

Ich habe nicht bestritten, daß die Doppelbindung in der Dienolform des Glucose-Moleküls von 1.2 über 2.3 nach 3.4 wandern kann; dafür sprechen ja zahlreiche Beobachtungen<sup>22)</sup>; mir erscheint vielmehr die Nef'sche These, daß die Spaltung des Zucker-Moleküls erst am Ende der Wanderung im Zustand des 3.4-Dienols erfolgen soll, abgesehen von Gründen der Doppelbindungs-Regel, auch deshalb höchst unwahrscheinlich, weil nicht einzusehen ist, warum die Spaltung nicht bereits bei der Stufe des 1.2- oder 2.3-Dienols eintreten sollte. Solche Spaltungen können aber nach der Nef'schen Auffassung kein Methyl-glyoxal liefern, das sich nach Nef erst bei der 3.4-Spaltung bilden könnte. Daher erklärt die Nef'sche These nicht die quantitative Spaltung in der Mitte des Glucose-Moleküls, während sie sich nach der Doppelbindungs-Regel ohne weiteres aus der Bildung und Spaltung des Anfangsgliedes, eines 1.2-Dienols, ergibt.

Wir deuten also die beiden Spaltungs-Reaktionen in der Hexaphenyläthan- und Zucker-Reihe in der gleichen Weise: in beiden Fällen sind im Moment der Spaltung Doppelbindungen vorhanden, die die Bindungs-Energie der in 3-Stellung zur Doppelbindung stehenden C—C-Bindung gemäß der Regel verringern. Der Betrag der Dissoziations-Arbeit wird nahezu durch die Lösungswärme der bei der Spaltung entstehenden Radikale gedeckt, von denen die Radikale der Triphenyl-methyl-Reihe unter den Versuchs-Bedingungen beständig sind, die der Zucker-Reihe aber sofort weitere Veränderungen erleiden.

Ludwigshafen a/Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

### 158. Roland Scholl und Ed. Johannes Müller: Isomerie-Erscheinungen bei Oximen von 1-Aroyl-anthrachinonen und über Benzoylen-morphanthridon (V. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]  
(Eingegangen am 1. April 1935.)

#### I. Isomere Monoxime des 1-Benzoyl-anthrachinons.

Von den theoretisch möglichen struktur- und raum-isomeren Monoximen der 1-Aroyl-anthrachinone ist bisher immer nur eines aufgefunden, aber schon bei früheren Gelegenheiten<sup>2)</sup> die Vermutung ausgesprochen worden, daß die erhaltenen Rohprodukte auch Isomere in untergeordneter Menge enthalten. Diese Vermutung ist jetzt bei Ansätzen mit größeren Mengen am 1-Benzoyl-anthrachinon bestätigt worden.

Es konnten aus diesem mit Hydroxylamin in siedender alkoholisch-soda-alkalischer Lösung 3 Isomere erhalten werden: 1)  $\alpha$ -Oxim, das einzige früher beschriebene<sup>3)</sup>: Blaßgelbe Nadeln oder Blättchen, Schmp. 230<sup>0</sup> bei raschem Erhitzen. Ausbeute über 50%; 2)  $\beta$ -Oxim: Kanariengelbe Rhomben, Zers.-

<sup>22)</sup> vergl. K. Neuberg, l. c. [1935] und meine eigenen Ausführungen, Ztschr. Elektrochem. **39**, 979 [1933].

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: B. **64**, 639 [1931]. <sup>2)</sup> B. **60**, 1245 [1927], **64**, 318, 639 [1931].

<sup>3)</sup> B. **61**, 973 [1928] (dort noch als Ketoxim aufgefaßt), B. **64**, 315, 639 [1931].

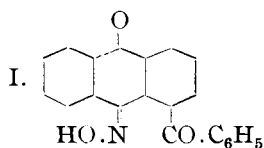
Pkt. etwa 210°, Ausbeute unter 3%; 3)  $\gamma$ -Oxim: Bläßgelbe, rhombische Blättchen, Zers.-Pkt. etwa 218°, Ausbeute wenig größer als beim  $\beta$ -Oxim.

Die drei Oxime sind von normaler Konstitution wie die Monoxime anderer, aliphatischer und aromatischer, 1,4-Diketone<sup>4)</sup>, denn sie lösen sich in verd. Natronlauge,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim braungelb,  $\gamma$ -Oxim fast farblos, und werden aus diesen Lösungen durch Salzsäure unverändert gefällt.

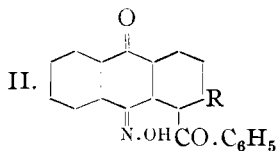
$\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim zeigen gemischt starke Schmelzpunkts-Depression.  $\beta$ -Oxim wird aber durch siedendes Nitro-benzol — langsam schon durch siedenden Eisessig — in das  $\alpha$ -Oxim als stabilere Form umgelagert, gibt daher wie dieses Benzoylen-morphanthridon<sup>1)</sup> (VIII), auch geben beide mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und Natronlauge leicht das früher für ein Radikal gehaltene, violette Benzoylen- $\beta, \beta'$ -benzopyrrol<sup>5)</sup> (entsprechend VII).  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim haben daher die gleiche Struktur, beide sind 1-Benzoyl-anthrachinon-(9)-oxime, aber von verschiedener Konfiguration.

Das  $\gamma$ -Oxim ist von diesen beiden grundverschieden. Es läßt sich nicht zu Benzoylen-morphanthridon anhydrieren, mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  + Natronlauge wird es erst unter schärferen Bedingungen zu Benzoylen- $\beta, \beta'$ -benzopyrrol reduziert, bei milder Einwirkung gibt es eine rote Dihydro-Küpe, aus der es durch Luft zurückgebildet wird (Trennungsmethode von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim). Vor allem tritt bei ihm im Gegensatz zu den zwei anderen leicht — schon mit siedendem Eisessig — die Beckmannsche Umlagerung ein. Dabei entsteht Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid. Das  $\gamma$ -Oxim ist somit strukturisomer mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim. Nach dem Produkt der Beckmannschen Umlagerung ist es Anthrachinonyl-(1)-phenyl-ketoxim in der *anti*-Phenyl-Form III. Nach der für sein In-Lösung-Bringen erforderlichen höheren Konzentration der Natronlauge scheint es etwas schwächer saure Eigenschaften zu haben als die isomeren Chinon-oxime.

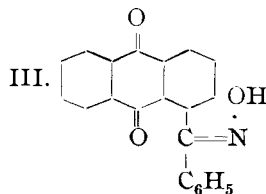
Zur Beantwortung der Frage nach der Konfiguration der raum-isomeren Chinon-oxime —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim — können verschiedene Beobachtungen herangezogen werden, die mit großer Wahrscheinlichkeit übereinstimmend zu der Annahme führen, daß das  $\alpha$ -Oxim die *anti*-Form I, das  $\beta$ -Oxim die *syn*-Form II ist<sup>6)</sup>. Verhältnismäßig einfach ist die Deutung der Beobachtungen beim  $\beta$ -Oxim. Dieses ist im Gegensatz zum  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxim, die blaßgelb sind, lebhaft gelb und im Gegensatz zu den genannten durch siedenden chlorwasserstoffhaltigen Alkohol nicht verätherbar. Beides spricht für eine dichtere Atomgruppierung in Bezug auf das Oxim-Hydroxyl beim  $\beta$ -Oxim nach Formel II und damit verbundene sterische Behinderung.



$\alpha$ -Oxim  
9-*anti*-Chinon-oxim



$\beta$ -Oxim (R=H)  
9-*syn*-Chinon-oxim



$\gamma$ -Oxim  
*anti*-Ketoxim.

<sup>4)</sup> Blaise, Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1686 [1914]; Guyot, Catel, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1140 [1906].

<sup>5)</sup> B. **67**, 1922 [1934].

<sup>6)</sup> *syn*- und *anti*- sollen die Lage des Oxim-Hydroxyls zum Aroylrest bezeichnen.

$\beta$ -Oxim wird durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit reinem Nitro-benzol, wie schon angeführt, in  $\alpha$ -Oxim umgelagert, daneben entsteht ein wenig Benzoylen-morphanthridon<sup>1)</sup> (VIII), wie nach früheren Angaben auch aus dem  $\alpha$ -Oxim (mit 12 Tln. siedend. Nitro-benzol nach 20 Min. 2.5%)<sup>7)</sup>. Durch siedend. chlorwasserstoff-haltiges Nitro-benzol werden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim rasch in Benzoylen-morphanthridon verwandelt. Seine Bildung aus dem  $\beta$ -Oxim erfolgt aber in beiden Fällen gemäß folgenden Überlegungen höchstwahrscheinlich nicht unmittelbar, sondern über das durch Umlagerung zunächst entstandene  $\alpha$ -Oxim. Das früher beschriebene und einzige bekannte Oxim des 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinons<sup>8)</sup>, das ursprünglich für ein Ketoxim gehalten wurde, aber zweifellos ein Chinon-oxim darstellt, weil es, wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim des 1-Benzoyl-anthrachinons leicht zu einem Benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrol (VII) reduzierbar ist<sup>9)</sup>, entspricht in seiner lebhaft gelben Farbe und seiner — was wir neuerdings festgestellt haben — Nicht-verätherbarkeit durch siedend. chlorwasserstoff-haltigen Alkohol ganz dem  $\beta$ -Oxim des 1-Benzoyl-anthrachinons. Abweichend von ihm läßt es sich aber weder in eine raum-isomere  $\alpha$ -Form umlagern — es ist offenbar durch das Methyl in Stellung 2 konfiguratv stabilisiert —, noch, wie schon früher festgestellt<sup>9)</sup> und neuerdings bestätigt worden ist, zu einem Benzoylen-morphanthridon (VIII) anhydrieren, verliert sich vielmehr hierbei in Ausweich-Reaktionen (s. Kap. II). Man darf daraus schließen, daß die Benzoylen-morphanthridon-Bildung nur den  $\alpha$ (*anti*)-Formen eigentümlich ist, daß also die zur Erörterung stehende Anhydrierung des  $\beta$ -Oxims II zum Benzoylen-morphanthridon nicht direkt erfolgt, sondern aus dem zunächst durch Umlagerung entstandenen  $\alpha$ -Oxim.

Wenn man sich nun auf den Boden des Meisenheimerschen Lehrsatzes stellt, wonach bei Ablösung des Oxim-Hydroxyls oder substituierten Oxim-Hydroxyls vom Stickstoff die *anti*-Form in Reaktion tritt, und an der früher<sup>1)</sup> gemachten Annahme festhält, daß die Bildung des Benzoylen-morphanthridons in einer Anlagerung des Phenyls an die  $>C:N$ -Doppelbindung und darauffolgender Wasser-Abspaltung besteht, dann muß das  $\alpha$ -Oxim gemäß der a. a. O. schon benutzten, jetzt konfiguratv aufzufassenden Formulierung das *anti*-Oxim I sein. Diese Betrachtung führt also zu dem selben Schluß, der aus der Annahme, das  $\beta$ -Oxim sei die *syn*-Form indirekt zu ziehen war<sup>10)</sup>.

Auffallend und unseres Wissens bei Oximen sonst nicht beobachtet, ist die erwähnte Verätherbarkeit des  $\alpha$ -<sup>7)</sup> und  $\gamma$ -Oxims durch siedend. chlorwasserstoff-haltigen Alkohol. Die Oxime werden dabei nicht, was man zur Erklärung dieses Sonderverhaltens anzunehmen geneigt sein

7) B. 64, 315 [1931].

8) B. 61, 981 [1928].

9) B. 64, 72 [1931].

<sup>10)</sup> Wir halten dabei an der früher schon erörterten und wohlbegründeten Voraussetzung fest, daß die Benzoylen-morphanthridone nicht Folgeprodukte primärer Beckmannscher Umlagerung sind (B. 64, 640 [1931]), was hier nochmals zu betonen ist, weil die entgegengesetzte Voraussetzung auch zu entgegengesetzten Schlußfolgerungen bezüglich der Konfiguration der Oxime führen würde. Den früher a. a. O. gegen die Annahme, die Benzoylen-morphanthridone seien über Produkte der Beckmannschen Umlagerung entstanden, vorgebrachten Beweisgründen sei ergänzend hinzugefügt, daß einerseits die Beckmannsche Umlagerung am Anthrachinon-oxim sich nur mit ungewöhnlichen, drastischen Mitteln vollzieht (Beckmann, Liesche, B. 56, 17 [1923]), während andererseits die Benzoylen-morphanthridone u. a. schon durch siedendes reines Nitro-benzol und durch Benzol bei 200° aus den 1-Aroyl-anthrachinon-oximen gebildet werden (B. 64, 317 [1931]).

könnte, primär zu leicht verätherbaren hydroxylierten Oxazinen cyclisiert. Es handelt sich vielmehr um echte Oxim-äther, denn der Äther des  $\alpha$ -Oxims wird ebenso leicht wie das Oxim selbst zu Benzoylen-morphanthridon anhydriert<sup>11)</sup>, und der Äther des  $\gamma$ -Oxims gibt mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und Natronlauge eine rote Küpe wie das  $\gamma$ -Oxim selbst. Die Leichtigkeit, mit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxim sich wie Säuren durch chlorwasserstoff-haltigen Alkohol verestern lassen, muß also wohl auf die säure-verstärkende Wirkung der zwei freien Carbonyle zurückgehen.

## II. Die Chinon-oxime des 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinons und Mesityl-anthrachinonyl-(1)-ketons.

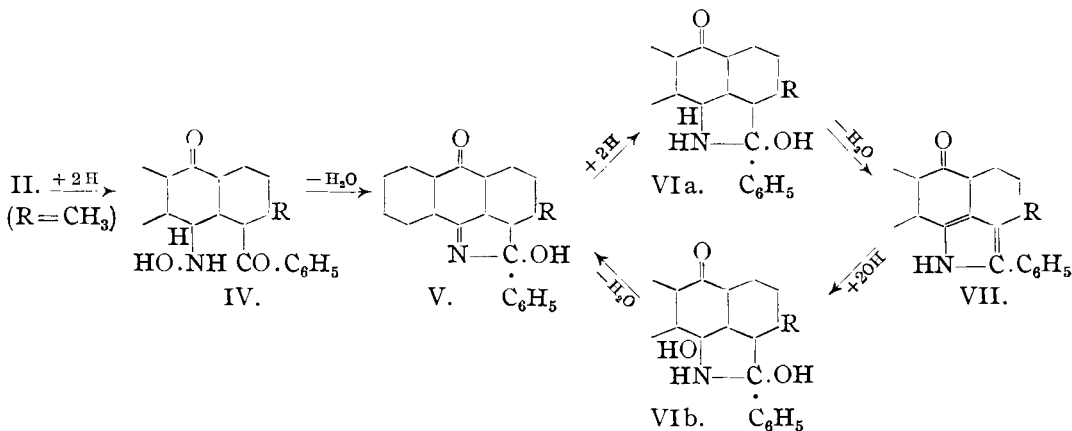
1) Die bisher nur in einer Form bekannten 2-Methyl-1-aryol-anthrachinon-(9)-oxime<sup>8)</sup> sind mit ihrer kanariengelben Farbe, der Unfähigkeit, durch siedenden chlorwasserstoff-haltigen Alkohol veräthert zu werden, und ihrer Nicht-anhydrierbarkeit zu Benzoylen-morphanthridonen<sup>9)</sup> (beides mit Aryol =  $\text{C}_6\text{H}_5$  festgestellt) Abbilder der  $\beta$ -Form des 1-Benzoyl-anthrachinon-oxims und daher wie dieses als *syn*-Oxime entsprechend Formel II zu betrachten.

Durch siedendes chlorwasserstoff-haltiges Nitro-benzol, das 1-Benzoyl-anthrachinon-oxim rasch und vollständig zu Benzoylen-morphanthridon anhydriert, wird 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon-oxim (II,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ),  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , zu einer fast farblosen, in Natronlauge unlöslichen Verbindung vom Schmp. 266—267<sup>0</sup> reduziert, vielleicht durch Hydroxylamin, denn es entsteht dabei bisweilen in nicht unerheblicher Menge rückgebildetes 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon. Das Reduktionsprodukt entspricht der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , enthält somit 2 H mehr als das entsprechende Benzoylen-morphanthridon enthalten würde, hat aber mit diesem nicht das geringste zu tun. Seine Umsetzungen lassen erkennen, daß bei seiner Bildung der Phenyl- und der Anthrachinon-Rest nicht verändert worden sind. Über die Frage, wie die sonach verbleibenden Molekül-Rümpfe  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{N} \end{array} \right. \text{C}_6\text{H}_5 \right\rangle \text{HO}$  miteinander verbunden sind, erhalten wir Aufschluß durch folgende Beobachtungen: Die Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  wird außerordentlich leicht weiter reduziert zu dem bekannten, bisher nur durch direkte Reduktion des Oxims erhaltenen, violetten 3-Methyl-2-phenyl-6.7-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrol<sup>8)</sup> 5)  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{ON}$  (VII). Durch mehrstündiges Einleiten von Luft in die blaue Lösung dieses Farbstoffs in Natronlauge bis zur Farblosigkeit wird sie wieder ausgeschieden<sup>12)</sup>. Diese Rückbildung läßt sich am einfachsten in folgender Weise erklären: Das Benzoylen-benzopyrrol (VII) addiert 2 OH an die Kohlenstoffe  $\alpha$  und  $\alpha'$  des Pyrrols als Enden eines konjugierten Systems, das nicht faßbare Additionsprodukt VIb anhydriert sich sofort unter Rückbildung der Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , die demnach der Formel V entspricht und zu bezeichnen ist

<sup>11)</sup> Ein vergleichbarer Vorgang ist die beim Niederschreiben dieser Arbeit uns bekannt gewordene Bildung von Flavanthren aus dem Dioxim-äther des  $\alpha$ -Dianthrachinonyls nach Neresheimer u. Reich, I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 599914; C. 1934, II 2605.

<sup>12)</sup> Es dürfte sich hierbei um eine allgemeine Reaktion der 2-Aryl-6.7-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrole handeln, was durch weitere Versuche zu entscheiden ist.

als 3-Methyl-2-phenyl-2-oxy-6.7-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzo- $[\alpha$ -pyrrolenin]<sup>13)</sup>:



Die Bildung dieses Pyrrolenins V aus II geht wahrscheinlich über eine sich anhydrierende und cyclisierende, hypothetische Verbindung IV; seine Reduktion zu VII wäre in der letzten Stufe, der Anhydrierung des hypothetischen Zwischengliedes VIa, ein Seitenstück zu dem Übergang der 1-Aroyl-anthrachinone in die violetten Aryl-benzoylen-benzofurane in seiner letzten Stufe, der Anhydrierung der Oxy-aryl-dihydro-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzofurane<sup>14)</sup>.

2) Das bisher noch nicht beschriebene Oxim des Mesityl-anthrachinonyl-(1)-ketons, von dem einen von uns mit Edmund Stix für die Konstitutions-Ermittlung der damals noch nicht als Benzoylen-morphanthridone erkannten „Oxim-anhydride“ dargestellt und oberflächlich untersucht, muß, da sich Phenyl-mesityl-ke-ton auch nicht spurenweise oximieren läßt<sup>15)</sup>, ein Chinon-oxim sein, nach der Analogie in Bildungsweise, Ausbeute, Farbe mit dem Hauptprodukt der Oximierung des 1-Benzoyl-anthrachinons zu schließen, das Chinon-(9)-oxim in der *anti*-Form, entsprechend Formel I. Es gibt natürlich kein Benzoylen-morphanthridon. Durch siedende alkohol. Salzsäure entsteht leicht Anthrachinon-1-carbonsäure-ester, was nicht auf Beckmannsche Umlagerung zurückgeführt zu werden braucht, vielmehr die Folge-Reaktion primärer Entoximierung sein kann, da höher methylierte, rein aromatische Ketone durch Säuren hydrolytisch gespalten

<sup>13)</sup> Es ist zu erwägen, ob nicht das wegen Substanzmangels seinerzeit nur dürftig untersuchte Oxydationsprodukt des Xylyl-benzoylen-benzopyrrols der Formel XIV in B. **60**, 1252 [1927] mit KMnO<sub>4</sub> („Keton-imid“), von dem nur eine Stickstoff-Bestimmung vorliegt, analog gebaut ist, aber, weil dort R = H, im Oxy-pyrrolenin-Ring weniger stabil als hier, wo R = CH<sub>3</sub>. Das a. a. O. mit Formel XIII aufgeführte Oxydations-Zwischenprodukt enthält vielleicht gleichfalls den Pyrrolenin-Ring, aber mit OH in Stellung  $\alpha'$  statt in  $\alpha$ .

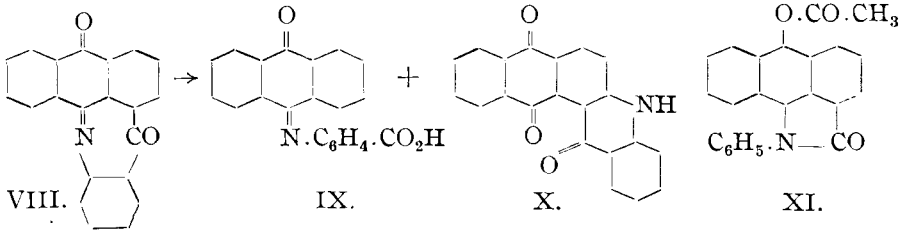
<sup>14)</sup> B. **66**, 516 [1933], **67**, 1919 [1934]. — Die Stufen zwischen II und VII können nicht nur durch typische Reduktionsmittel in einem Zuge durchlaufen werden. Das Oxim II wird schon durch alkohol. Salzsäure bei 150° z. T. bis zum Benzoylen-benzopyrrol VII reduziert.

<sup>15)</sup> Hantzsch, B. **23**, 2772 [1890]; Smith, B. **24**, 4052 [1891].

werden, z. B. Benzoyl-mesitylen verhältnismäßig leicht in Benzoesäure und Mesitylen<sup>16)</sup>.

### III. Über Benzoylen-morphanthridon.

1) Benzoylen-morphanthridon (VIII) verdankt die Aufklärung seiner Konstitution den Produkten der Kalischmelze: Anthrachinon-anil-*o*-carbonsäure (IX) und Phthalyl-acridon (X)<sup>1)</sup>. Während die



Anil-carbonsäure ein unmittelbarer Abkömmling ist, stellt das in überwiegender Menge gebildete Phthalyl-acridon ein Produkt zweiter Ordnung dar, dessen Vorläufer, das 1-Anthraniloyl-anthrachinon (XII) so rasch verschwindet, daß es nicht gefaßt werden konnte. Diese Lücke haben wir nahezu vollkommen ausfüllen können.

Beim Behandeln von Benzoylen-morphanthridon mit siedend. konz. alkoholischem Kali entstehen u. a. zwei Hydroverbindungen, eine in Alkalilauge rot und eine darin blau lösliche, die auf Grund ihrer verschiedenen Luft-Empfindlichkeit getrennt werden können. Die rot lösliche, aus dem Morphanthridon auch durch längeres Behandeln mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in siedender Natronlauge erhältlich, wird durch Luft rasch in Form einer gelben, schön krystallisierenden Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  vom Zers.-Pkt. 254—257° ausgeschieden, und diese Verbindung durch  $\text{CrO}_3$  in Eisessig glatt zu Benzoylen-morphanthridon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , zurückoxydiert. Die rot lösliche Hydroverbindung muß daher Formel XV entsprechen, die gelbe Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  ist 9-Oxy-5.10-benzoylen-morphanthridin<sup>17)</sup> (XVI).

Die in Alkalilauge blau lösliche Hydroverbindung wird durch Salzsauer-machen der nach Ausscheidung des Oxy-benzoylen-morphanthridins hinterbliebenen blauen Lösung als orangeroter Niederschlag gefällt. Sie hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , krystallisiert aus Eisessig in großen, roten, rhombischen Tafeln und beginnt bei etwa 235° sich zu zersetzen. In der hinter dem Anthrahydrochinon weit zurückbleibenden Luft-Empfindlichkeit ihrer alkalischen Lösung und ihren sonstigen Eigenschaften erinnert sie an die Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactone<sup>18)</sup>. Gleich diesen ist sie in Substanz rot und löst sich in verd. Alkalilauge, leicht auch schon in verd. Natriumcarbonat blau, in reinem Pyridin rot, in wäßrigem Pyridin unter Bildung des

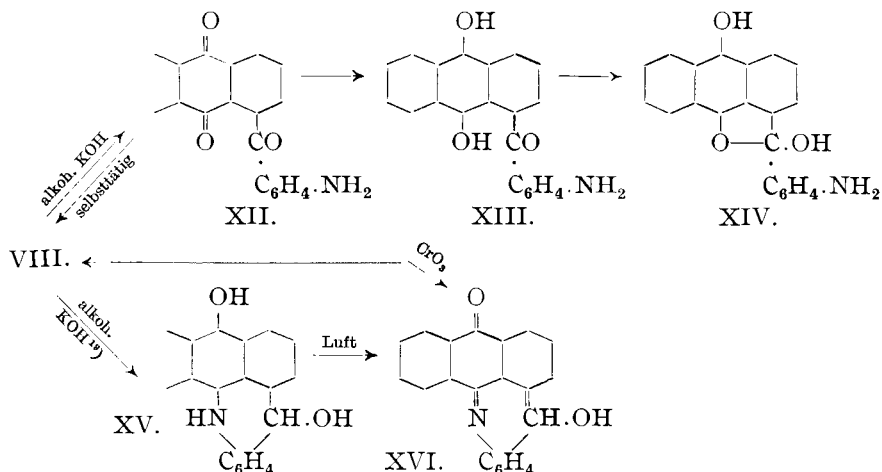
<sup>16)</sup> Klages, B. **32**, 1556 [1899]; Weiler, B. **32**, 1908 [1899].

<sup>17)</sup> Ob die Bildung des Oxy-benzoylen-morphanthridins auf dem durch die Formeln VIII → XV → XVI veranschaulichten kurzen Wege oder aber durch Öffnung und Wiederschließung des 7-Ringes vor sich geht, vergleichbar der Formulierung für das Lactol (VIII → XII → XIII → XIV), muß dahingestellt bleiben.

<sup>18)</sup> B. **62**, 1278 [1929], **63**, 2128, 2432 [1930].

heteropolaren Salzes gleichfalls blau. Abweichend von den genannten, leicht verseifbaren Lactonen ist sie aber gegen siedende verd. Natronlauge unter Stickstoff beständig. Beim stundenlangen Einleiten von Luft wird ihre warme, verd., alkalische, blaue Lösung, wie die gleichfalls blaue, aber von ihr grundverschiedene, äußerst luft-empfindliche, normale Hydrosulfit-Küpe<sup>9)</sup> des Benzoylen-morphanthridons,  $C_{21}H_{11}O_2N$ , unter Ausscheidung von Benzoylen-morphanthridon entfärbt.

Will man das Verhalten des roten Körpers  $C_{21}H_{15}O_3N$  in einer Formel zusammenfassen, dann gelangt man zu der Lactolring-Formel XIV als bestem Ausdruck der Tatsachen:



In organischen Lösungsmitteln ist das Lactol leicht veränderlich und hat anscheinend gleich dem Benzhydrol, als dessen Abkömmling man es betrachten kann, dem Fluorenalkohol und insbesondere dem Xanthhydrol Neigung, Wasser abzuspalten und in sein Äther-anhydrid ( $C_{21}H_{14}O_2N$ )<sub>2</sub>O überzugehen<sup>20)</sup>. Formal vergleichbar wäre dieses Lactol-anhydrid den Disacchariden vom Trehalose-Typ, die Fehlingsche Lösung nicht reduzieren und kein Osazon bilden.

Es ergibt sich nunmehr, wenn man absieht vom Oxy-benzoylen-morphanthridin XVI, folgendes Bild: Alkohol. Kali bricht den 7-Ring des (gelben) Benzoylen-morphanthridons an der C : N-Doppelbindung auf und bildet das als Vorläufer des Phthalyl-acridons X zu betrachtende 1-[o-Amino-benzoyl]-anthracinon XII. Das Chinon wird durch das alkohol. Kali zur Anthrahydrochinon-Stufe (XIII) reduziert, und diese unter Wasserstoff-Verschiebung zum (roten) furanoiden Lactol XIV als erstem faßbaren Reduktionsprodukte cyclisiert. Der eigenartigen Konstitution des Lactols entspricht sein eigenartiges Verhalten: Durch längeres Einwirken von Luft auf seine siedende Lösung in Natronlauge wird es über 1-Anthraniloyl-anthracinon (XII) in Benzoylen-morphanthridon (VIII) zurückverwandelt.

<sup>19)</sup> Benzophenon gibt mit siedend. alkohol. Kali Benzhydrol (Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 327 [1908]), Anthracinon bekanntlich Anthrahydrochinon.

<sup>20)</sup> Xanthhydrol wird schon beim Umkrystallisieren aus Chloroform in Xanthhydrol-äther verwandelt (Rich. Meyer, Saul, B. **26**, 1279 [1893]).

2) Erneute Anläufe zur Synthese des Benzoylen-morphanthridons aus 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure sind, wie die seinerzeit mitgeteilten<sup>1)</sup>, erfolglos geblieben. Erwähnenswert ist nur als erster Vertreter einer besonderen Art von Anthracen-Derivaten das bei dieser Gelegenheit erhaltene, den Anthrahydrochinon-1-carbonsäure-lactonen<sup>18)</sup> entsprechende, leuchtend rote Acetyl-9-anilino-anthranol-(10)-1-carbonsäure-lactam (XI).

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Isomere Oxime des 1-Benzoyl-anthrachinons.

Zur Trennung der isomeren Oxime wurde die frühere Vorschrift<sup>8) 7)</sup> zur Oximierung etwas abgeändert.

$\alpha$ - oder *anti*-1-Benzoyl-anthrachinon-oxim (I), Schmp. unter schwacher Zersetzung 230°.

Wir kochten 39 g Keton, 12 g salzsaures Hydroxylamin und 16 g calc. Soda 14 Stdn. mit 6 l Alkohol, filtrierten heiß und dampften die dunkelgrüne Lösung auf 1.5 l ein. Nach mehreren Stdn. sind 20—25 g  $\alpha$ -Oxim in ziemlich reiner Form auskrystallisiert (Mutterlauge M), das wie früher angegeben gereinigt wird.

Im Gegensatz zu früheren Angaben<sup>7)</sup> genügt schon kurzes Kochen mit chlorwasserstoff-haltigem Alkohol, z. B. 20 Min. mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol, zur quantitativen Verätherung. Dieser Oxim-äther wird mindestens ebenso leicht wie das freie Oxim<sup>8) 7)</sup> zum Benzoylen-morphanthridon (VIII) anhydriert, das hierbei in besonders reiner Form anfällt.

$\beta$ - oder *syn*-1-Benzoyl-anthrachinon-oxim (II), Zers.-Pkt. etwa 210°

Die Ausbeute an diesem Isomeren kann aus bisher nicht festgestellten Gründen nicht unerheblich schwanken. Es wird aus der Mutterlauge M des  $\alpha$ -Oxims gewonnen. Tritt seine Menge hinter den üblichen Durchschnitt stark zurück, so scheidet die Mutterlauge beim längeren Stehen weiterhin  $\alpha$ -Oxim, durch  $\gamma$ -Oxim verunreinigt, aus (2—3 g), und das  $\beta$ -Oxim muß dann aus den Endlaugen gewonnen werden, was mühsam und verlustreich ist. Hat es sich aber in etwas größerer Menge gebildet, dann krystallisiert bei längerem Stehen der Mutterlauge M ein Gemisch (4—5 g) der drei Isomeren, worin die lebhaft gelben, gut ausgebildeten Rhomben des  $\beta$ -Oxims von den fast farblosen Blättchen und Nadeln der andern deutlich zu unterscheiden sind. In diesem Falle braucht man nur aus Alkohol 1- oder 2-mal umzukrystallisieren. Das  $\beta$ -Oxim scheidet sich in schönen, gelben Rhomben ab, die nach Farbe und Krystallform vom Oxim des 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinons<sup>18)</sup> schwer zu unterscheiden sind. Die Ausbeute beträgt etwa 3%. Zers.-Pkt. bei etwa 210° nach vorherigem Sintern. Gibt mit  $\alpha$ -Oxim starke Schmelzpunkts-Depression.

4.259 mg Sbst.: 12.075 mg CO<sub>2</sub>, 1.565 mg H<sub>2</sub>O. — 4.760 mg Sbst.: 0.184 ccm N (21.6°, 745.6 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 77.0, H 4.00, N 4.28. Gef. C 77.3, H 4.11, N 4.39.

Das  $\beta$ -Oxim löst sich in Natronlauge wie das  $\alpha$ -Oxim braungelb, wird aber im Gegensatz zu diesem durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 120 Tln. 2% HCl enthaltendem Alkohol nicht veräthert. Über Nacht krystallisierte es zum größten



Teile wieder aus. Auch die Mutterlauge enthielt unverändertes Oxim. Es gibt wie das  $\alpha$ -Oxim mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  oder besser Zinkstaub und alkohol. Ammoniak 2-Phenyl-6.7-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrol (VII, R = H)<sup>5)</sup>. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 12 Tln. frisch destilliert. Nitro-benzol wird es in  $\alpha$ -Oxim umgelagert, das beim Erkalten in fast farblosen Balken auskrystallisiert (Schmp. bei raschem Erhitzen 224—228°, Misch-Schmp. mit reinem  $\alpha$ -Oxim 227—230°), vermengt mit ganz wenig Nadeln von Benzoylen-morphanthridon (VIII). Auch durch längeres Kochen in Eisessig wird  $\beta$ -Oxim z. T. in das stabilere  $\alpha$ -Oxim umgelagert. Durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit 12 Tln. mit Chlorwasserstoff halbgesättigten Nitro-benzols wird es, über das  $\alpha$ -Oxim, zu Benzoylen-morphanthridon anhydriert, das über Nacht zu etwa 80% d. Th. auskrystallisiert<sup>7)</sup>.

$\gamma$ - oder *anti*-Phenyl-anthrachinonyl-(1)-keton-oxim<sup>21)</sup> (III) Zers.-Pkt. etwa 218°.

Wird aus den Mutterlauge des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxims gewonnen. Zur Abtrennung von nicht-oximiertem Keton dampft man stark ein, gießt in viel wäßrige Natronlauge und filtriert. Durch Salzsauer-machen des Filtrats fällt ein Oxim-Gemisch, aus dem sich durch gebrochene Krystallisation, zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol, weiteres  $\alpha$ -Oxim, dann  $\gamma$ -Oxim abtrennen läßt. Die letzte Reinigung des  $\gamma$ -Oxims erfolgt mit Natronlauge und überschüssigem  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bei gewöhnlicher Temperatur.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim werden dadurch in Phenyl-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrol verwandelt (VII, R = H), das sich als unlösliches, blaues Natriumsalz absetzt<sup>22)</sup>, das  $\gamma$ -Oxim wird nur zur rot löslichen Anthrahydrochinon-Stufe reduziert. Es wird filtriert, das rote Filtrat durch Schütteln mit Luft oxydiert, wieder filtriert, das Filtrat essigsauer gemacht und das ausgeschiedene  $\gamma$ -Oxim aus Benzol umkrystallisiert. Blaßgelbe, rhombische Blättchen. Zers.-Pkt. etwa 218°. Die Reinheitsprobe besteht darin, daß mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und Natronlauge eine rein rote Küpe entsteht, die an Benzol kein Fluorescenz erzeugendes Phenyl-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrol abgibt. Die Ausbeute beträgt nur wenige Hundertstel, immerhin etwas mehr als an  $\beta$ -Oxim.

4.239 mg Sbst.: 11.965 mg  $\text{CO}_2$ , 1.495 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.247 mg Sbst.: 0.128 ccm N (22°, 749.6 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 77.0, H 4.00, N 4.28. Gef. C 77.0, H 3.95, N 4.49.

Das  $\gamma$ -Oxim bedarf zur Lösung in der Kälte einer stärkeren (etwa 8-proz.) Natronlauge als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim (3-proz.); seine Lösung ist, abweichend von den braungelben Lösungen der Chinon-oxime, nahezu farblos. Beim Kochen (20 Min.) mit frisch destilliert. Nitro-benzol entsteht u. a. rückgebildetes 1-Benzoyl-anthrachinon, das bei längerem Stehen der rotbraunen, wenn genügend konzentrierten, Lösung auskrystallisiert<sup>23)</sup>. Beim Kochen mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung entsteht über die erwähnte rote eine orange-farbene Küpe, die an der Luft im Dunkeln grün wird und dann gleichfalls das oben erwähnte blaue 2-Phenyl-6.7-benzoylen- $\beta$ ,  $\beta'$ -benzopyrrol-Natrium<sup>22)</sup> ausscheidet. Daneben bildet sich ein nicht weiter untersuchter, farbloser Körper.

<sup>21)</sup> Wahrscheinlich schon früher (B. 64, 655 [1931] oben) beobachtet.

<sup>22)</sup> vergl. B. 60, 1247 [1927], 67, 1922 [1934].

<sup>23)</sup> Bekanntlich entsteht aus Benzophenon-oxim schon beim Aufbewahren u. a. Benzophenon, Beilsteins Handb., 4. Aufl., VII, 416.

Beckmannsche Umlagerung: Durch 1-stdg. Kochen mit 50 Tln. Eisessig, Eingießen der Lösung in Wasser und Auskochen des Niederschlages mit Natronlauge wurden 60% d. Th. an Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid gewonnen. Schmp. (aus Eisessig) 287–289°. Schmelzpunkt einer Mischprobe mit synthetischem Säure-anilid<sup>9)</sup> 289–290°. Die Umlagerung mit „Beckmannscher Mischung“ führt nicht so rasch zum Ziele<sup>24)</sup>.

Äthyläther: Durch 20 Min. langes Kochen von 0.2 g  $\gamma$ -Oxim mit 10 ccm wasserfreiem Alkohol, der 1.2% HCl enthält. Nach dem Erkalten kristallisiert der Äther in glasklaren Würfeln (0.18 g). Zers.-Pkt. gegen 200° ( $\alpha$ -Oxim-äthyläther, Schmp. 154° bis 156°<sup>17)</sup>), Löslichkeit in Alkohol, aus dem zur Analyse umkristallisiert wurde, etwa 1:120.

4.360 mg Sbst.: 12.475 mg CO<sub>2</sub>, 1.830 mg H<sub>2</sub>O. — 4.013 mg Sbst.: 0.147 ccm N (23°, 751 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 77.7, H 4.83, N 3.95. Gef. C 78.03, H 4.70, N 4.15.

Der Äther gibt, in Natronlauge aufgeschlämmt, mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wie das Oxim eine rote Küpe. Seine Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

## II. Über das 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon-oxim (II, R = CH<sub>3</sub>).

Das Oxim<sup>8)</sup> ist nach 1/2-stdg. Kochen mit 2% HCl enthaltendem Alkohol noch unverändert, durch 4-stdg. Erhitzen mit 100 Tln. alkohol. Salzsäure von 8% auf 150° ist es zum größten Teil zum 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon entoximiert (Schmp. des auskristallisierten Chinons, 1-mal aus Alkohol kristallisiert, noch unscharf bei 205–207°), zum kleineren Teile, vielleicht durch das Hydroxylamin, zu 3-Methyl-2-phenyl-6.7-benzoylen- $\beta$ , $\beta'$ -benzopyrrol (VII) reduziert und cyclisiert, das aus der End-mutterlauge durch Wasser als blauer Niederschlag abgeschieden wird. Zu einem Benzoylen-morphanthridon (VIII) haben wir das Oxim auf den sonst üblichen Wegen nicht anhydrieren können<sup>9)</sup>). 10 Min. mit Eisessig-Schwefelsäure (1:2) auf 170–195° erhitzt, gab es, neben schwarzen, unlöslichen Produkten, eine blaue Lösung, wahrscheinlich entstanden aus rückgebildetem 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon<sup>25)</sup>, 2 Stdn. mit 40 Tln. Eisessig auf 200° erhitzt, wenig unreines, auf 230–240° erhitzt viel fast reines, rückgebildetes 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon (Schmp. und Misch-Schmp. 206–208°<sup>8)</sup>).

1-stdg. Kochen mit 10 Tln. reinem Nitro-benzol gab, neben dunklen Zersetzungsprodukten, etwa die Hälfte des Oxims zurück, die Bildung eines Isomeren konnte nicht beobachtet werden. Mit HCl-haltigem Nitro-benzol, das die in Stellung 2 des Anthrachinon-Kerns nicht methylierten Oxime glatt in die Benzoylen-morphanthridone verwandelt, entsteht statt dessen

### 3-Methyl-2-phenyl-2-oxy-6.7-benzoylen- $\beta$ , $\beta'$ -benzo- [ $\alpha$ -pyrrolenin] (V).

Man erhitzt 1 Tl. Oxim<sup>8)</sup> (II, R = CH<sub>3</sub>) mit 12 Tln. Nitro-benzol, das 15% mit Chlorwasserstoff gesättigten Nitro-benzols enthält, 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Aus der Lösung scheiden sich bei längerem Stehen fast farblose Blättchen oder Balken der neuen Verbindung, vermischt mit gelben Nadeln unveränderten Oxims, aus. Nach dem Filtrieren löst man das

<sup>24)</sup> Es ist nunmehr die Frage aufzuwerfen, ob das Auftreten von Anthrachinon-1-carbonsäure-arylid bzw. Anthrachinon-1-carbonsäure und Arylamin bei der „Beckmannschen Umlagerung“ des 1-Xyloyl-anthrachinon-oxims (B. 60, 1245/46 [1927], wo dieses noch als Ketoxim aufgefaßt, was mittlerweile in B. 64, 639 [1931] richtiggestellt) bzw. des 1-Benzoyl-anthrachinon-oxims (B. 64, 316 [1931]) nicht wenigstens z. T. auf mikroskopisch schwer erkennbare Beimengungen von  $\gamma$ -Oxim zum  $\alpha$ -Oxim zurückzuführen ist (vergl. B. 64, 647 [1931]).

<sup>25)</sup> s. B. 64, 1170 [1931], 67, 1919 [1934].

unveränderte Oxim durch siedende verd. Natronlauge heraus und reinigt das Ungelöste durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmp. 266 bis 267°. Ausbeute an reinem Produkt 15% der berechneten Menge.

4.207 mg Sbst. (4-mal aus Alkohol kryst.): 12.533 mg CO<sub>2</sub>, 1.790 mg H<sub>2</sub>O. — 3.737 mg Sbst.: 0.143 ccm N (23.4°, 753 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 81.2, H 4.65, N 4.31. Gef. C 81.25, H 4.76, N 4.37.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der neuen, fast farblosen, in konz. Salzsäure in geringem Betrage löslichen Verbindung ist ihre leichte Reduzierbarkeit. Mit Zinkstaub und alkohol. Ammoniak, warmem alkalisierten Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, siedendem alkohol. Kali, konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Teil-Reaktion einer Dismutation, Lösung erst gelbbraun, nach einigen Minuten dunkelblau)<sup>26)</sup>, ja selbst autoreduktiv in feinsten wäßriger Suspension (durch Abstumpfen der salzsauren Lösung mit Natronlauge) wird sie zu dem dunkelblau-violetten 3-Methyl-2-phenyl-6.7-benzoylen-β, β'-benzopyrrol (VII; R = CH<sub>3</sub>) reduziert. Wir haben die Reduktion mit Zinkstaub und alkohol. Ammoniak verfolgt, den Farbstoff isoliert und durch Analyse, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem früher beschriebenen<sup>27)</sup> identifiziert.

4.415 mg Sbst.: 13.783 mg CO<sub>2</sub>, 1.931 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>ON. Ber. C 85.43, H 4.85. Gef. C 84.83, H 4.89.

Die mit Wasser verdünnte blaue Lösung des Farbstoffs in alkohol. Kali wird durch mehrstündiges Einleiten von Luft unter Rückbildung und Ausscheidung des fast farblosen Methyl-phenyl-oxy-benzoylen-benzopyrrolenins V (durch Umkrystallisieren gereinigt und durch den Misch-Schmp. identifiziert) zu einem blassen Rosa entfärbt. Es dürfte sich hierbei um eine allgemeine Reaktion der Benzoylen-benzopyrrole handeln.

### III. Einwirkung von alkohol. Kali und von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf Benzoylen-morphanthridon.

(Mitbearbeitet von Edmund Stix.)

Benzoylen-morphanthridon (VIII). Bei größeren Ansätzen wird die frühere Vorschrift<sup>7)</sup> zur Erhöhung der Ausbeute und Reinheit durch Beschleunigung der Anhydrierung des Oxims einerseits, Verlangsamung der Entoximierung andererseits dahin abgeändert, daß man 10 g aus Alkohol umkrystallisiertes 1-Benzoyl-anthrachinon-α-oxim (I) mit 60 ccm reinem und 30 ccm an Chlorwasserstoff gesättigtem Nitrobenzol (frühere Vorschrift etwa 10:1.5) rasch am absteigenden Kühler bis zur lebhaft einsetzenden Reaktion erhitzt und, nachdem diese nachgelassen hat, noch so lange (etwa 5—10 Min.) kocht, bis kein Wasser mehr mit übergeht. Beim Erkalten krystallisiert dann sehr reines Benzoylen-morphanthridon.

#### 9-Oxy-5(CO):10-benzoylen-morphanthridin.

Wir kochten 7 g durch Fällen aus Schwefelsäure mit Wasser amorph gemachtes Benzoylen-morphanthridon (VIII) 45 Min. mit einer Lösung von 250 g Ätzkali in 750 ccm 99-proz. Alkohol. Die große Menge Alkohol ist notwendig, um die Substanz in Lösung zu bringen, die hohe Konzentration des Ätzkalis, um die Reaktion durchzuführen. Die Lösung wird erst rotbraun, dann über dunkelolivgrün fast braunschwarz (z. T. Chinhydron-Salze). Man filtriert siedendheiß von wenig Ungelöstem durch eine Glasfritte, versetzt das

<sup>26)</sup> B. 60, 1686 [1927].

<sup>27)</sup> B. 60, 1246 [1927], 61, 981 [1928], 67, 1922 [1934].

Filtrat mit 400 g Wasser, leitet Luft hindurch, bis es (nach etwa 1 Stde.) über dunkelgrün (z. T. gleichfalls Chinhydron-Salze) dunkelblau geworden ist, versetzt nochmals mit 400 g Wasser und gießt die zum Sieden erhitzte Lösung in 3 l kaltes Wasser ein. Das Oxy-benzoylen-morphanthridin scheidet sich allmählich als grünstichig-gelbes Krystallpulver, vermengt mit wenig Benzoylen-morphanthridon, aus, wird nach beendeter Krystallisation auf dem Filter gesammelt (3—4 g, blaues Filtrat A s. u.) und durch Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Absorptions-Kohle gereinigt. Gelbe, stark glänzende Nadeln. Es schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens unter langsamer Zersetzung zwischen 254° und 257°.

Die Verbindung entsteht auch, wenn man Benzoylen-morphanthridon (2 g) mit einem großen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (4 g) in 4—5-proz. Natronlauge kocht, bis die blaue Benzoylen-morphanthridon-Küpe<sup>9)</sup> (nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde.) orangefarben geworden ist, filtriert und durch das Filtrat einen Luftstrom schiebt, bis es braungelb geworden ist. Der zunächst olivfarbene Niederschlag (0.4 g)<sup>28)</sup> ergibt durch Umkühlen und Umkrystallisieren aus Alkohol reines Oxy-benzoylen-morphanthridin (durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert).

0.1001 g, 3.934 mg Sbst.: 0.2974 g, 11.690 mg  $\text{CO}_2$ , 0.0391 g, 1.535 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 81.02, H 4.21. Gef. C 81.03, 81.04, H 4.37, 4.37.

Die Verbindung löst sich in organischen Mitteln lebhaft gelb ohne Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure gelb. Die Hydrosulfit- und Zinkstaub-Küpe sind rot, werden an der Luft olivfarben (Chinhydron-Salze), dann unter Wiederausscheidung der Verbindung entfärbt. Durch  $\text{CrO}_3$  in heißem Eisessig wird sie sofort quantitativ zu Benzoylen-morphanthridon zurückoxydiert.

#### Lactol-Form des 1-[o-Amino-benzoyl]-anthrahydrochinons (XIV).

Fällt beim Ansäuern des oben erwähnten blauen Filtrates A als zinnoberroter Niederschlag. Man löst diesen in verd. Natronlauge oder verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , fügt konz. Lauge bzw. konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinzu, bis er sich als dunkelblaues, krystallines Natriumsalz wieder ausgeschieden hat, filtriert rasch, löst das Salz in Wasser und macht sofort salzsauer. 2.5—3 g zinnoberroter Niederschlag. Das Umkrystallisieren des Körpers bereitet wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft und in organischen Mitteln einige Schwierigkeiten. Am besten trägt man den Körper unter Luft-Ausschluß in siedend. Eisessig ein und filtriert in ein eisgekühltes Gefäß — alles in weniger als 1 Min. Das Lactol krystallisiert in schönen, roten Rhomben aus. Es beginnt bei etwa 235° sich zu zersetzen, ist oberhalb 260° zähflüssig, aber nicht geschmolzen.

4.27 mg Sbst. (2-mal aus Eisessig): 11.995 mg  $\text{CO}_2$ , 1.660 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.508 mg Sbst.: 0.1274 ccm N (25.6°, 756.7 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 76.59, H 4.56, N 4.29. Gef. C 76.57, H 4.35, N 4.13.

Die Analysenwerte der alkoholischen Krystallisate sind im Kohlenstoff in Richtung des Anhydrides  $(\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N})_2\text{O}$  verschoben.

Die Verbindung löst sich sehr schwer in Benzol, leichter in Alkohol (im ultravioletten Lichte mit milchig-olivfarbener Opalescenz bzw. Fluorescenz), ziemlich gut in Eisessig (etwa 1 : 100) orangefarben. Wasser-freies Pyridin löst leicht rot, mit Wasser wird diese Lösung blau. In verd. Natronlauge und in

<sup>28)</sup> Das braungelbe Filtrat enthält einen Körper von anthranolischen Eigenschaften, der nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

verd. Soda-Lösung löst sich die Verbindung leicht blau, die blaue natronalkalische Lösung wird durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  nicht verändert, mit Zinkstaub dagegen unter Bildung fernerer Reduktionsprodukte olivgelb. In konz. Schwefelsäure löst sie sich blautüchtig grün und wird durch Wasser wieder gefällt, in heißer konz. Salzsäure löst sie sich fahlgelb.

Rückverwandlung in Benzoylen-morphanthridon: Die blaue Lösung in verd. Natronlauge bedeckt sich bei längerem Stehen an der Luft mit einer dünnen, gelblichen Haut. Leitet man durch die erwärmte Lösung stundenlang Luft, dann verschwindet die blaue Farbe, und es bildet sich ein gelber Niederschlag, an Gewicht etwas weniger als die angewandte Substanz, der, aus Eisessig krystallisiert, sich durch Schmp. und Misch-Schmp. als Benzoylen-morphanthridon erweist (Rein-ausbeute 50%). Beim Kochen der blauen Lösung unter Stickstoff bildet sich kein Benzoylen-morphanthridon.

Durch Ferricyankalium, Natriumhypobromit und Brom in wäßrigem Pyridin wird die blaue Lösung in der Kälte sofort entfärbt, Benzoylen-morphanthridon konnte in den sehr unreinen, rot verküpbaren Niederschlägen nicht nachgewiesen werden. Mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin entsteht aus dem Lactol ein gelbes, in Lösung grün fluoreszierendes Acetylderivat vom Zers.-Pkt. 145°, aus dem Lactol in Alkohol mit ätherischem Diazo-methan ein in Lösung gleichfalls fluoreszierender, aus Alkohol in charakteristischen, rechteckigen Tafeln mit aufgesetzten flachen Pyramiden (vom Aussehen der Rückseite eines Briefumschlages) krystallisierender Methyl-äther vom unscharfen Schmp. 191°.

#### IV. Verschiedenes.

Mesityl-anthrachinonyl-(1)-keton (Edmund Stix).

Man erhitzt 4 g Anthrachinon-1-carbonsäure-chlorid und 3 g Mesitylen mit 4 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 130 g Schwefelkohlenstoff 4 Stdn. zum Sieden. Das von rückgebildeter Anthrachinon-carbonsäure und beigemengtem Lacton<sup>29)</sup> durch heißes methylalkohol. Kali befreite Rohketon wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Schmp. 167°. Ausbeute etwa 50% d. Th.

0.1337 g Sbst.: 0.3991 g  $\text{CO}_2$ , 0.0573 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 81.33, H 5.12. Gef. C 81.41, H 4.80.

Mesityl-anthrachinonyl-(1)-keton-9-oxim (I, mit  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  statt  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). (Edmund Stix.)

Die Oximierung dieses Ketons erfolgt schwieriger als bei den anderen 1-Aroyl-anthrachinonen. Man erhitzt 20 g Keton, 8 g salzsaures Hydroxylamin, 10 g calc. Soda mit 1 l wasser-freiem Alkohol 72 Stdn. im Rührautoklaven auf 100° und zieht das mit Wasser gefällte Produkt mit siedend. 3-proz. Natronlauge aus, der man etwa 30% Alkohol zusetzt, da das Oxim in wäßriger Lauge sehr schwer löslich ist. Das aus dem Filtrat durch Säure gefällte Roh-oxim ist wahrscheinlich eine Mischung isomerer Chinon-oxime und daher schlecht krystallisierend. Durch Umlösen zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol erhielten wir ein Oxim vom Schmp. 202—203° in vierkantigen, fast farblosen Balken, die am Lichte grüngelb werden.

4.036 mg Sbst.: 11.495 mg  $\text{CO}_2$ , 2.002 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 78.02, H 5.19. Gef. C 77.68, H 5.55.

<sup>29)</sup> A. 512, 1 [1934].

Durch siedende alkohol. Salzsäure (90 Tle. Alkohol, 10 Tle. konz. Salzsäure) wird das Oxim leicht in Anthrachinon-1-carbonsäure-ester (durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert) verwandelt.

*O*-Acetyl-9-anilino-anthranol-(10)-1-carbonsäure-lactam (XI).

9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure<sup>1)</sup> wird 1½ Stde. mit 2 Tln. Essigsäure-anhydrid gekocht oder 1 Stde. mit Pyridin und Anhydrid erwärmt. Das Lactam bildet, aus Eisessig oder Toluol krystallisiert, leuchtendrote Prismen, gibt fluoreszierende Lösungen in organischen Mitteln und schmilzt nach Sintern bei 251—252°.

4.651 mg Sbst.: 13.375 mg CO<sub>2</sub>, 1.825 mg H<sub>2</sub>O. — 3.283 mg Sbst.: 0.115 ccm N (19.3°, 742 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 78.2, H 4.28, N 3.97. Gef. C 78.43, H 4.39, N 3.99.

In wäßriger Natronlauge unlöslich, wird das Lactam durch alkohol. Kali, schon in der Kälte langsam, erst entacetyliert (blaue Lösung des Kaliumsalzes des 9-Anilino-anthranol-(10)-1-carbonsäure-lactams), dann rasch auch am Lactam-Ring aufgespalten. Die nun hellgrüne Lösung scheidet, wenn mit Wasser verdünnt und salzsauer gemacht, alsbald ein Krystallgemisch von Anthrachinon-1-carbonsäure-anilid und Anthrachinon-1-carbonsäure aus<sup>30)</sup>.

Hrn. Privatdozenten Dr. Max Boëtius haben wir für die Ausführung der Mikroanalysen wieder bestens zu danken.

**159. A. Orechoff und R. Konowalowa: Über die Alkaloide von *Convolvulus pseudo-cantabricus*, III. Mitteil.<sup>1)</sup>: Konstitution des Convolvins und Isolierung von zwei neuen Basen.**

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]  
(Eingegangen am 1. April 1935.)

Vor einiger Zeit haben wir, unter dem Namen Convolvins, eine schön krystallisierte, aus *Convolvulus pseudo-cantabricus* isolierte Base beschrieben, der wir, auf Grund von zwei gut untereinander stimmenden Analysen, die Bruttoformel C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> zuschrieben. Beim weiteren Studium dieses Körpers stellte es sich aber heraus, daß die Zusammensetzung der aus ihm entstehenden Spaltungsprodukte mit dieser Formel in keinerlei Weise in Einklang zu bringen war. Wir haben deshalb die Analysen mit sorgfältig gereinigtem Convolvins wiederholt, wobei sich zeigte, daß das Alkaloid sehr schwer verbrennlich ist. Die neuen Analysen ergaben einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, der am besten auf die Formel C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> stimmte. Auch die früher gefundenen Methoxyl-Zahlen (gef. 20.3, 20.7) stimmen viel besser mit der neuen Formel überein.

<sup>30)</sup> Das freie 9-Anilino-anthranol-(10)-1-carbonsäure-lactam lag wahrscheinlich schon in dem seinerzeit (B. 64, 652—653 [1931]) erwähnten, aus 9-Anilino-anthron-(10)-1-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure und Wasser erhaltenen blauen Körper vor. Die Lösungsfarbe des blauen Niederschlages ist dort mit grüngelb angegeben, das eben infolge weitergehender Hydrolyse sehr rasch entsteht.

<sup>1)</sup> Frühere Mitteilungen: Arch. Pharmaz. 271, 145 [1933]; B. 67, 1153 [1934].