd. Alkohol (lösen in 48 ccm heißem Alkohol und versetzen mit 32 g Wasser) beim Erkalten in den bekannten, schön ausgebildeten violettblauen Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz<sup>2)</sup> (0.6 g) und wurde durch Schmelzpunkt (unscharf gegen 235<sup>0</sup>), Analyse (ber. N 4.32, gef. 4.12%), Umwandlung durch Dimethylsulfat in das *N*-Methylderivat<sup>26)</sup> (vergl. VIII) (der Misch-Schmelzpunkt mit einem nach den früheren Angaben<sup>2)</sup> bereiteten, bei 178–179<sup>0</sup> schmelzenden Präparate lag bei 178<sup>0</sup>), durch Umsetzung mit Benzoylchlorid in Pyridin zu dem in der 6. Mitt.<sup>2)</sup> beschriebenen roten Benzoylderivat und durch Oxydation mit alkalischem Ferricyankalium zu dem in der 5. Mitt.<sup>2)</sup> beschriebenen *Py-m-Xylyl-pyrrolenino-anthron*<sup>2)</sup> identifiziert.

*N*-Methyl-*Py-m-xylyl-1.9*(oder *peri*)-*pyrrolino-anthroxyll*(10)  
(vergl. VIII).

Man dunstet die vereinigten, oben erwähnten Benzin-Filtrate (F) im Vakuum ein, filtriert von zunächst ausfallenden blauen Flocken ab und erhält als Trockenrückstand eine Benzin-Molekülverbindung in roten Krystallen, die bei 80<sup>0</sup> die Benzin-Kohlenwasserstoffe rasch verliert, wobei 0.8 g *N*-methyliertes Radikal zurückbleiben. Dieses ist nach 1-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (52 ccm Alkohol, 36 g Wasser) rein (0.7 g). Lebhaft rotviolette, stark metallisch glänzende Prismen, Schmp. 180–181<sup>0</sup>.

4.090 mg Sbst.: 12.815 mg CO<sub>2</sub>, 2.205 mg H<sub>2</sub>O. — 3.525 mg Sbst.: 0.128 ccm N (20<sup>0</sup>, 747 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON. Ber. C 85.17, H 5.96, N 4.14. Gef. C 85.45, H 6.03, N 4.16.

Über die für das Radikal charakteristischen Lösungs- und Fluoreszenz-Farben ist schon in der 7. Mitteilung<sup>2)</sup> (S. 969) berichtet worden. Gegenüber dem nicht *N*-methylierten Radikal (5. Mitt.)<sup>2)</sup> zeigt sich durch-

<sup>25)</sup> Vorher durch Schütteln mit Nitriersäure und alkalischem Permanganat nach Gomberg, B. 38, 1339 [1905], gereinigt.

<sup>26)</sup> Nach B. 61, 975 [1928], wo noch als Azyll-methyläther bezeichnet.

weg eine Verschiebung der Absorption nach kürzeren Wellen, das stickstoffgebundene Methyl wirkt hypsochrom. Die violette (dort blaue) Lösung in Alkohol zeigt schon im Tageslicht violettrote, im ultravioletten Lichte leuchtendrote Fluorescenz. Erwärmen der Lösungen wirkt auch hier durch Dissoziation der Solvate hypsochrom und verstärkend auf die Fluorescenz. Alle Lösungen sind licht-empfindlich. Verd. Lösungen werden im zerstreuten Tageslicht nach kurzer Zeit, im Sonnenlicht in wenigen Minuten, die roten Lösungen rascher als die blauen, fast farblos und verlieren die Fluorescenz.

Das reine *N*-Methylderivat ist, auch wenn amorph, im Gegensatz zum nicht-methylierten Radikale unlöslich in Ammoniak und Natronlauge, wird vielmehr aus seiner Lösung in Alkohol durch wäßriges Ammoniak gefällt. Gegenüber alkalischem Ferricyankalium verhält es sich indifferent, wie in der 7. Mitt.<sup>2)</sup> (S. 976) schon angegeben. Auch Hydrazobenzol, Phenyl-hydrazin Zinnchlorür in saurer und alkalischer Lösung sind wirkungslos, desgleichen, wie schon beim nicht-methylierten Radikale in der 5. Mitt.<sup>2)</sup> angegeben, alkalisches Hydrosulfit. Zinkstaub und Ammoniak in Alkohol wirken dagegen entsprechend der früheren Angabe beim „Methyläther“ (7. Mitt.)<sup>2)</sup> reduzierend, die entstehende Lösung (vergl. XVIII) ist aber nicht, wie dort irrthümlicherweise angegeben, farblos wie beim nicht *N*-methylierten Radikal, sondern rötlichgelb. In der reduzierten Reihe wirkt das *N*-Methyl demnach bathochrom. Die rötlichgelbe Lösung wird an der Luft sofort wieder violett.

Die nach Schlenk bereitete dunkelgrüne Lösung von Phenyl-biphenyl-keton-kalium in Benzol erzeugt bei Zusatz zu der leuchtend roten benzolischen Lösung des *N*-methylierten Radikales keinen Niederschlag, es scheint überhaupt keine Reaktion einzutreten, das Lösungsgemisch zeigt die zu erwartende Mischfarbe.

#### Titration des Radikals mit Permanganat und Schwefelsäure.

0.0167, 0.0161 g Sbst. in etwa 40 ccm Eisessig<sup>27)</sup> und nach Zusatz von 10 ccm 20-proz. Schwefelsäure verbrauchten bei sehr langsamem Titrieren auf die Endfarbe Gelb 24.60, 22.70 ccm  $n_{100}$ -Kaliumpermanganat; 0.0151, 0.0142 g Sbst. desgleichen, aber bei mäßig raschem Titrieren 21.85, 20.66 ccm  $n_{100}$ -Kaliumpermanganat; 0.0158 g Sbst. desgleichen, aber bei sehr raschem Titrieren 24.38 ccm  $n_{100}$ -Kaliumpermanganat. Das entspricht bei sehr langsamem Titrieren 4.70 bzw. 4.77 Äqu., bei mäßig raschem Titrieren 4.89 bzw. 4.92 Äqu., bei sehr raschem Titrieren 5.21 Äquiv. Sauerstoff.

Das Methyl unter den Bedingungen der Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel als Methyljodid abzuspalten, gelingt nicht. Man muß die Temperatur so hoch steigern wie bei der Methode von Herzog und Hans Meyer zur Bestimmung von stickstoff-gebundenem Methyl in Ammoniak-Derivaten.

#### Molekülverbindungen des *N*-Methyl-Radikales mit Methan-Kohlenwasserstoffen<sup>25)</sup>.

Solche Verbindungen lassen sich mit Petrolbenzin vom Sdp. 70–80°, mit *n*-Hexan und *n*-Heptan aus Petroleum (von Kahlbaum) gewinnen. Synthetisches *n*-Octan (von Kahlbaum) reagiert nicht. Rein erhält man nur die Verbindung mit *n*-Heptan, die mit *n*-Hexan ist wegen ihrer tiefen Dissoziations-Temperatur stets mit freiem Radikal vermischt.

<sup>27)</sup> Durch Kochen mit Chromsäure und wiederholtes Fraktionieren gereinigt.

*N*-Methyl-Py-*m*-xylyl-1.9(*peri*)-pyrrolino-anthroxylyl-(10)  
+ *n*-Heptan.

Man löst 0.1 g reines *N*-methyliertes Radikal in 20 ccm siedendem *n*-Heptan, fügt 40 ccm kaltes Heptan hinzu, kühlt noch etwas ab und dunstet im Vakuum ein. Unreine Krystalle, die sich am Anfang ausscheiden sollten, werden durch Filtrieren beseitigt. Der Trockenrückstand, im Vakuum über festem Paraffin auf konstantes Gewicht gebracht, besteht aus einheitlichen hellroten, fächer-artig vereinigten, an den Enden abgeschrägten, länglichen Krystalltafeln.

Der Gehalt an Heptan wurde aus dem Gewichtsverlust bestimmt, den die Krystalle beim Erhitzen auf 100° während 10 Min. erleiden.

0.0429, 0.0483 g Subst.: Rückstand 0.0331, 0.0374 g.

$C_{24}H_{20}ON + C_7H_{16}$  (338 + 100). Ber.  $C_{24}H_{20}ON$  0.0331, 0.0373 g.

Die Verbindung ist in Lösung mehr oder weniger weitgehend dissoziiert und löst sich daher in organischen Mitteln mit den gleichen Farben wie das freie Radikal. Auch die benzinische Lösung wird im direkten Sonnenlichte rasch entfärbt.

---

**291. Eugen Riesz: Über die oxydative Aufspaltung des Thioindigorots.**

[Aus d. Bundes-Lehr- u. Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien.]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Die Aufspaltung indogener Verbindungen war bisher fast ausschließlich von P. Friedländer und seinen Mitarbeitern, und zwar an Indol-indigos und auch an gemischten Thionaphthen-indol-indigos studiert worden<sup>1)</sup>. Die Aufspaltung wurde hierbei durch Einwirkung von Alkali, und zwar alkohol. Lauge, erzielt. Als Spaltstücke resultierten Indoxyl-aldehyd bzw. Oxindol-aldehyd und Anthranilsäure bzw. auch Oxythionaphthen-aldehyd.

Die Methode der alkalischen Aufspaltung versagt jedoch bei reinen Bis-thionaphthen-indigos, weshalb in vorliegender Arbeit eine oxydative Aufspaltung, und zwar im sauren Medium, versucht wurde. Die Einwirkung von Oxydanzien auf Thioindigo war schon Gegenstand einiger Publikationen und Patente. Hierbei waren aber bisher nur sauerstoffreichere Produkte von Küpenfarbstoff-Charakter, aber keine Spaltstücke erhalten worden<sup>2)</sup>. Erst in jüngster Zeit, lange nach Abschluß vorliegender Untersuchung, erschien eine interessante Arbeit von R. Pummerer und F. Luther<sup>3)</sup>, in welcher über die Aufspaltung des 2-Thionaphthen-9-phenanthren-indigos mittels Ozons in nitrobenzolischer Lösung berichtet wird, wobei als Spaltprodukte in der Hauptsache Phenanthrenchinon und Thionaphthenchinon entstanden.

In der hier vorliegenden Arbeit wurde Thioindigorot mehrere Stunden mit einem Überschuß von rauchender und konzentrierter Salpetersäure

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. **29**, 369 [1908]; B. **41**, 1035 [1908], **48**, 1971 [1910], **44** 3099 [1911].

<sup>2)</sup> Deutsch. Reichs-Pat. 202707, 202708, 207574; Amer. Pat. 898738; Französ. Pat. 399645; Engl. Pat. 8381; C. **1908**, II 1707, **1909**, I 1205; S. Danaila, Bull. Soc. chim. France [4] **7**, 359; C. **1910**, I 2096. <sup>3)</sup> B. **64**, 832 [1931].