

Verbraucht: Nach 7': 10.33 ccm; nach 1020': 10.30 ccm. Berechnet: 10.51 ccm bei vollständigem Umsatz.

b) Alkalische Verseifung: 1.0217 g in 100 ccm $n/_{10}$ -NaOH von 25°; Rücktitration der Pipettproben von 20 ccm mit $n/_{10}$ -HCl. Angegeben der Verbrauch an $n/_{10}$ -NaOH:

Nach 14': 10.88 ccm; nach 1050': 10.96 ccm. Ber.: 11.35 ccm.

β -Naphthyl-schwefligsaures Natrium.

Entsprechend aus 0.1 Mol. reinem β -Naphthol. Erhalten ein schwach gelbliches Produkt von gleichen Eigenschaften wie das Phenol-Derivat.

0.2827 g Sbst.: 0.0833 g Na_2SO_4 . — 0.1635 g Sbst.: 0.1669 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{Na}$. Ber. Na 10.00, S 13.93. Gef. Na 9.52, S 14.02.

a) Verseifung durch Wasser: 1.0110 g in 100 ccm Wasser. Proben von 20 ccm. Verbrauchte $n/_{10}$ -NaOH:

Nach 6': 8.39 ccm; nach 1400': 8.55 ccm. Ber.: 8.64 ccm.

b) Alkalische Verseifung: 1.4203 g in 100 ccm $n/_{10}$ -NaOH. Rücktitration mit $n/_{10}$ -HCl. Verbrauchte $n/_{10}$ -NaOH:

Nach 10': 12.03 ccm, nach 1440': 12.05 ccm. Ber.: 12.13 ccm.

c) Saure Verseifung: 0.1329 g Sbst. in 100 ccm $n/_{100}$ -HCl. Rücktitration mit $n/_{100}$ -NaOH. Der durch β -naphthyl-schwefligsaures Natrium hervorgerufene Verbrauch:

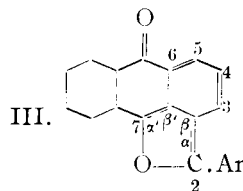
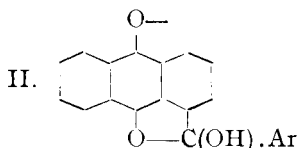
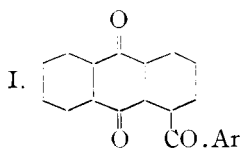
Nach 4': 9.84 ccm, nach 1320': 10.64 ccm. Ber.: 11.35 ccm.

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

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1934.)

Durch die sorgfältige Nachprüfung der experimentellen Unterlagen haben wir in der I. Mitteilung¹⁾ den Beweis erbracht, daß die auf Grund untauglicher Analysen früher als Anthroxyle (II) mit einwertigem Sauerstoff aufgefaßten, tief farbigen Reduktionsprodukte der 1-Aroyl-anthrachinone (I) in Wirklichkeit 2-Aryl-6.7-benzoylen- β, β' -benzofurane (III) sind.



In der I. Mitteilung haben wir uns nur mit 3 einfachen Vertretern, dem 2-Phenyl-, 2-*m*-Xylyl- und 2-*p*-Chlor-phenyl-6.7-benzoylen- β, β' -benzofuran befaßt. Im folgenden sollen die übrigen, früher falsch gedeuteten, jetzt

¹⁾ B. 66, 514 [1933].

gleichfalls in viel reinerem Zustand bereiteten Derivate auf Grund von richtig-gestellten bzw. ergänzten Unterlagen gleichfalls als Aryl-benzoylen-benzofurane gekennzeichnet werden.

Was die allgemeinen Reaktionen der Aryl-benzoylen-benzofurane betrifft, sei nachgetragen, daß sie bei mehrstündigem Stehen ihrer Eisessig-Lösungen mit etwas konz. Salzsäure oder bei 1-stdg. Kochen mit pyridinischer Natronlauge unter Aufspaltung des Furan-Ringes zu 1-Aroyl-anthrahydrochinonen hydrolysiert werden, die an der Luft in Aroyl-anthraquinone übergehen.

Beschreibung der Versuche.

Die im folgenden erneut beschriebenen Aryl-benzoylen-benzofurane wurden ausschließlich nach der für präparative Zwecke allein in Frage kommenden Methode von Scholl und Haß²⁾ durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die noch feuchten 1-Aroyl-oxanthrone³⁾ bereitet.

1-Anisoyl-anthrachinon (I, Ar = C₆H₄.OCH₃) wurde, abweichend von dem früher angegebenen Verfahren⁴⁾, vorteilhaft mit FeCl₃ bereitet, durch Eintragen von wenig Eisenchlorid bei 130° in eine Lösung von 30 g Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in 260 ccm Anisol und 5 Min. langes Kochen. 27 g hellgelbes Rohketon, das durch Umkrystallisieren leicht gereinigt werden kann.

2-Anisyl-6.7-benzoylen-β,β'-benzofuran⁴⁾ (III, Ar = C₆H₄.OCH₃): 2 g amorphes 1-Anisoyl-anthrachinon werden in 80 ccm 96-proz. Alkohol mit 4 g Natriumhydrosulfit in 20 ccm Wasser unter Kohlensäure zum Sieden erhitzt, bis das Keton fast vollständig in Lösung gegangen ist, und die Flüssigkeit durch ein Filter in 220 ccm ausgekochtes, mit CO₂ gesättigtes Wasser von etwa 75° gesaugt. Beim Abkühlen, vorteilhaft unter Einleiten von CO₂, scheidet sich das schmutziggelbe 1-Anisoyl-9-oxanthron-(10) aus, das man absaugt, mit Wasser wäscht und noch feucht mit 7 ccm konz. Schwefelsäure verreibt, wobei nicht vollständige Lösung eintritt. Nachdem das grüne Sulfat sich ausgeschieden hat, zersetzt man mit Eis, wodurch das blauviolette Benzofuran ausgeschieden wird, macht ammoniakalisch, saugt vom Niederschlag ab, wäscht ihn gut aus und trocknet über P₂O₅ im Vakuum. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid (beim ersten Male mit wenig Natriumacetat) violettstichig-blaue, feine Nadeln. Schmp. 182° (frühere Angabe: Schmp. 167—168°). Ausbeute annähernd 40%.

4.197 mg Sbst.: 12.430 mg CO₂, 1.640 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.95, H 4.33. Gef. C 80.77, H 4.37.

2-Tolyl-6.7-benzoylen-β,β'-benzofuran⁴⁾ (III, Ar = C₆H₄.CH₃): Aus 2 g 1-Toluy-l-anthrachinon (Schmp. 205—206°, nach Schaar-schmidt⁵⁾: 200°) wie beim Anisoyl-Derivat (s. o.), jedoch mit 200 ccm Wasser zur Abscheidung des schmutzig-olivgelben Oxanthrons, das mit 8 ccm Schwefelsäure verrieben wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid feine, reinviolette Nadeln vom Schmp. 186° (frühere Angabe: 182—183°). Ausbeute gut.

4.482 mg Sbst.: 14.010 mg CO₂, 1.850 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₂. Ber. C 85.13, H 4.55. Gef. C 85.25, H 4.62.

²⁾ B. 64, 1165 [1931].

⁴⁾ B. 56, 1633 [1923].

³⁾ Formel III in B. 66, 516 [1933].

⁵⁾ B. 48, 837 [1915].

Biphenyl-anthrachinonyl-(I)-keton (I, Ar = C₆H₄.C₆H₅): Zweckmäßiger als nach der früheren Vorschrift⁴⁾ durch Eintragen einer Spatel-Spitze subl. FeCl₃ in eine 140—150° heiße Lösung von 10 g Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid in 70 g Biphenyl, wobei augenblicklich lebhaft Salzsäure-Entwicklung einsetzt. Man hält die angegebene Temperatur 15 Min. ein, löst das überschüssige Biphenyl mit Äther, Anorganisches mit verd. siedender Salzsäure, rückgebildete Säure mit verd. Ammoniak, beigemengtes Lacton⁶⁾ mit siedendem 5-proz. methylalkohol. Kali heraus und erhält nun durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Amylalkohol leicht reines Keton vom Schmp. 234—235°. Ausbeute 5 g.

2-*p*-Biphenyl-6.7-benzoylen- β,β' -benzofuran⁴⁾ (III, Ar = C₆H₄.C₆H₅): Aus 2 g Biphenyl-anthrachinonyl-keton wie beim Anisyl-Derivat (s. o.), jedoch unter Verwendung von nur 200 ccm Wasser zur Abscheidung des gelben Oxanthrons, das schon in der Hitze ausfällt. Man erhält aus diesem mit 17 ccm Schwefelsäure nach dem Abkühlen ein olivgrünes, krystallines Sulfat und weiter wie üblich das Benzofuran. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid reinviolette, kupferglänzende Nadeln. Schmp. 220° (frühere Angabe: 216—217°). Ausbeute gut.

4.329 mg Sbst.: 13.800 mg CO₂, 1.690 mg H₂O.

C₂₇H₁₆O₂. Ber. C 87.07, H 4.34. Gef. C 86.94, H 4.37.

2- α -Naphthyl-6.7-benzoylen- β,β' -benzofuran⁴⁾ (III, Ar = α -C₁₀H₇): Wir reduziert 1.5 g 1- α -Naphthoyl-anthrachinon in 50 ccm Alkohol mit 3 g Na₂S₂O₄ in 15 ccm Wasser wie beim Anisoyl-Derivat (s. o.) und erhielten mit 160 ccm Wasser das Oxanthron als schwarzbraune, harzige Masse. Diese gibt, nach dem Filtrieren feucht mit 6 ccm konz. Schwefelsäure verrieben, ein olivgrünes Benzofuran-Sulfat, dieses mit Eis das freie Benzofuran. Nach 6-maligem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid violette Nadeln. Schmp. 209° (frühere Angabe: 198—199°).

3.994 mg Sbst.: 12.670 mg CO₂, 1.480 mg H₂O.

C₂₅H₁₄O₂. Ber. C 86.68, H 4.08. Gef. C 86.52, H 4.15.

2-Methyl-1-benzoyl-9-oxanthron-(10)³⁾: Bildet, aus 2 g 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon wie beim Anisyl-Derivat (s. o.), jedoch unter Verwendung von nur 200 ccm Wasser zur Abscheidung bereitet, lebhaft gelbe, abgeilachte Nadeln. Wurde nach gutem Waschen und Trocknen im CO₂-Vakuum über P₂O₅ ohne weitere Reinigung analysiert.

4.218 mg Sbst. (nach Abzug von 0.088 mg Asche): 12.450 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₃. Ber. C 80.45, H 4.92. Gef. C 80.50, H 5.07.

2-Methyl-1-benzoyl-anthrahydrochinon-diacetat⁷⁾: Man erhitzt 2.4 g 2-Methyl-1-benzoyl-9-oxanthron-(10) mit 0.5 g geschmolzenem Kaliumacetat und 30 ccm Essigsäure-anhydrid unter CO₂ 10 Min. zum Sieden, destilliert 20 ccm ab, saugt die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle ab, wäscht mit Alkohol und küpt rückgebildetes Methylbenzoyl-anthrachinon durch warmes, schwach alkalisiertes Na₂S₂O₄ aus. Das Diacetat bildet, aus Eisessig krystallisiert, hellgelbe Rhomben und schmilzt bei 221—223°. Ausbeute gut. Es löst sich in Schwefelsäure sofort sattgrün unter Bildung des Benzofuran-Sulfats (s. u.).

4.571 mg Sbst.: 12.700 mg CO₂, 2.025 mg H₂O.

C₂₆H₂₀O₅. Ber. C 75.70, H 4.89. Gef. C 75.77, H 4.96.

3-Methyl-2-phenyl-6.7-benzoylen- β,β' -benzofuran⁴⁾ (III): Sein dunkelgrünes Sulfat entsteht aus dem feuchten Oxanthron (aus 2 g 2-Methyl-

⁶⁾ s. A. 512, I [1934].

⁷⁾ Formel IV in B. 66, 516 [1933].

1-benzoyl-anthrachinon, s. o.) mit 5 ccm Schwefelsäure, aus diesem mit Eis das Benzofuran. Aus Essigsäure-anhydrid lange, messingglänzende, dunkelrote Nadeln. Schmp. 206° (frühere Angabe: 174—175°). Ausbeute etwa 40%.

4.430 mg Sbst.: 13.860 mg CO₂, 1.840 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₂. Ber. C 85.13, H 4.55. Gef. C 85.33, H 4.65.

Dieses Benzofuran ist, wie schon früher festgestellt, licht-empfindlicher als die methyl-freien. Eine amorphe Probe, die über Mittag am Licht gestanden hatte, war oberflächlich völlig entfärbt. Trotzdem macht seine Reinigung, wenn es, wie hier, aus dem Oxanthron bereitet wird, keine Schwierigkeiten. Es ist einer der am schönsten krystallisierenden Vertreter der Benzofurane. Die Farben seiner Lösungen sind nach rot verschoben.

Hrn. Priv.-Doz. Dr. Max Boëtius sei für die Ausführung der Mikroanalysen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für das dem einen von uns (Donat) gewährte Forschungs-Stipendium wärmstens gedankt.

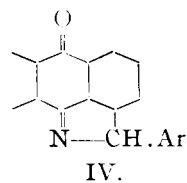
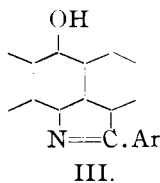
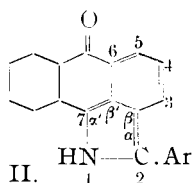
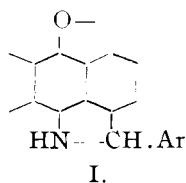
378. Roland Scholl, Oskar Böttger und Edmund Stix: Die vermeintlichen Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxylole als Abkömmlinge des Benzoylen- β . β' -benzopyrrols und über die violetten Reduktionsprodukte der α -Cyan-anthrachinone.

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

(Eingegangen am 22. Oktober 1934.)

I) Die Aryl-benzoylen- β . β' -benzopyrrole.

Nachdem die früher für ungewöhnlich luft-beständige, radikalische Anthroxyle gehaltenen violetten Reduktionsprodukte der α -Aroyl-anthrachinone als Abkömmlinge des Benzoylen- β . β' -benzofurans erkannt¹⁾ und die noch luft-beständigeren violetten Reduktionsprodukte der α -Aroyl-anthrachinon-oxime nach Entstehungsweise und Eigenschaften als Artgenossen der ersteren in der Pyrrol-Reihe gekennzeichnet worden sind²⁾, ergibt sich für diese zuerst für radikalische Pyrrolino-anthranol-azyle³⁾, dann für Pyrrolino-anthroxylole²⁾ (I) gehaltenen Verbindungen, worauf in der ersten Mitteilung über Benzoylen- β . β' -benzofurane¹⁾ schon hingewiesen worden ist, ohne weiteres die Formulierung II, wonach sie als 2-Aryl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrole zu bezeichnen sind. Die in der Benzofuran-Reihe



analogie-losen Formulierungen III und IV könnten, da eine Verbindung nach III als Anthrahydrochinon-Derivat sehr luft-empfindlich sein müßte,

¹⁾ B. 66, 514 [1933], 67, 1919 [1934].

²⁾ B. 64, 1878 [1931].

³⁾ B. 60, 1236, 1685 [1927], 61, 968 [1928].