

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.

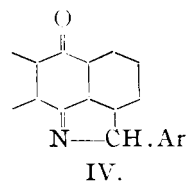
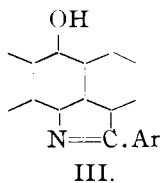
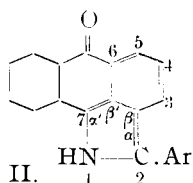
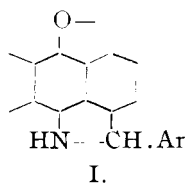
378. Roland Scholl, Oskar Böttger und Edmund Stix: Die vermeintlichen Aryl-*peri*-pyrrolino-anthroxylole als Abkömmlinge des Benzoylen- β . β' -benzopyrrols und über die violetten Reduktionsprodukte der α -Cyan-anthrachinone.

[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].

eine solche nach IV im Gegensatz zu II keine Säure sein könnte, nur für gelöste Molekeln in Frage kommen, die mit Molekeln nach II im Gleichgewicht stünden.

Das früher^{3), 2)} mitgeteilte Beobachtungs-Material wird durch die neue Auffassung nicht berührt, muß aber zum Teil umgedeutet werden. Die radikalische Auffassung der Aryl-benzoylen-benzopyrrole nach I gründete sich auf die Analogie mit den früher gleichfalls als radikalische Anthroxyle aufgefaßten Benzoylen-benzofuranen, nämlich die dunkelviolette Farbe der Verbindungen in festem Zustand, die starke Abhängigkeit der Lösungsfarben und Fluoreszenzen in organischen Mitteln von Lösungsmittel und Temperatur, die Beständigkeit dieser Lösungen gegen Luft, aber außerordentliche Empfindlichkeit gegen Licht, die Eigenschaft des *N*-Methyl-Derivates (mit Ar = *m*-Xylyl) gleich dem Triphenylmethyl schön krystallisierende Molekülverbindungen mit Methan-Kohlenwasserstoffen zu geben, vor allem aber auf den Verbrauch einer ungeraden Zahl von Äquivalenten Brom bzw. Sauerstoff bei der Titration mit Brom bzw. Permanganat und Schwefelsäure. Die Umdeutung der früheren Beobachtungen auf die neue Formulierung nach II betrifft, abgesehen von Selbstverständlichkeiten, folgende Punkte.

1) Analysen: Die früheren Formeln, Azyloformel³⁾ und Anthroxylformel (I), beide $C_{15}H_9ON.Ar$, unterscheiden sich von der neuen Formel $C_{15}H_8ON.Ar$ (II) nur durch den Mehrgehalt von 1 H, was bei dem hohen Molekulargewicht für C, H und N recht geringe Unterschiede mit sich bringt,

z. B. für Ar = C_6H_5 :

$C_{21}H_{14}ON$. Ber. C 85.07, H 4.76, N 4.73.

$C_{21}H_{13}ON$. Ber. C 85.42, H 4.41, N 4.74.

Die gefundenen Werte³⁾: C 85.18, H 4.42 lassen sich mit beiden Formeln vereinbaren, stimmen aber wie alle anderen, früher mitgeteilten Analysen-Werte^{3), 2)} durchweg besser mit der neuen Benzopyrrol-Formel II überein.

2) Titrationsen: Der Verbrauch von 2 Äquiv. Sauerstoff beim Titrieren mit CrO_3 in Eisessig war mit den früheren Formeln nicht leicht zu vereinbaren und mußte durch die Annahme der Bildung von dimeren Produkten erklärt werden. Mit der Benzofuran-Formulierung nach II, wonach es sich um Molekeln mit normaler Valenzzahl handelt, erscheint dieser früher zu wenig beachtete Titrations-Befund fast selbstverständlich. In der Tat haben wir neuerdings festgestellt, daß dabei ein zunächst allerdings ziemlich unreines (*N*-haltiges) 1-Aroyl-anthrachinon entsteht, aus dem aber leicht 30% d. Th. an reinem Keton erhalten werden konnten. Die Titrationsen mit Brom waren abhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur, mußten in der Hitze ausgeführt werden und ließen nur in zwei Fällen (Ar = *m*- $C_6H_3(CH_3)_2$ und $C_6H_4.Cl$) einen scharfen Umschlagspunkt beim Verbrauch von 3 Br erkennen. Mit Permanganat und Schwefelsäure wurden bei zumeist scharfen Umschlagspunkten unter Bildung von Aroyl-anthrachinon als Hauptprodukt 3 Äquiv. Sauerstoff, beim *N*-Methyl-Derivat⁴⁾ in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Titrierens etwa 5 (vielleicht durch die Abspaltung von Methylamin mitbedingt) Äquiv. Sauerstoff verbraucht. Wir haben diese Beobachtungen nicht nachgeprüft, weil wir nach vielfältigen Erfahrungen auf diesem ungewöhnlichen Gebiete — es sei auf die entsprechenden Verhältnisse bei den Aryl-benzoylen- β , β' -benzofuranen¹⁾ verwiesen — nicht daran zweifeln, daß sie unter gleichen Bedingungen reproduzierbar sind. Es handelt sich wie

dort um ungeklärte, sich wohl zum Teil überdeckende Vorgänge verwickelter Art, deren Verwertung für Konstitutions-Fragen, wie wir uns jetzt überzeugt haben, nicht zugänglich ist.

3) Löslichkeit in verd. Ammoniak und verd. Natronlauge: Diese Löslichkeit ist bedingt durch die NH-Gruppe des Pyrrols, dessen phenolische Eigenschaften durch Angliederung des Benzolkerns in β . β' - und des Benzoylens in 6.7-Stellung (Formel II) verstärkt worden sind. Dem entspricht die Unlöslichkeit des *N*-Methyl-Derivates⁴), desgleichen seine Indifferenz gegen Metall-ketyl⁵).

4) Reduktion und Oxydation: Die höchst autoxydablen, nicht isolierten, in Lösung wenig farbigen Reduktionsprodukte mit Zinkstaub und Ammoniak entsprechen nach wie vor den früher⁵) dafür aufgestellten Formeln von Aryl-pyrrolino-anthranolen. Eine ungeklärte Sonderstellung nimmt das früher für Aryl-pyrrolino-anthron⁶) gehaltene rote, sich in organischen Mitteln anscheinend selbst wieder zum violetten Benzopyrrol-Körper reduzierende Oxydationsprodukt mit Ferricyankalium und wäßrigem Ammoniak ein. Da das *N*-Methyl-Derivat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung durch dieses Oxydationsmittel nicht angegriffen wird, ist auf eine Beteiligung des *N*-gebundenen Wasserstoffs zu schließen. Zur Klärung des Sachverhalts bedürfte es weiterer Untersuchungen, die auszuführen wir nicht in der Lage sind⁷).

Die sämtlichen, früher als *Py*-1-Aryl-pyrrolino-anthranol-azyle³) bzw. *Py*-1-Aryl-pyrrolino-anthroxyle²) bezeichneten Verbindungen mit Ar = C₆H₅, C₆H₄.CH₃, *m*-C₆H₃(CH₃)₂, C₆H₄.OCH₃, C₆H₄.Cl, das *N*-Methyl- und Benzoyl-Derivat mit Ar = *m*-C₆H₃(CH₃)₂ und die Aryl-2-metho-Derivate [mit Ar = C₆H₅, *m*- und *p*-C₆H₃(CH₃)₂] sind nunmehr entsprechend Formel II umbenennen in 2-Aryl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrole, deren *N*-Methyl- und Benzoyl-Derivat und in 3-Methyl-2-aryl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrole. Die zuletzt²) als Oxy-ammonium- oder Oxyliumsalze betrachteten Verbindungen mit Säuren sind gewöhnliche Oxonium- oder Ammoniumsalze.

II) Die violetten Reduktionsprodukte der α -Cyan-anthrachinone.

Die einfachen, zumeist blaßgelben α -Cyan-anthrachinone geben, wenn amorph, leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Natriumhydrosulfit und verd. Natronlauge, was schon lange bekannt ist⁸), blaue, mit Na₂S₂O₄ und wäßrigem Ammoniak weinrote, in Alkohol aufgeschlämmt mit wäßrigem Na₂S₂O₄ dunkelgelbe, luft-empfindliche Lösungen, welche die Natrium- bzw. Ammonium-Salze der α -Cyan-anthrahydrochinone und diese selbst enthalten⁹). Mit wäßriger Salzsäure scheiden diese Lösungen die

⁴) B. **61**, 970, 976 [1928], **64**, 1892 [1931].

⁵) Formel VIII in B. **60**, 1243 [1927] und Formel XVIII in B. **64**, 1884 [1931].

⁶) Formel III in B. **60**, 1237, 1242, 1249 [1927].

⁷) Vielleicht liegen dimere Produkte vor, die Vorläufern der in Kap. II beschriebenen braunen Oxydationsprodukte mit Ferricyankalium usw. entsprechen würden; s. Fußnote 22. ⁸) Schaarschmidt, A. **405**, 104ff. [1914].

⁹) In den gelben wäßrig-alkohol. Lösungen aus α -Cyan-anthrachinon und Na₂S₂O₄ allein ist, außer der Anthrahydrochinon-Form, auch die verhältnismäßig luft-beständige Oxanthron-Form enthalten.

Cyan-anthrahydrochinone in orangefarbenen Flocken, mit Luft wieder die Cyan-anthrachinone als fast farblose Niederschläge aus. Reduziert man bei Gegenwart von genügend Pyridin, dann treten orange- bis braunrote (Natronlauge) bzw. gelbrote (Ammoniak) Zwischenfarben auf, weil Pyridin die gegen Wasser unbeständigen Chinhydrone¹⁰⁾ existenzfähig macht. Auch sind die Endfarben infolge der Einschränkung der Hydrolyse der Anthrahydrochinon-Salze dann nicht blau bzw. weinrot, sondern grün bzw. violett. Läßt man $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken oder erhitzt, dann scheiden die blauen Lösungen auch bei längerem Einleiten von Luft kein reines Cyan-anthrachinon mehr aus, sondern einen wahrscheinlich mit Anthrachinon-carbonsäure-amid vermischten Niederschlag.

Ganz andere Erscheinungen beobachtet man bei Verwendung von Zinkstaub und Ammoniak. Sie wurden am 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon genauer verfolgt, weil in diesem Falle reine krystallisierte Produkte erhalten werden konnten.

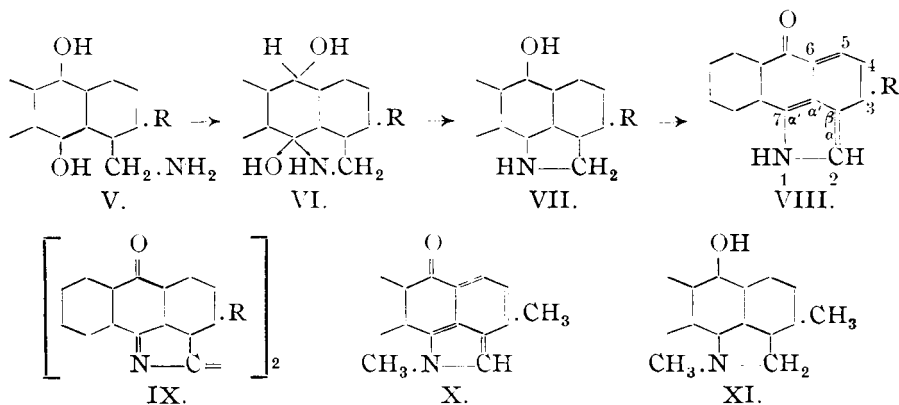
Läßt man auf 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon Zinkstaub und verd. Ammoniak im geschlossenen Gefäße oder unter Stickstoff unter zeitweisem Schütteln im Dunkeln unter milden Bedingungen einwirken, so sind die Erscheinungen zunächst dieselben wie mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$: es entsteht die luftempfindliche Lösung des 2-Methyl-1-cyan-anthrahydrochinons. Verwendet man dagegen konz. Ammoniak, läßt längere Zeit (12–24 Stdn.) bei gewöhnlicher Temperatur einwirken oder erhitzt kurz zum Sieden, dann wird die Flüssigkeit, wie der eine von uns schon vor Jahren mit Lothar Wanka beobachtet hat, über blaue und mißfarbene grüne Töne rotbraun. Wird diese Lösung rasch filtriert und mit Luft geschüttelt, dann wird sie blau, ist nun ziemlich luftbeständig und gibt mit Salzsäure einen dunkelvioletten Niederschlag. Schon die oberflächliche Prüfung seines physikalischen und chemischen Verhaltens läßt vermuten, daß er den durch Reduktion von α -Aroyl-anthrachinon-oximen erhaltenen 2-Aryl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrolen von Kap. I (Formel II) nahesteht. Diese Vermutung ist durch die nähere Untersuchung bestätigt worden.

Die Verbindung hat sich nicht unmittelbar in krystallisierter Form erhalten lassen, wohl aber über das leicht krystallisierende Perchlorat, indem man dieses bei Gegenwart von etwas Pyrogallol und Phenylhydrazin mit wäßrigem Pyridin behandelt. Die so gereinigte Verbindung bildet violette Nadeln, ist in trockenem Zustande luftbeständig und entspricht nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung in gefrierendem Phenol (43°) der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ON}$.

Über die Konstitution und die bei der Entstehung sich abspielenden Vorgänge kann kaum ein Zweifel bestehen. Das 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon wird zuerst zur Anthrahydrochinon-Stufe, die Gruppe -CN sodann zu $-\text{CH}_2\text{.NH}_2$ reduziert unter Bildung von 2-Methyl-1-[amino-methyl]-anthrahydrochinon (V, $\text{R} = \text{CH}_3$). Dieses geht, vielleicht über ein inneres Anlagerungsprodukt (VI) hinweg, unter Wasser-Verlust in 2-Methyl-1.9(N)-pyrrolino-anthranol (VII) über (in ammoniakalischer Lösung rot-

¹⁰⁾ B. 63, 2120 [1930].

braun), das sich an der Luft zu dem violetten 3-Methyl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrol (VIII) (in ammoniakalischer Lösung blau) oxydiert¹¹⁾:



Dieses Benzopyrrol bildet wie seine arylierten Derivate (II), besonders in hydroxyl-haltigen Mitteln, leicht Solvate, seine Lösungen zeigen daher gleichfalls verschiedene Farbe und Fluorescenz:

Lösungs- mittel	Ligroin	Benzol	Nitro- benzol	Pyridin	Alkohol	Eisessig	Phenol
Farbe	gelblich	rötlich- gelb	gelblich- rot	rot	rot	violettrot	violett
Fluorescenz	gelb- grün*	gelb	keine	orange- rot	zinnober- rot	leuchtend rot	rot*

* im ultravioletten Licht.

Die Fluorescenz wird wie bei allen Benzoylen- β . β' -benzopyrrolen (s. Kap. I) und Benzoylen- β . β' -benzofuranen¹⁾ durch Temperatur-Erhöhung infolge abnehmender Solvation verstärkt. Am Lichte werden die Lösungen mehr oder weniger rasch entfärbt, am raschesten durch ultraviolettes Licht.

In Ammoniak und verd. Natronlauge löst sich die Verbindung blau. Der Träger dieser Eigenschaft ist auch hier (s. Kap. I) der an Stickstoff gebundene Wasserstoff des Pyrrolkerns. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz gelbgrün und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt.

Verhalten bei der Oxydation: Die Verbindung wird an der Luft in alkalischer Lösung langsam, wenn amorph in Wasser aufgeschlämmt im Verlaufe von Tagen, rasch durch Ferricyankalium in alkalisch-alkoholischer Lösung, sofort durch angesäuertes Permanganat oder Brom in wäßrigem Pyridin, ferner durch Amylnitrit in heißem Nitro-benzol, ja langsam schon durch siedendes Nitro-benzol allein, oxydiert unter Bildung eines sehr schwer löslichen, bimeren, braunen Körpers, der unter den drei zuletztgenannten Bedingungen sofort in krystallisierter Form anfällt. Er hat die Zusammen-

¹¹⁾ Vielleicht sind einige der von de Diesbach und Mitarbeitern beschriebenen Derivate von [Amino-methyl]-oxy-anthracinonen (Helv. chim. Acta **11**, 1098 [1928], **13**, 120, 1275 [1930]) mit unseren Benzoylen-benzopyrrolen bzw. deren dimeren Oxydationsprodukten (s. u.) verwandt.

setzung $C_{32}H_{18}O_2N_2$, ist somit aus dem violetten Benzopyrrol durch Verlust von 2 H und Zusammentritt zweier Reste entstanden nach der Gleichung $2 C_{16}H_{11}ON - 4 H = C_{32}H_{18}O_2N_2$, entspricht daher höchstwahrscheinlich der Formel IX ($R = CH_3$). Es liegt somit eine gewisse Analogie vor zwischen seiner Bildung und der des Dehydro-indigos aus Indoxyl (bzw. aus Indigo selbst), wobei in allen Fällen der *N*-gebundene Wasserstoff des Pyrrolkerns verschwindet.

Der Formulierung des Oxydationsproduktes nach IX entspricht seine Unlöslichkeit in Natronlauge, der oxydative Abbau ($R = H$) zu Anthrachinon-*r*-carbonsäure und seine Fähigkeit, zwei verschiedenfarbige Küpen zu geben, erst eine blaue ($R = H$), dann eine gelbe, indem die beiden Anthrachinon-Reste nacheinander zur Anthrahydrochinon-Stufe reduziert werden. Die gelbe ist äußerst luft-empfindlich, wie etwa die braunen, zweiten Küpen des Indanthrens und Flavanthrens, und scheidet an der Luft über die blaue Küpe das Äthylen-Derivat wieder aus.

N-Methyl-Derivat: Die *N*-Methylierung des Benzopyrrols (VIII) geht wie die des *m*-Xylyl-benzoylen-benzopyrrols (II) mit Dimethylsulfat und Natronlauge sehr leicht vonstatten. Das 3-Methyl-*N*-methyl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrol (X) ist rot. Das an Stickstoff gebundene Methyl wirkt also auch hier hypsochrom. Dasselbe gilt für die Farben der zumeist lebhaft fluoreszierenden Lösungen in organischen Mitteln. Es ist unlöslich in Natronlauge und Ammoniak, gibt aber mit Zinkstaub und alkoholisch-wässrigem Ammoniak, zumal bei Luft-Ausschluß, schon bei gewöhnlicher Temperatur infolge der Bildung eines phenolischen Hydroxyls in Stellung 10 (XI) eine sehr luft-empfindliche, gelbe bis orangefarbene Küpe. Auch dieses *N*-Methyl-Derivat verbraucht in Eisessig¹²⁾ mit Permanganat und Schwefelsäure auf ganz blaß-violett-grau titriert, eine ungerade Zahl von 5 Äquiv. Sauerstoff wie das *N*-Methyl-*m*-xylyl-benzoylen-benzopyrrol (II). Auch hier will dieser Befund nichts besagen, da er wie dort zweifellos auf verwickelte, sich überdeckende Vorgänge zurückzuführen ist (s. Kap. I).

Benzoylen-benzopyrrole aus 1-Cyan-anthrachinon, 1.5-Dicyan-anthrachinon¹³⁾, 2.6-Dimethyl-1.5-dicyan-anthrachinon¹⁴⁾ und 1-Cyan-anthrachinon-4-carbonsäure¹⁵⁾.

Diese vier weiterhin geprüften Cyanverbindungen verhalten sich gegen alkalisiertes $Na_2S_2O_4$ wie 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon und geben bei längerer Einwirkung von Zinkstaub und konz. Ammoniak, die Carbonsäure auch schon mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge oder Ammoniak bei 60°¹⁶⁾, braune Küpen,

¹²⁾ In anderen Lösungsmitteln (Pyridin, Nitro-benzol) wurden bei schwer erkennbarem Farbenumschlag stark schwankende Werte erhalten.

¹³⁾ B. **62**, 109 [1929]; Coulson, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1931.

¹⁴⁾ A. **494**, 222 [1932].

¹⁵⁾ B. **63**, 2134 [1930].

¹⁶⁾ Wenn man die kalt bereitete Hydrosulfit-Küpe der 1-Cyan-anthrachinon-4-carbonsäure mit Salzsäure ansäuert und die entstandene Aufschlammung der 1-Cyan-anthrahydrochinon-4-carbonsäure kocht, so wird der Niederschlag rasch violett, enthält aber keine Benzoylen-benzopyrrol-carbonsäure, sondern 1-Cyan-anthrahydrochinon-4-carbonlacton, blau löslich in Benzol und stark verdünnter Natronlauge, violett in verd. Ammoniak. Das Lacton entsteht auch aus 1-Cyan-anthrachinon-4-carbonsäure in konz. H_2SO_4 mit Kupferpulver und zeigt die bekannten Eigenschaften der Anthrahydrochinon-4-carbonsäure-lactone; s. B. **62**, 1278, 1424 [1929], **63**, 2128, 2432 [1930].

die an der Luft rasch blau werden und dann mit Säure violette bzw. blaue Niederschläge geben, die alle wesentlichen Eigenschaften des Methyl-benzoylen-benzopyrrols (VIII) zeigen¹⁷⁾. In krystallisierter Form haben wir keinen dieser Niederschläge erhalten können, die Lösungen auch dieser Derivate zeigen nicht entfernt die Beständigkeit der arylierten Benzoylen-benzopyrrole (II). Wir haben uns damit begnügen müssen, das der Formel IX (R = H) entsprechende, dimere, braune Oxydationsprodukt aus 1-Cyan-anthrachinon in reiner, krystallisierter Form zu erhalten.

Beschreibung der Versuche.

3-Methyl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrol (VIII, R = CH₃).

3 g amorphes 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon¹⁸⁾ und 9 g Zinkstaub werden mit 180 ccm konz. Ammoniak in gut verschlossenem Gefäße 2 Tage im Dunkeln unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wobei die Farbe der Lösung über blaugrün in braungrün übergeht. Nach Zugabe von weiteren 3 g Zinkstaub und weiterem 12–24-stdg. Stehen wird die nunmehr dunkelbraunrote Lösung im stickstoff-gefüllten Trichter filtriert, der Filter-Rückstand mit konz. Ammoniak nachgewaschen und das Filtrat mit Luft geschüttelt, bis es über grün rein blau geworden ist, wobei sich schon etwas Benzopyrrol ausscheidet. Man versetzt mit 250 g Eis und 50 ccm konz. Salzsäure, filtriert vom violetten Niederschlag ab und trocknet diesen im Vakuum über Phosphorpentoxyd (2.5 g Rohprodukt).

Die Reinigung erfolgt über das schön krystallisierende Perchlorat. Man erhitzt zu diesem Zwecke 1 g Rohprodukt mit 30 ccm Aceton wenige Minuten zum Sieden, läßt erkalten, filtriert von auskrystallisierten Nebenprodukten ab, versetzt das wieder erhitzte rote Filtrat mit 1.5 ccm 70-proz. Überchlorsäure, wobei die Farbe nach blau umschlägt, und kühlt rasch ab. Das auskrystallisierte Perchlorat wird rasch auf dem Filter gesammelt, mit frisch destilliertem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus 1 g Rohprodukt 0.25–0.34 g Perchlorat. Es bildet einheitliche, lange, dunkelblaue Nadeln, die unter dem Mikroskop in der Durchsicht in dünner Schicht hellbraunviolett, in dickerer Schicht violett erscheinen.

4.601 mg Sbst.: 9.720 mg CO₂, 1.555 mg H₂O.

C₁₆H₁₁ON, HClO₄ (333.7). Ber. C 57.56, H 3.63. Gef. C 57.63, H 3.79.

Zur Bereitung des freien Benzopyrrols löst man 0.3 g Perchlorat zusammen mit 0.2 g Pyrogallol und einigen Tropfen Phenyl-hydrazin durch kurzes Erhitzen in 10 ccm Pyridin, kühlt rasch wieder ab und läßt sogleich in die lebhaft geschüttelte Lösung 15 ccm Wasser + 0.1 g Pyrogallol in dünnem Strahl einfließen. Es scheiden sich rasch 0.12 g des Benzopyrrols in sternförmig vereinigten, einheitlichen, violetten Nadeln aus, die alsbald von der Flüssigkeit getrennt, mit verd. Pyridin, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuum mit Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Für die Analyse wurde in ähnlicher Weise noch 2-mal umkrystallisiert, um die Möglichkeit einer Beimengung hellbrauner Krystalle (Oxydationsprodukt) auszuschalten, dann im kohlenensäure-gefüllten Vakuum-Exsiccator vorgetrocknet, gepulvert

¹⁷⁾ vergl. die Berichtigung A. 494, 223 [1932], Fußnote.

¹⁸⁾ B. 61, 979 [1928].

und bei 130° im Vakuum vollends getrocknet. Aus den Mutterlaugen läßt sich durch sofortiges Fällen mit Wasser noch etwas weniger reines Benzopyrrol gewinnen.

4.141 mg Sbst.: 12.450 mg CO₂, 1.865 mg H₂O. — 3.351 mg Sbst.: 0.183 ccm N (20°, 740.7 mm). — 0.108 g Sbst. in 13.3 g Phenol (kryoskop.): Δ im Mittel von 5 Ablesungen = 0.26°.

C₁₆H₁₁ON. Ber. C 82.40, H 4.72, N 6.01, Molgew. 233.
Gef. „ 82.00, „ 5.16, „ 6.20, „ 224.

Die Verbindung beginnt oberhalb 200° sich zu zersetzen und verkohlt bei weiterem Erhitzen. Sie ist unter dem Mikroskop in der Durchsicht violettrot und zeigt violettbraunen Oberflächenglanz. In trockenem Zustand zeigt sie auch im luft-gefüllten Gefäß im Dunkeln nach 1/2 Jahr noch keine Spuren einer Veränderung. Sie löst sich ziemlich leicht in Pyridin und Essigsäureanhydrid, schwerer in Alkohol, schwer in Eisessig und Xylol. Betr. physikalische und chemische Eigenschaften dieser Lösungen s. theoret. Teil. In kalter Natronlauge fast unlöslich, gibt sie mit heißer Natronlauge, mit konz. Ammoniak und alkohol. Kali dunkelblaue Lösungen, denen sie durch Äther vollkommen entzogen wird. Konz. Schwefelsäure löst gelbgrün, konz. Salzsäure schwer grünblau. Äther entzieht sie der salzsauren Lösung nicht. Die rote, fluoreszierende alkohol. Lösung wird durch wenig Lauge oder Salzsäure sofort fluorescenzlos blau. Die rote Lösung in Essigester scheidet mit Pikrinsäure ein grünes, krystallinisches, leicht dissoziierendes Pikrat aus.

Oxydationsprodukt IX: Wurde dargestellt durch Oxydation mit Ferricyankalium oder Amylnitrit. Am besten werden 0.2 g reines Benzopyrrol in 30 ccm Nitro-benzol mit 0.4 ccm Amylnitrit langsam erhitzt, bis bei Siedetemperatur völlige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten krystallisieren 0.11 g schwach braune, völlig einheitliche Nadeln. Sie wurden zur Analyse nochmals aus 200 Tln. Nitro-benzol umkrystallisiert.

3.990 mg Sbst.: 12.135 mg CO₂, 1.445 mg H₂O. — 2.871 mg Sbst.: 0.144 ccm N (19°, 748 mm). — 2.587 mg Sbst. (aus dem Benzopyrrol in wäßrigem Pyridin mit Ferricyankalium, 3-mal aus 200 Tln. Nitro-benzol krystallisiert): 7.870 mg CO₂, 0.940 mg H₂O.

C₃₂H₁₈O₂N₂. Ber. C 83.09, H 3.93, N 6.06.
Gef. „ 82.95, 82.97, „ 4.05, 4.07, „ 5.77.

Die Verbindung wird gegen 300° unt. Zers. schwarz. Sie ist in Aceton, Alkohol und Eisessig unlöslich, äußerst schwer löslich in Benzol und Pyridin, verhältnismäßig leicht in siedendem Nitro-benzol (1:200) und Trichlor-benzol. In Alkalien unlöslich, geht sie in konz. Schwefelsäure blau in Lösung und wird daraus durch Wasser wieder ausgeschieden. Durch Kupferpulver wird die blaue Lösung in H₂SO₄ grün und gibt nun mit Wasser einen blauen, alkali-löslichen Niederschlag. Heißes Phenyl-hydrazin bildet eine blaue, luft-empfindliche Lösung, desgleichen alkalisches Na₂S₂O₄ bei gewöhnlicher Temperatur. Die blaue Hydrosulfit-Küpe wird beim Sieden in wenigen Minuten gelb, mit Zinkstaub und Ammoniak rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3,N-Dimethyl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrol (X).

Man erhitzt 1 g rohes 3-Methyl-6.7-benzoylen- β . β' -benzopyrrol (VIII) mit 70 ccm Aceton einige Minuten zum Sieden, kühlt ab, filtriert und versetzt das rote Filtrat unter Schütteln im Verlaufe von 20 Min. abwechselnd mit kleinen Anteilen von im ganzen 4 ccm Dimethylsulfat und 10 ccm

20-proz. Natronlauge. Die Lösung wird zunächst blauviolett, zum Schluß tief violettrot. Nach weiteren 10 Min. Schütteln rührt man in die 10-fache Menge Wasser ein, dem etwas Kochsalz zugesetzt ist. Es fallen violettstichig rote Flocken des rohen *N*-Methyl-Derivates in einer Menge von 0.6 g, die im Vakuum getrocknet werden.

Auch hier wird die Reinigung über den Umweg des Perchlorats vorgenommen. Man zieht 1 g Rohprodukt mit 60 ccm siedendem Aceton aus, läßt erkalten, filtriert von Nebenprodukten ab und versetzt das erwärmte rote Filtrat mit 3 ccm 70-proz. Überchlorsäure. Man kühlt die nunmehr blaue Lösung sofort mit kaltem Wasser, wobei sich 0.4–0.5 g Perchlorat in langen, dunkelvioletten, metallisch schimmernden, in der Durchsicht unter dem Mikroskop hellviolett erscheinenden Nadeln ausscheiden, saugt ab, wäscht mit frisch destilliertem Äther und trocknet im Vakuum.

Das Perchlorat wird nach einer der folgenden Methoden in das freie *N*-Methyl-Derivat übergeführt: Man löst es entweder in der 15-fachen Menge Pyridin unter Erwärmen und versetzt mit dem 10–12-fachen Volumen Wasser, wobei das freie *N*-Methyl-Derivat in mikro-krystallinen, roten Nadeln in einer Menge von fast 90% d. Th. ausfällt. Oder man löst das Perchlorat in Alkohol, versetzt mit einer alkohol. Kaliumacetat-Lösung, filtriert nach erfolgter Ausscheidung des Kaliumperchlorats und versetzt das Filtrat mit Wasser, wobei das freie Pyrrol in roten Flocken ausfällt. Obgleich die so erhaltenen Produkte sich mühelos aus verd. Methanol umkrystallisieren lassen, ist die Verbindung erst nach oft wiederholtem Umlösen analysen-rein. Sie krystallisiert bei langsamem Abkühlen der Lösung in grün schillernden, roten, rhomben-förmigen Blättchen, bei raschem Abkühlen in roten Nadeln, die sich bei öfterem Befeuchten mit Lösungsmittel in die Blättchen umwandeln. Bisweilen treten geringe Mengen eines hartnäckig anhaftenden, farblosen Nebenproduktes zutage. Man befreit von diesem, indem man das Wasser in Anteilen zur Methanol-Lösung setzt und nach jedem Zusatz langsam krystallisieren läßt. Die ersten Anteile des Krystallisats fallen auf diese Weise in reinem Zustand, die späteren werden für sich weiter gereinigt.

3.277 mg Sbst.: 9.915 mg CO₂, 1.520 mg H₂O. — 4.015 mg Sbst.: 12.105 mg CO₂, 1.830 mg H₂O. — 3.751 mg Sbst.: 0.176 ccm N (20°, 753 mm). — 0.0164 g Sbst. in 15.415 g Nitro-benzol (kryoskop.): Δ = 0.037°.

C₁₇H₁₃ON. Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.66, Molgew. 247.
Gef. „ 82.51, 82.23, „ 5.19, 5.10, „ 5.42, „ 238¹⁹⁾.

Das *N*-Methyl-Derivat schmilzt nach vorhergehendem Sintern gegen 187° in starker Abhängigkeit von der Art des Erhitzens. Es löst sich leicht in Pyridin, Eisessig und Nitro-benzol, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Im Gegensatz zum *N*-Methyl-*m*-xylyl-benzoylen-benzopyrrol (s. Formel II) gibt es keine faßbaren Molekülverbindungen mit Methan-Kohlenwasserstoffen. In Natronlauge und Ammoniak löst es sich nicht, in konz. Schwefelsäure gelbgrün und wird aus dieser Lösung durch Wasser in roten Flocken wieder ausgeschieden. Gegen Luft und alkohol.-alkal. Ferricyankalium ist es viel beständiger als das nicht am Stickstoff methylierte Benzopyrrol. Die Eisessig-Lösung wird durch Permanganat + verd. Schwefelsäure, die pyridinische Lösung durch Brom sofort entfärbt.

¹⁹⁾ Die Konstante des verwendeten, nicht ganz reinen Nitro-benzols wurde durch reinstes Anthrachinon zu 82.9 (statt 70.7) bestimmt und dieser Wert der Berechnung zugrunde gelegt.

6.7-Benzoylen- β , β' -benzopyrrol (VIII, R = H) und sein bimeres Oxydationsprodukt (IX, R = H).

1-Cyan-anthrachinon wurde mit Zinkstaub und Ammoniak, wie beim 2-Methyl-1-cyan-anthrachinon beschrieben, in das violette Benzoylenbenzopyrrol²⁰⁾ übergeführt und dieses, weil nicht krystallisierbar, in rohem, amorphem Zustand auf sein Oxydationsprodukt verarbeitet. 5 g Rohprodukt wurden mit 250 ccm Nitro-benzol und 1 ccm Amylnitrit langsam bis zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung krystallisierte das Oxydationsprodukt in braunen Nadeln (0.6 g²¹⁾) und wurde für die Analyse zunächst 5-mal (das erste Mal mit Tierkohle) aus je 2000—2200 Tln. siedend. Nitro-benzol umkrystallisiert (einheitliche, lange Nadeln), wobei die Verluste schließlich verschwindend klein werden, dann, weil die Analysen-Werte die erlaubten Fehlergrenzen noch überschritten, im 10-mm-Kohlensäure-Vakuum bei 335—365⁰ sublimiert. Große, braune Nadeln.

3.313, 3.962 mg Sbst.: 10.100, 12.100 mg CO₂, 0.980, 1.155 mg H₂O. — 2.116 mg Sbst.: 0.118 ccm N (21.9⁰, 748 mm).

C₃₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 82.93, H 3.25, N 6.45.
Gef. „ 83.14, 83.29, „ 3.31, 3.26, „ 6.35.

Die Verbindung dunkelt bei etwa 490⁰ und schmilzt, wenn rasch erhitzt, bei 508—509⁰ (unkorr.) zu einer schwarzen Flüssigkeit. Sie unterscheidet sich von der in Stellung 2 methylierten (IX, R = CH₃) durch ihre noch um ein Mehrfaches gesteigerte Schwerlöslichkeit in organischen Mitteln; sie ist nahezu unlöslich in Pyridin und Eisessig, in siedendem Nitro-benzol löst sie sich im Verhältnis 1 : 2200. Konz. Schwefelsäure löst mit tieferer, in dünner Schicht violettroter Farbe. Alkalisches Na₂S₂O₄ gibt mit der amorphen Substanz eine grüne Küpe, die bei nicht zu starker Verdünnung ein grünes, recht luft-beständiges Kúpensalz ausscheidet und auf Baumwolle braune Töne erzeugt. Die grüne Küpe verhält sich gegen Hydrosulfit in der Siedehitze und gegen Zinkstaub wie die blaue Küpe des in Stellung 2 methylierten Körpers. Das grüne Kúpensalz kann zur Reinigung des Äthylen-Derivates IX verwendet werden. Von CrO₃ in verd. Schwefelsäure wird auch die amorphe Verbindung IX sehr langsam angegriffen. Nach 5¹/₂-stdg. Kochen von 1.45 g Substanz mit 4.5 g CrO₃ in 170 g Wasser + 30 ccm konz. Schwefelsäure waren noch etwa 0.9 g ungelöst, davon 0.4 g in Ammoniak löslich, der Rest unveränderte Substanz²²⁾. Die aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Säure erwies sich, durch Abtrennung eines in Eisessig unlöslichen Nebenproduktes und folgendes Umkrystallisieren aus konz. Salpetersäure gereinigt, als Anthrachinon-1-carbonsäure.

Die Mikroanalysen wurden wieder in dankenswerter Weise von Hrn. Priv.-Doz. Dr.-Ing. Max Boëtius ausgeführt.

²⁰⁾ Das gleiche Benzoylenbenzopyrrol entsteht aus 1-Cyan-2-brom-anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak, indem das Brom quantitativ herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wird.

²¹⁾ Bessere Ausbeuten (gegen 30%) erzielt man durch 1—2-stdg. Kochen des Benzoylenbenzopyrrols mit Ferricyankalium und Natronlauge und Auskochen des braunen Niederschlags mit Natronlauge und Ammoniak. Der Farbstoff kann dann durch Nitro-benzol oder Erhitzen auf 400⁰ oder über sein grünes Kúpensalz (s. u.) weiter gereinigt werden.

²²⁾ Behaftet mit einem Oxydations-Zwischen- oder -Nebenprodukt, das nach Wieder-amorph-machen durch konz. Schwefelsäure und Wasser in kaltem alkalischem Na₂S₂O₄ leicht in braunrote Lösung geht, während der Äthylen-Körper (IX) in Form seines grünen Kúpensalzes (s. o.) zurückbleibt.