

ändert auch als der Propyl-campher in das Semicarbazon übergeführt worden war.

0.1086 g Sbst.: 0.3192 g CO₂, 0.1124 g H₂O.

C₁₃H₂₂O. Ber. C 80.34, H 11.42. Gef. C 80.16, H 11.58.

Der 4-Propyl-campher, eine farblose, krystallinische Substanz, ist in seinem Geruch dem Campher nur wenig ähnlich. Er ist sehr leicht flüchtig und löst sich leicht in Äther und Alkohol; in Wasser ist er sehr wenig löslich und rotiert dabei auf dessen Oberfläche, aber nur schwach im Vergleich zum Campher. Die Krystalle des Propyl-camphers sind ziemlich hart und lassen sich, im Gegensatz zu denen des Camphers, leicht zu Pulver zerreiben.

Das Semicarbazon des Propyl-camphers schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 203—204° ohne Zersetzung.

Durch Oxydation des 4-Propyl-camphers mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung erhielten wir die 1.2.2-Trimethyl-3-propyl-cyclopentan-1.3-dicarbonsäure (Propyl-camphersäure) vom Schmp. 189.5—190°, deren Anhydrid sich bei 94—95° verflüssigt.

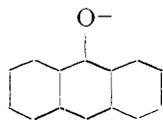
108. Roland Scholl und Joachim Donat: Die vermeintlichen Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle als Abkömmlinge des Benzoylen-β,β'-benzofurans.

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

(Eingegangen am 28. Februar 1933.)

Eine Reihe von rätselhaften Erscheinungen bei der Untersuchung der von Schaarschmidt¹⁾ bei der Reduktion von 1-Aroyl-anthraquinonen, C₁₅H₇O₃.Ar, entdeckten und für Pinakone, (C₁₅H₈O₃.Ar)₂, gehaltenen, später von dem einen²⁾ von uns für Aryl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxyle (I), C₁₅H₈O₃.Ar, gehaltenen, violetten Verbindungen hat uns veranlaßt, die experimentellen Grundlagen für die Konstitutions-Ermittlung einer Nachprüfung zu unterziehen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die früheren Beobachtungen zum Teil falsch bzw. unter irreführenden Bedingungen angestellt worden sind und infolge der verwickelten Umstände zu Trugschlüssen geführt haben.

An Hand von Mikro-Elementaranalysen, die von Hrn. Max Boëtius nach der von ihm selbst verbesserten Methodik³⁾ mit von uns besonders gereinigten und mit besonderer Vorsicht für die Analyse vorbereiteten Substanzen ausgeführt worden sind, haben wir einwandfrei festgestellt, daß die 1915 von Schaarschmidt mitgeteilten, von seinem Mitarbeiter ausgeführten, auf die empirische Formel C₁₅H₈O₃.Ar stimmenden Analysen und die 6⁴⁾ bzw. 8⁵⁾ Jahre später von dem einen von uns mitgeteilten, von seinen



I. O—C(OH).Ar

¹⁾ B. 48, 973 [1915], 49, 386 [1916].

²⁾ Scholl, B. 64, 1158 [1931], dort Literatur.

³⁾ Dr. Max Boëtius, Privatdozent an der Techn. Hochschule Dresden: „Über die Fehlerquellen bei der mikro-analytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffs nach der Methode von Fritz Pregl (Verlag Chemie, 1931).

⁴⁾ Scholl, B. 54, 2376 [1921].

⁵⁾ B. 56, 1633 [1923].

damaligen Mitarbeitern ausgeführt und auf dieselbe Formel stimmenden Analysen nicht richtig sind. Mit Bestimmtheit kann heute nur gesagt werden, daß die letzte aller mitgeteilten Analysen²⁾ von einem an der Untersuchung unbeteiligten und unbedingt zuverlässigen Assistenten ausgeführt worden ist und eine Substanz betrifft, das „2-Methyl-*Fur.*-phenyl-oxy-*peri*-hydrofurano-anthroxy-(10)“, die „sowohl in Lösung als auch in fester Form, selbst im Dunkeln, von geringer Beständigkeit“ zweifellos bei der Vorbereitung für die Analyse durch Autoxydation bis auf geringe färbende Reste wieder in das 1-Aroyl-anthrachinon — das einzige, bisher gefaßte, photochemische Umwandlungsprodukt⁶⁾ der violetten Verbindungen — übergegangen war.

Ob nach Schaarschmidt¹⁾ aus 1-Aroyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure und Aluminium oder nach Scholl und Hähle⁶⁾ aus 1-Aroyl-anthrahydrochinon bzw. -oxantron mit konz. Salzsäure oder nach Scholl und Hass²⁾ aus 1-Aroyl-oxantron mit konz. Schwefelsäure — der einfachsten und besten Methode — bereitet, stets entsprechen die violetten Produkte der Formel $C_{15}H_7O_2 \cdot Ar$, enthalten also OH weniger als bisher angenommen wurde. Erneute Bestimmungen des Molekulargewichts, die in gefrierendem Nitro-benzol und in siedendem Benzol ausgeführt wurden, haben unsere frühere Annahme^{4), 7)}, daß es sich um Körper von einfachem Molekulargewicht handele, bestätigt.

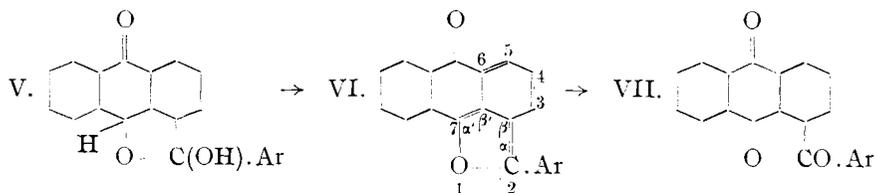
Die unseres Erachtens durch die jetzt erreichbare Genauigkeit der Mikro-Elementaranalysen gesicherte Formel $C_{15}H_7O_2 \cdot Ar$ mit normaler Valenzzahl schließt die bisherige Annahme des Vorliegens radikalischer Verbindungen — Anthroxyloxy mit einwertigem Sauerstoff — aus. Nach der neuen Formel bleibt merkwürdig, daß beim Titrieren der violetten nitro-benzolischen Lösungen mit Brom auf Nitro-benzolgelb 3 Atome Brom verbraucht werden^{2), 4), 5)} unter Bildung von Bromwasserstoff^{4), 5)} und Aroyl-anthrachinon als Hauptprodukt^{2), 4)}. Wir haben diesen Verbrauch von 3 Br, der eine Hauptstütze für die radikalische Auffassung bildete, nachgeprüft und — auch auf die neue Formel $C_{15}H_7O_2 \cdot Ar$ umgerechnet, was wegen des hohen Molekulargewichtes nur geringe Differenzen bedingt — bestätigt gefunden, zugleich allerdings festgestellt, daß dafür die angegebenen, durchaus üblichen Bedingungen zu beachten sind. Bei kleineren Konzentrationen mit langsamem Farbumschlag von violett über blau und grün⁵⁾ nach gelb wird leicht mehr Brom (bis zu 4 Äquiv.) verbraucht. Bei erhöhter Temperatur verbraucht 1 Mol. $C_{15}H_7O_2 \cdot Ar$ bei den angegebenen Konzentrationen dagegen nur 2 At. Brom. Bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen offenbar verschiedene Reaktionen nebeneinander, indem vielleicht ein Teil der Molekeln 4 Br, ein anderer Teil 2 Br aufnimmt, wobei der sich bildende Bromwasserstoff eine Rolle spielen dürfte. Auch die früheren Beobachtungen über die Titration mit Permanganat und Schwefelsäure⁵⁾ bedürfen der Berichtigung. Es wurde früher in heterogenem System durch Schütteln der violetten Nitro-benzol-Lösung mit $n/100$ - $KMnO_4$ und 20-proz. Schwefelsäure titriert. Die Titration in homogener Lösung (Eisessig + 20-proz. Schwefelsäure (s. u.) ist beim *p*-Chlorphenyl-Derivat, das seinerzeit als einziger, uns in reiner Form zugänglicher Vertreter mit Permanganat titriert wurde, wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht möglich.

⁶⁾ B. 56, 1065 [1923].

⁷⁾ B. 56, 918 [1923].

Dabei wird leicht übertitriert (freies Jod aus Jodkalium, a. a. O.) und können, wie die Nachprüfungen ergeben haben, leicht 3 Äquiv. Sauerstoff verbraucht werden, zumal stets kleine Mengen Braunstein entstehen und die Nitro-benzol-Tröpfchen trüben, was sich der Beobachtung entzieht, wenn nicht besonders darauf geachtet wird. Kann man in homogener Lösung titrieren — Substanz in Eisessig und 20-proz. Schwefelsäure mit KMnO_4 —, dann werden nur 2 Äquiv. Sauerstoff verbraucht, und man erhält nahezu quantitativ Aroyl-anthrachinon. Es besteht somit jetzt hier Übereinstimmung mit den früheren, bei der Nachprüfung bestätigten, Beobachtungen bei der Titration mit CrO_3 ⁷⁾. Auch die Titration mit Phenyljodidchlorid, das früher nicht herangezogen wurde, in siedendem Eisessig ergab einen Verbrauch von 2 At. Chlor. Die mit Sulfomonopersäure seinerzeit ausgeführten Titrations⁷⁾ haben bei den Konstitutions-Fragen keine nennenswerte Rolle gespielt und können vorläufig außer Betracht bleiben.

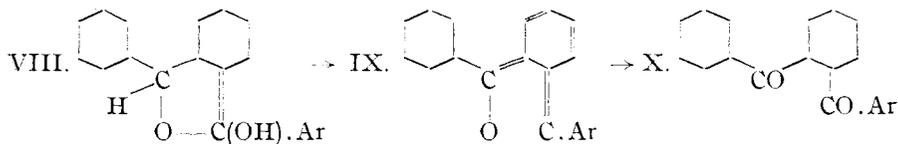
Die neuen Erkenntnisse führen unter Berücksichtigung von gleichartigen Erscheinungen auf Nachbargebieten zu folgender Vorstellung über Natur und Entstehung der violetten vermeintlichen Anthroxyly: Bei der Reduktion der Aroyl-anthrachinone (VII) zu den violetten, vermeintlichen Anthroxylyen bilden sich zunächst je nach den Reduktions-Bedingungen^{1), 6)} direkt oder über die Aroyl-anthrahydrochinone (II), die von uns als gelbe, leicht krystallisierende, recht luftbeständige, in Lösung nicht fluoreszierende Verbindungen isolierten 1-Aroyl-9-oxanthrone (III)²⁾, die nach unseren Versuchen mit Essigsäure-anhydrid gelbe, schön krystallisierende, in Lösung fluoreszierende 1-Aroyl-anthrahydrochinon-diacetate (IV) liefern und als 1,4-Keton-alkohole befähigt sein müssen, leicht in ihre Lactolring-Formen (V), die Oxy-aryl-dihydro-benzoylen- β , β' -benzofurane, überzugehen:



Nach Guyot und Cate¹⁸⁾ verliert das farblose α -Oxy- α , α' -diphenyl- β , β' -benzo- α , α' -dihydro-furan (VIII) mit der größten Leichtigkeit schon beim Trocknen oder in siedendem Eisessig oder bei Zusatz einer Spur Salzsäure zu seiner alkohol. Lösung Wasser und geht über in das goldgelbe, in Benzol grün fluoreszierende α , α' -Diphenyl- β , β' -benzofuran (IX), das

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1348; C. **1905**, II 137. Siehe auch Seidel, B. **61**, 2267 [1928], dort auch Literatur.

auffallend leicht, schon beim Leiten von Luft durch die alkohol. oder benzolische Lösung, rascher unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, unter Entfärbung der Lösung oxydiert wird zu *o*-Dibenzoyl-benzol (X)⁹⁾ und sich im Sonnenlichte bei Ausschluß von Luft leicht polymerisiert. Ebenso verhält sich das orangefarbene Di- $[\alpha, \alpha'$ -dimethylamino-phenyl]- β, β' -benzofuran¹⁰⁾.



Eine gleiche Reaktionsfolge ist für die 1-Aroyl-oxanthrone (III) bzw. die ring-geschlossenen 2-Oxy-2-aryl-2.7-dihydro-6.7-benzoylen- β, β' -benzofurane (V) unter den Bedingungen der Darstellung der vermeintlichen Anthroxyle (I) — Anwesenheit von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure — anzunehmen. Es entstehen zunächst sattgrüne Sulfate bzw. Chloride, die mit Wasser violette Niederschläge geben. Dabei werden die Oxanthrone nach Übergang in die Dihydro-benzofuran-Derivate (V) Wasser verlieren und in 2-Aryl-6.7-benzoylen- β, β' -benzofurane (VI) übergehen, die bei der Oxydation 1-Aroyl-anthrachinone (VII) liefern müssen, wie die Diaryl-benzofurane (IX) die *o*-Diaroyl-benzole (X).

Die den farbigen, lebhaft fluoreszierenden, äußerst reaktionsfähigen, offenen Diaryl-benzofurane (IX) entsprechenden ring-geschlossenen Benzoylen-benzofurane (VI) sind nach dieser Analogie in der Entstehungsweise und nach allen ihren Eigenschaften die bisher für Anthroxyle (I) gehaltenen violetten „Reduktionsprodukte“, $C_{15}H_7O_2 \cdot Ar$, der 1-Aroyl-anthrachinone.

Die Diacetyl-derivate IV lösen sich im ersten Augenblick in konz. Schwefelsäure als solche braun, gehen aber dann gleichfalls sofort in die schön krystallisierenden, grünen Sulfate der violetten Benzoylen-benzofurane VI über. Die Aryl-benzoylen-benzofurane VI sind wie die nicht ring-geschlossenen Benzofurane IX von größter Reaktionsfähigkeit, bei Licht-Abschluß allerdings luft-beständig (mit Ausnahme der zumeist überhaupt nicht isolierbaren 3-Methyl-aryl-benzoylen-benzofurane²⁾ aus 2-Methyl-1-aryl-anthrachinonen), werden aber sämtlich am Lichte selbst in sauerstoff-freien Lösungsmitteln unter Stickstoff in die Aroyl-anthrachinone, $C_{15}H_7O_3 \cdot Ar$, zurückverwandelt⁶⁾. Der Ringschluß durch das Carbonyl bedingt den Übergang der gelben Farbe der „offenen“ Benzofurane IX in violett (VI), wie beim Übergang der gelben Farbe des *meso*-Phenyl-anthranols¹¹⁾ in die violette des Benzoylen-anthranols¹²⁾.

Beim Vergleich der früheren Formel I mit der neuen Formel VI erkennt man, daß der durch die jetzt als unbrauchbar erkannten Analysen vorge-

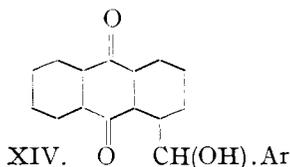
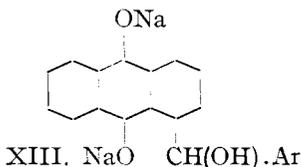
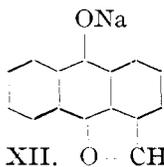
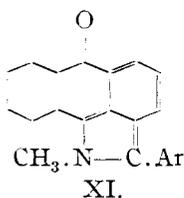
⁹⁾ Guyot, Catel, Bull. Soc. chim. Paris [3] **35**, 1124; C. **1907**, I 478.

¹⁰⁾ Guyot, Haller, Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 297; C. **1910**, I 1720; vergl. Guyot, Pignet, Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 984; C. **1908**, II 51.

¹¹⁾ K. H. Meyer, A. **396**, 141 [1913].

¹²⁾ A. **493**, 70 [1931] und noch folgende Mitteilungen.

täuschte Mehrgehalt von OH in I die Annahme zur Folge haben mußte, daß es sich um freie organische Radikale handle. In der Tat erinnern die Benzoylen-benzofurane in manchen Eigenschaften an freie Radikale. Abgesehen von der Bildung lebhaft fluoreszierender, verschiedenfarbiger Solvate, reagieren sie wie Triphenyl-methyl mit Chinonen⁷⁾ unter Bildung fast farbloser, leicht dissozierender Addukte, verbrauchen bei der Titration unter üblichen Bedingungen die ungerade Zahl von 3 Äquiv. Brom, die die Rückbildung der monomeren Aryl-anthrachinone vermitteln. In ihren nächsten Verwandten, den *N*-Methyl-aryl-*peri*-pyrrolino-*anthroxylo*en, die nunmehr als *N*-Methyl-aryl-benzoylen- β , β' -benzopyrrole (XI) aufgefaßt werden müssen¹³⁾, tritt die vom Triphenyl-methyl her bekannte Fähigkeit zutage, mit Methan-Kohlenwasserstoffen Molekülverbindungen zu bilden¹⁴⁾. Die neue Formulierung VI erklärt, weshalb das in der Anthroxylo-Formel angenommene Hydroxyl auf keine Weise nachgewiesen werden konnte. Sie steht aber auch im Einklang mit dem Verhalten der Verbindungen gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge²⁾. Bei gewöhnlicher Temperatur geben sie dabei — offenbar durch Aufnahme von 2 H an den Enden des konjugierten Systems von Doppelbindungen zwischen dem Carbonyl-Sauerstoff und dem an das Aryl gebundenen Kohlenstoff — Hydroverbindungen (XII) in braunroten, küpen-artigen Lösungen, aus denen sie an der Luft als violette Niederschläge zurückgebildet werden. In der Hitze gehen sie dagegen — offenbar unter Aufspaltung des hydrierten Furan-Ringes — in Anthrahydrochinon-Derivate (XIII), gleichfalls in braunroten Küpen, über, aus denen an der Luft die Phthaloyl-benzhydrole (XIV) neben Natriumperoxyd (vergl. Anthrahydrochinon-natrium) hervorgehen, die mit letzterem die Aryl-anthrachinone VII zurückbilden.



Die neue Formulierung VI erfaßt alle bisher als Aryl-oxy-*peri*-hydrofuran-*anthroxylo*e²⁾ (I) aufgefaßten Verbindungen nebst deren nur in Lösung nachgewiesenen Sulfonsäuren¹⁵⁾. Die Chemie der freien organischen Radikale mit einwertigem Sauerstoff ist damit auf den Stand zurückgeführt, den sie durch die Arbeiten von Pummerer und St. Goldschmidt erreicht hatte.

Ob die durch die neue Formel zum Ausdruck gebrachte Valenz-Verteilung für das Konstitutions-Problem anderer tiefarbigter Verbindungen der Anthracen-Chemie, z. B. die heteropolaren Salze der *o*- und *p*-Dioxy-anthrachinone¹⁶⁾ und Anthrahydrochinon- α -carbonsäure-lactone, von Bedeutung ist, kann an dieser Stelle nicht erörtert werden.

¹³⁾ s. eine spätere Mitteilung. ¹⁴⁾ B. 64, 1878 [1931]. ¹⁵⁾ B. 64, 1170 [1931].

¹⁶⁾ s. Houben, Anthracen und die Anthrachinone, S. 339.

Beschreibung der Versuche.

Wir geben im folgenden die besten Vorschriften für die Darstellung einiger Aryl-benzoylen-benzofurane, wofür heute nur noch die Methode von Scholl und Hass²⁾ in Frage kommt, sowie die neuen Analysen und Molekulargewichts-Bestimmungen, die Titrationsen mit Brom, mit Permanganat + Schwefelsäure und mit Phenyljodidchlorid wieder. Bei der erwähnten Darstellungsmethode ist wesentlich, daß man die grünen Sulfate der violetten Benzoylen-benzofurane (VI) aus den nicht auf Ton, sondern auf der Nutsche abgepreßten, daher noch ziemlich wasser-haltigen Oxantronen (III) durch Verwendung von wenig konz. Schwefelsäure in fester, krystallisierter Form entstehen läßt, weil dann beim Zersetzen mit Wasser oder wenig Alkohol von der Flüssigkeit leicht trennbare Pseudomorphosen entstehen, was die Aufarbeitung und Reinigung ungemein erleichtert.

2-Phenyl-6.7-benzoylen- β , β' -benzofuran (VI, Ar = C₆H₅).

Darstellung. 1) Aus 1-Benzoyl-9-oxantron-(10) (III) mit konz. Schwefelsäure²⁾: Man saugt das in dem verd. Alkohol gelöste Oxantron zweckmäßig durch eine Nutsche in 1 l ausgekochtes und mit CO₂ gesättigtes Wasser von 75° und zerreibt das ausgeschiedene und auf einer Nutsche gesammelte und abgepreßte, krystallinische, feuchte Oxantron mit nur 30 ccm konz. Schwefelsäure, wobei alsbald das Benzofuran-Sulfat in grünen Nadeln krystallisiert, die man mit Eis zersetzt. Das violette Benzofuran entsteht dabei in Pseudomorphosen, so daß leicht abgesaugt werden kann. Durch Zersetzen des Sulfats mit Alkohol statt mit Wasser entsteht dasselbe Produkt (Schmp. und Misch-Schmp). Aus Essigsäure-anhydrid mit einer Spur Kaliumacetat (zum Neutralisieren noch anhaftender Schwefelsäure), dann aus Benzol oder Aceton violette Nadeln. Schmp. 200° (frühere Angabe⁵⁾: 192—193°).

2) Aus dem Oxantron III mit Eisessig-Salzsäure⁶⁾: Das früher (a. a. O.) mit Zinkstaub und Eisessig bereitete, nicht isolierte 1-Benzoyl-9-oxantron-(10) wurde nach Scholl und Hass²⁾ wie unter 1. isoliert, 3 g davon in 75 ccm siedendem Eisessig unter CO₂ in einem Guß in 300 ccm, mit 45 g gepulvertem Natriumchlorid versetzte, siedende, konz. Salzsäure eingetragen und das grüne Benzofuran-Hydrochlorid wie früher angegeben weiter verarbeitet. Aus Essigsäure-anhydrid violette Nadeln, Schmp. 200°.

3) Aus 1-Benzoyl-anthrahydrochinon-diacetat (IV) mit konz. Schwefelsäure: 10 g nach 1) dargestelltes, auf Ton abgepreßtes, im CO₂-Vakuum über P₂O₅ getrocknetes 1-Benzoyl-9-oxantron werden unter CO₂ mit 120 ccm Essigsäure-anhydrid und 2.5 g Kaliumacetat 15 Min. gekocht, dann 75 ccm abdestilliert, das auskrystallisierte Diacetat nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung von beigemengtem 1-Benzoyl-anthrachinon wiederholt mit Na₂S₂O₄ in heißer 3-proz. Natronlauge ausgeküpft und nach dem Trocknen bei 110° aus Essigsäure-anhydrid, dann aus einem gleichteiligen Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert (Löslichkeit 1:300). Gelbe Blättchen. Schmilzt unter Bräunung bei 256°.

4.164 mg Sbst.: 11.465 mg CO₂, 1.735 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₅ (398). Ber. C 75.35, H 4.56. Gef. C 75.09, H 4.56.

Die benzolische Lösung fluoresciert an der Quarzlampe hellblau. Gibt mit alkohol. Kali die rote Lösung des 1-Benzoyl-anthrahydrochinons.

Zur Darstellung des Benzofurans (VI) verreibt man 5 g Diacetat mit 1.5 ccm Methanol, dann mit 8 ccm Wasser und versetzt mit 30 ccm konz. Schwefelsäure. Das Diacetat geht über braun in grüne Lösung. Man filtriert vom Ungelösten (0.5 g) durch eine Glasfritte. Aus dem Filtrat kristallisiert alsbald das Benzofuran als grünes Sulfat und wird wie unter 1) aufgearbeitet und gereinigt. Schmp. 200°.

Analysen: Substanzen gepulvert, im Vakuum über P_2O_5 und NaOH getrocknet. 4.524 (aus Essigsäure-anhydrid), 4.251 (aus Essigsäure-anhydrid, dann Benzol), 4.108 (aus Essigsäure-anhydrid, dann Benzol, dann Aceton), 4.176 (15 Stdn. bei 100°) mg Sbst. (nach Darst.-Methode 1): 14.130, 13.265, 12.800, 13.040 mg CO_2 , 1.670, 1.550, 1.485, 1.580 mg H_2O . — 4.146 (nach Abzug von 0.003 mg Asche), 4.816 (nach Abzug von 0.008 mg Asche) mg Sbst. (aus Essigsäure-anhydrid nach Darst.-Methode 2): 12.925, 15.055 mg CO_2 , 1.445, 1.790 mg H_2O . — 3.665 mg Sbst. (aus Essigsäure-anhydrid nach Darst.-Methode 3): 11.390 mg CO_2 , 1.268 mg H_2O . — $C_{21}H_{12}O_2$ (296). Ber. C 85.11, H 4.09. Gef. C 85.18, 85.10, 84.98, 85.16 (nach 1), 85.02, 85.40 (nach 2), 84.76 (nach 3), H 4.13, 4.08, 4.09, 4.23 (nach 1), 3.90, 4.17 (nach 2), 3.87 (nach 3).

Molekulargewichts-Bestimmungen: 0.0870 g Sbst. in 23.93 g, 0.0791, 0.1078 g Sbst. in 23.89 g gefrierend. Nitro-benzol: $\Delta = 0.093^0$, 0.082⁰, 0.118⁰. — 14.355, 21.113 mg Sbst. in 1.75 g siedend. Benzol (Apparatur von Pregl): $\Delta = 0.088^0$, 0.112⁰. — 31.305, 28.090 mg Sbst. in 4.38 g siedend. Benzol (Apparatur von A. Rieche): $\Delta = 0.069^0$, 0.059⁰.

$C_{21}H_{12}O_2$. Ber. M.-G. 296. Gef. M.-G. (in Nitro-benzol, K = 80) 312, 323, 306, (in Benzol, K = 26.7) 249, 288, 277, 290.

Das reine Phenyl-benzoylen-benzofuran vom Schmp. 200° geht, aus konz. Schwefelsäure mit Wasser gefällt, beim Auswaschen mit Wasser z. T. in kolloide Lösung, desgl. in stark verd. Ammoniak, nicht dagegen in kalter oder heißer, stark verdünnter, z. B. 1-proz., Natronlauge.

Titrationen mit nitro-benzolischem Brom: Die violetten Lösungen werden über blau-blaugrün-hellgrün gelb. Beim heißen Titrieren (100°) treten die grünen Zwischenfarben nicht auf, dagegen entweicht besonders hier stets Bromwasserstoff. Der Verbrauch an Brom ist abhängig sowohl von der Konzentration als auch von der Temperatur. — 12.548 mg Sbst. in 15 ccm Nitro-benzol verbrauchten bei Zimmer-Temp. 7.53 bzw. 7.3 ccm einer nitro-benzolischen Bromlösung, die in 250 ccm Nitro-benzol¹⁷⁾ 0.2936 g Brom enthielt, entsprechend einem Verbrauch von 3.12 bzw. 3.03 Äquiv. Brom (wie früher). Stärker verdünnte Lösungen verbrauchten bei gewöhnl. Temp. bis zu 4 Äquiv., bei Temperaturen um 50° dagegen gleichfalls rund 3 Äquiv. (2.87, 2.93, 3.03) Brom. Bei 70° wurden dagegen bei den oben angeführten Konzentrationen 5.10 bzw. 4.90 ccm Bromlösung verbraucht, entspr. rund 2 Äquiv. (2.11 bzw. 2.03) Brom.

Titrationen mit angesäuertem Permanganat in homogener Lösung: Die Permanganat-Lösung enthielt 117.42 mg aktiven Sauerstoff. 9.104, 10.268 mg Sbst. in 20 ccm Eisessig¹⁸⁾ und 5 ccm 20-proz. Schwefelsäure verbrauchten bis zur Entfärbung (bei Zimmer-Temp. im 1. Fall) 4.2, (bei 70° im 2. Fall) 4.48 ccm $KMnO_4$, entspr. 1.99 Äquiv. (bei Zimmer-Temp.), 1.90 Äquiv. Sauerstoff (bei 70°).

Titration mit CrO_3 in Eisessig: 1 l enthielt 70.622 mg aktiven Sauerstoff. 9.104 mg Sbst. in 20 ccm Eisessig verbrauchten, bei Siedetemp. auf ganz schwach hellgrün titriert, 6.97, 6.98, 6.89 ccm CrO_3 -Lösung, entspr. 2.01, 2.01, 1.99 Äquiv. Sauerstoff (wie früher).

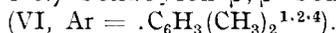
Titration mit Phenyljodidchlorid in Eisessig: 100 ccm enthielten 0.1290 g $C_6H_5 \cdot JCl_2$. 15.83 mg Sbst. in 15 ccm Eisessig verbrauchten, bei fast Siedetemp. auf Farblosigkeit titriert, 11.40, 11.30 Phenyl-jodidchlorid-Lösung, entspr. 2.04, 2.02 Äquiv. Chlor.

¹⁷⁾ Das benutzte Nitro-benzol war durch angesäuertes Permanganat, verd. Bisulfitlauge, Brom, Natronlauge und Destillation gereinigt.

¹⁸⁾ Durch Kochen mit CrO_3 und Destillation gereinigt.

Gravimetrische Versuche: 1) 0.5 g Phenyl-benzoylen-benzofuran in 150 ccm Eisessig gaben, unter CO_2 innerhalb von 20 Min. bei 75° (zuletzt kurz zum Sieden) tropfenweise mit 0.12 g KMnO_4 (2 Äquiv. O + 5%) in 0.065 ccm monohydratischer Schwefelsäure + 25 ccm Wasser versetzt, nach dem Eingießen in 300 ccm Wasser 0.52 g fast reines 1-Benzoyl-anthrachinon (Schmp. 226.5—228 $^\circ$, aus Eisessig: Schmp. 228—229 $^\circ$). — 2) 0.5 g Phenyl-benzoylen-benzofuran in 100 ccm siedend. Eisessig gaben, innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. mit 0.12 g CrO_3 (2 Äquiv. O + 5%) in 20 ccm Eisessig versetzt, nach dem Eingießen in 100 ccm Wasser von 90° beim Erkalten 0.52 g fast reines 1-Benzoyl-anthrachinon vom Schmp. 226—228 $^\circ$. — 3) 1 g Phenyl-benzoylen-benzofuran in 100 ccm siedend. Eisessig gaben mit 1 g Phenyl-jodidchlorid (2 Äquiv. Cl + 7%) unter CO_2 nach dem Einengen auf 15 ccm 0.93 g fast reines, blaßbraunes 1-Benzoyl-anthrachinon.

2-*m*-Xylyl-6.7-benzoylen- β , β' -benzofuran¹⁹⁾



1) Aus Xyloyl-oxanthron mit konz. Schwefelsäure: 10 g 1-*m*-Xyloyl-anthrachinon werden wie oben beim Phenylderivat angegeben in das Xyloyl-oxanthron (III) verwandelt. Verreibt man dieses, auf dem Nutsch-Filter abgepreßt, feucht mit 90 ccm konz. Schwefelsäure, so tritt zunächst fast vollständige Lösung ein. Alsbald scheiden sich aber die grünen Nadeln des Sulfats aus. Man versetzt mit Eis und arbeitet das violette Benzofuran wie beim Phenylderivat auf. Im dunklen Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet und aus etwa 9 Th. Essigsäure-anhydrid (mit einer Spur Kaliumacetat) unter Licht- und Luft-Ausschluß umkrystallisiert (Ausbeute bis 40% d. Th.), bildet es dunkelviolette Nadeln und schmilzt bei 178° (frühere Angabe: 171 — 172°).

2) Aus 1-*m*-Xyloyl-anthrahydrochinon-diacetat (IV) mit konz. Schwefelsäure: Man bereitet das Diacetat aus dem *m*-Xyloyl-oxanthron (s. unter 1)) wie beim Phenylderivat (s. o.). Wiederholt aus wenig Essigsäure-anhydrid oder viel Methanol umkrystallisiert, bildet es kleine, gelbe Krystalle und schmilzt bei 185 — 187° . Ausbeute 65% d. Th.

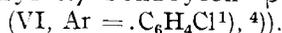
3.791 mg Sbst. (nach Abzug von 0.007 mg Asche): 10.585 mg CO_2 , 1.775 mg H_2O .
 $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_5$ (426). Ber. C 76.03, H 5.20. Gef. C 76.15, H 5.24.

Die Überführung in das Benzofuran-Derivat erfolgt durch Verreiben von 1 g mit Methanol angefeuchtetem Diacetat mit 3 ccm Wasser und Einrühren von 8 ccm konz. Schwefelsäure. Die grüne Lösung erstarrt alsbald unter Abscheidung der grünen Nadeln des Sulfates, das wie beim Phenylderivat zum entsprechenden Benzofuran aufgearbeitet wird.

4.300, 4.115, 3.912, 3.974, 4.386 mg Sbst. (nach Darst.-Methode 1)): 13.410, 12.850, 12.165, 12.395, 13.775 mg CO_2 , 1.910, 1.970, 1.755, 1.830, 1.980 mg H_2O . — 4.653 mg Sbst. (wie früher aus dem mit Zinkstaub + Eisessig in Lösung bereiteten Oxanthron durch konz. Salzsäure⁹⁾ dargestellt und aus Essigsäure-anhydrid bis zum Schmp. 178° umkrystallisiert): 14.445 mg CO_2 , 2.010 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (324). Ber. C 85.15, H 4.98. Gef. C 85.05, 85.16, 84.81, 85.06, 85.65 (nach 1)), 84.67 (aus Oxanthron mit Salzsäure), H 5.27, 5.36, 4.91, 5.15, 5.05 (nach 1)), 4.83 (aus Oxanthron mit Salzsäure).

2-*p*-Chlorphenyl-6.7-benzoylen- β , β' -benzofuran



1) Die nach Schaarschmidt¹⁾ bereitete Verbindung erhielten wir durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid in schönen,

¹⁹⁾ vergl. B. 64, 1170 [1931].

nicht mehr gebogenen oder gezähnten, dunkelvioletten Nadeln mit dem Schmp. 250° (unkorr., frühere Angabe: 253°⁴⁾). Ausbeute gering.

2) Aus 1-*p*-Chlorbenzoyl-9-oxanthron mit konz. Schwefelsäure: 15 g amorphes 1-Chlorbenzoyl-anthrachinon wurden in 600 ccm 96-proz. Alkohol mit 35 g Na₂S₂O₄ in 150 ccm Wasser gekocht, bis es nach etwa 20 Min. ganz in Lösung gegangen war, und diese durch ein Nutsch-Filter in 3 l ausgekochtes und mit CO₂ gesättigtes Wasser von 75° gesaugt. Das in feinen, orange gelben Nadeln ausgeschiedene Oxanthron wurde durch Absaugen der noch heißen Flüssigkeit auf einem Nutsch-Filter gesammelt, auf diesem abgepreßt und feucht mit 135 ccm konz. Schwefelsäure verrieben. Die grüne Lösung scheidet bald die Nadelchen des Sulfates aus und wird durch Zusatz von Eis wie üblich auf das freie Benzofuran verarbeitet. Dieses bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid (das erste Mal unter Zusatz von etwas Kaliumacetat) wiederum dunkelviolette, nicht gekrümmte Nadeln und schmilzt bei 250°. Ausbeute 3,5 g.

4.404 mg Subst. (nach 1)), 4.948 mg Subst. (nach 2)): 12.320, 13.780 mg CO₂, 1.355, 1.520 mg H₂O. — 5.340 mg Subst. (nach 2): 2.350 mg AgCl.

C₂₁H₁₁O₂Cl (330.5). Ber. C 76.24, H 3.36, Cl 10.73.
Gef. „ 76.29, 75.95, „ 3.44, 3.44, „ 10.88.

Hrn. Dr. Max Boëtius sei für die Ausführung der Mikro-Elementaranalysen und Mikro-Molekulargewichts-Bestimmungen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die dem einen von uns (Donat) gewährte Beihilfe wärmstens gedankt.

109. L. Zechmeister und G. Tóth: Ein Beitrag zur Desamidierung des Glucosamins¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn.]
(Eingegangen am 2. März 1933.)

Die in den letzten Jahren immer klarer zu Tage getretene Analogie zwischen Cellulose- und Chitin-Struktur²⁾ regte uns an, von neuem nachzuprüfen, inwiefern eine gegenseitige Umwandlung der letzten Bausteine möglich ist. Daß die Wechselwirkung zwischen Glucosamin und salpetriger Säure nicht zu den einfachen Vorgängen gehört, zeigt schon die polarimetrische Prüfung der Flüssigkeit nach beendeter Reaktion, wobei nach unseren Erfahrungen nur 60—70% des für den Fall einer quantitativen Traubenzucker-Bildung berechneten Drehwertes gemessen werden. In der gleichen Richtung deuten mehrere Literatur-Angaben, von welchen hier nur zwei besprochen werden sollen, die mit den nachstehenden Versuchen zusammenhängen.

E. Fischer und F. Tiemann³⁾ desamidierten das Glucosamin-Salz mit Silbernitrit, erwärmten das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade und fanden, daß die Lösung „mit essigsäurem Phenyl-hydrazin nur sehr kleine Mengen von Phenyl-glucosazon liefert, welches vielleicht von etwas

¹⁾ Vorgelegt d. Ungar. Akademie d. Wiss. in d. Sitzung der III. Kl. am 20. Februar 1932.

²⁾ B. 64, 2028 [1931], 65, 161, 1706 [1932]. — M. Bergmann, L. Zervas u. E. Silberkweit, Naturwiss. 19, 20 [1931]; B. 64, 2436 [1931]. ³⁾ B. 27, 138 [1894].