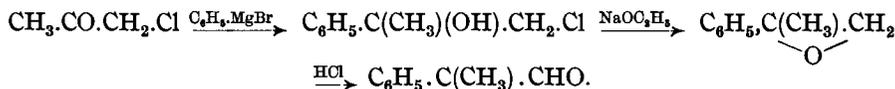


Hydratropaaldehyd: Die Darstellung geschah nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren¹²⁾ auf folgendem Wege:



Wiederholte Darstellungen haben gezeigt, daß die Ausbeute an Phenyl-methyl-äthylenoxyd wesentlich erhöht wird, wenn die Salzsäure-Abspaltung mit Natriumalkoholat in 10% Überschuß geschieht. Die Aufspaltung des Oxydes zum Aldehyd geschah im Wasserdampf-Strom, indem in den Reaktionskolben getrennt stets Oxyd und 15-proz. Salzsäure zutropften. Aus 170 g Phenyl-methyl-äthylenchlorhydrin erhielten wir so etwa 85 g Aldehyd.

Spaltung des Hydratropaaldehydes: 21.5 g (—)α-Phenyl-äthyl-semicarbazid-Chlorhydrat werden in 170 ccm 50-proz. Alkohol in der Hitze gelöst und 13.4 g Hydratropaaldehyd zugesetzt. Nach der Zugabe einer Lösung von 25 g Natriumacetat in Wasser wird auf dem Wasserbade langsam so weit eingedampft, daß eine Trübung auftritt. In der Kälte scheidet sich ein öliges Produkt aus, das meist nach 1—2 Tagen im Eis-Schrank beim wiederholten Reiben erstarrt. Aus 90-proz. Alkohol nochmals umkristallisiert, ergaben sich 12 g Semicarbazon vom Schmp. 101—103°. Der Aldehyd wird leicht fast vollständig wiedererhalten, wenn man das Produkt im Wasserdampf-Strom mit verd. Schwefelsäure aufspaltet. Sdp.₁₂ 88°, α_D²⁰ = —0.55°. Verschiedene Amine ergaben mit diesem Hydratropaaldehyd nur inaktive Verbindungen, aus denen auch nur inaktiver Aldehyd isoliert werden konnte. Die Aufspaltung geschah wie beim Semicarbazon.

214. Roland Scholl und Joachim Donat: Anhydrierung und Cyclisierung von 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon-mono- und -dioxim zu Dimethyl-*m*-xyloylo-5.10-benzoylen-morphanthridon und Tetramethyl-5.10:10'.5'-bi-morphanthridonylen (VI. Mitteil.¹⁾ über Morphanthridone).

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Wie aus den früheren Mitteilungen hervorgeht, werden 1-Aroyl-anthrachinon-9-oxime mit einer freien *ortho*-Stellung im Aroyl leicht nach I → II zu Benzoylen-morphanthridonen anhydriert, sofern die Stellung 2 im Anthrachinonreste nicht durch Methyl besetzt ist. In diesem Falle ist die *syn*-Oxim-Form nach unserer Annahme so gefestigt, daß sie nicht in die für die Morphanthridon-Bildung erforderliche *anti*-Form übergeht. Es wäre wohl der Mühe wert gewesen, dem Einflusse anderer Substituenten in Stellung 2, auch in anderen Stellungen desselben Benzolkerns, nachzugehen. Da die Untersuchungen aus äußeren Gründen zum Abschluß drängten, haben wir uns damit begnügt, den Einfluß eines Aroylrestes in Stellung 5 zu prüfen. Wir trafen diese Wahl, weil anzunehmen war, daß 1.5-Diaroyl-anthrachinone,

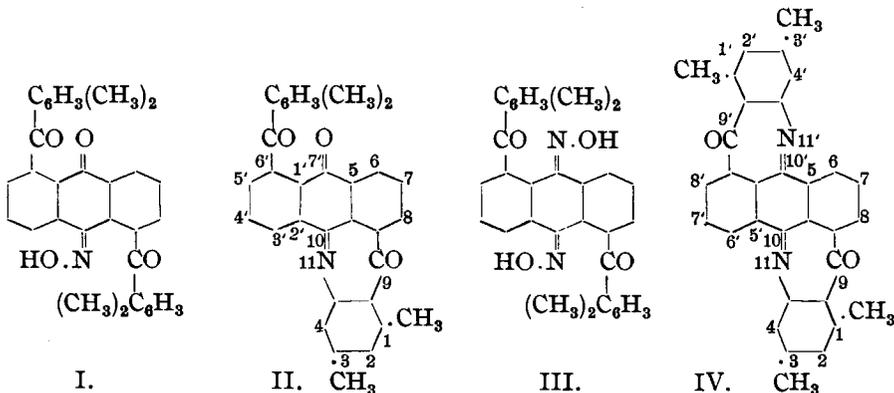
¹²⁾ A. Klages, B. 38, 1969 [1905].

¹⁾ V. Mitteil.: R. Scholl u. Ed. J. Müller, B. 68, 801 [1935].

ähnlich dem 1.5-Dichlor-anthrachinon²⁾, besonders leicht oximierbar sein und neben dem 9-Monoxim auch das 9.10-Dioxim entstehen lassen würden, an dem sich dann die weitere Frage beantworten ließ, ob die Abspaltung von Wasser zwischen Oximidogruppe und Arylrest unter Bildung des Morphanthridonrings sich 2-mal (nach III → IV) abspielen werde.

Das von uns als Ausgangsmaterial benutzte, leicht zugängliche 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon³⁾ gab beim Oximieren in alkoholisch-kalialkalischer Lösung in der Tat leicht eine Mischung von 9-Monoxim (I, hellgelbe Krystalle) mit 9.10-Dioxim (III, nicht krystallisierbar, gelb), die leicht getrennt werden können, da nur das Dioxim in wäßriger Natronlauge löslich ist. Dasselbe Monoxim erhielten wir, nach der Methode von Meisenheimer⁴⁾ zur Darstellung von Anthrachinon-monoxim, aus 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthracen über 1.5-Di-*m*-xyloyl-9-nitro-anthracen, so daß an seiner Konstitution als 9-Monoxim kein Zweifel bestehen kann.

Die Anhydrierung des Monoxims zum Dimethyl-*m*-xyloylo-benzoylen-morphanthridon (II) erfolgt durch kurzes Kochen mit chlorwasserstoff-haltigem Nitro-benzol mit derselben Leichtigkeit wie bei den 1-Aroyl-anthrachinon-9-oximen. Die Anhydrierung des Dioxims III setzt sogar schon in siedendem Eisessig ein und führt durch kurzes Kochen mit chlorwasserstoff-haltigem Nitro-benzol unmittelbar zu dem hochanelierten Tetramethyl-bi-morphanthridonylen IV. Beide Produkte⁵⁾, II und IV, können leicht in schönen, goldgelben Krystallen erhalten werden.



Beschreibung der Versuche.

1.5-Di-*m*-xyloyl-9-nitro-anthracen.

4.5 g fein gepulvertes 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthracen⁶⁾ werden in 75 ccm Eisessig mit 0.5 ccm rauchender Salpetersäure ($d = 1.48$) zum Sieden erhitzt, bis nach etwa 10 Min. vollständige Lösung eingetreten ist. Man gießt in Wasser, saugt vom Niederschlag ab und nimmt diesen noch feucht in Pyridin auf, erhitzt die Lösung 15 Min. zum Sieden, gießt in verd. Salzsäure, filtriert und trocknet. Aus Eisessig gelbe Stäbchen (2.3 g = 67% d. Th.).

²⁾ Freund u. Achenbach, B. **43**, 3251 [1910].

³⁾ $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{CO} = 1:3:4$.

⁴⁾ A. **323**, 205 [1902].

⁵⁾ Bezifferung s. B. **64**, 640 [1931]; A. **493**, 68 [1932].

⁶⁾ B. **65**, 1404 [1932].

Schmp. (nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig) 251—252° nach vorherigem Sintern.

4.722 mg Sbst.: 0.105 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{32}H_{26}O_4N$. Ber. N 2.88. Gef. N 2.54.

1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon-9-oxim (I).

3 g gepulvertes 1.5-Di-*m*-xyloyl-9-nitro-anthracen werden mit 100 ccm 8-proz. methylalkohol. Kali 3—4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man filtriert nach dem Erkalten, kocht den Rückstand nochmals mit wenig verd. methylalkohol. Kali auf, gießt das Gesamt-filtrat in Wasser, wobei teilweise Ausscheidung erfolgt, versetzt mit Salzsäure im Überschuß, saugt vom Niederschlage ab, wäscht und trocknet ihn. Aus Eisessig hellgelbe Krystalle. Schmp. nach vorherigem Sintern 219.5—220.5° unt. Zers.

4.958 mg Sbst.: 14.265 mg CO₂, 2.290 mg H₂O. — 3.217 mg Sbst.: 0.080 ccm N (19.4°, 756 mm).

$C_{32}H_{26}O_4N$. Ber. C 78.82, H 5.17, N 2.88.

Gef. „, 78.47, „, 5.17, „, 2.89.

Das Oxim ist unlöslich in wäßriger Natronlauge, löslich in verd. methylalkohol. Kali. Mit Na₂S₂O₄ in 5-proz. Natronlauge erhitzt, wird es grün, ohne in Lösung zu gehen. Mit Zinkstaub in alkohol. Ammoniak gibt es eine blaue Lösung (Derivat des Benzoylen-β,β'-benzopyrrols⁷⁾).

Zweckmäßiger bereitet man das Oxim aus 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon zugleich mit dem Dioxim III (s. u.).

1.3-Dimethyl-6'-*m*-xyloylo-5.10-benzoylen-morphanthridon-(9) (II).

10 g Monoxim (I) werden mit 70 g Nitro-benzol, das mit 8 g chlorwasserstoff-gesättigtem Nitro-benzol versetzt ist, 20 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das Morphanthridon in einer Ausbeute von 60% d. Th. Es wird mit Äther gewaschen und getrocknet. Aus Eisessig goldgelbe, schmale, zugespitzte Plättchen. Schmp. 256.5—258°.

4.460 mg Sbst.: 13.390 mg CO₂, 1.984 mg H₂O.

$C_{32}H_{28}O_3N$. Ber. C 81.84, H 4.94. Gef. C 81.88, H 4.98.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot, mit Na₂S₂O₄ in wäßriger Natronlauge wird sie, wenn amorph, grün.

1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon-9.10-dioxim.

Man kocht 14 g amorphes 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon⁸⁾ mit 21 96-proz. Alkohol, 4.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 12 g Ätzkali 1 Stde. am Rückflußkühler, bläst etwa die Hälfte des Alkohols ab, verdünnt mit Wasser auf 2.5 l, gibt 45 g Ätznatron zu, stellt durch Einblasen von Dampf Lösung her, leitet etwa 1 Stde. Sauerstoff ein und läßt über Nacht erkalten. Man filtriert, macht das Filtrat salzsauer und saugt von dem Niederschlag (Monoxim + Dioxim) ab. Die Oxime werden durch heiße 3-proz. wäßrige Natronlauge getrennt. Das Dioxim geht in Lösung (Filtrat F, s. u.). Das Monoxim bleibt ungelöst; es wird zur Reinigung in 4-proz. methylalkohol. Kali heiß gelöst und aus dem erkalteten Filtrate durch viel Wasser und Salzsauer-machen ausgefällt. Aus Eisessig gelbe Krystalle (Aus-

⁷⁾ B. 67, 1922 [1934].

⁸⁾ A. 494, 208 [1932].

beute: 5.5 g = 41 % d. Th.). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 219—220° und ist in jeder Hinsicht identisch mit dem aus dem Nitro-diketon dargestellten Oxim (s. o.). Der Misch-Schmp. mit diesem zeigt keine Depression.

Das Dioxim $C_{33}H_{26}O_4N_2$ (III) fällt beim Salzsauer-machen des Filtrates F als grünlich-gelber Niederschlag (6 g = 44 % d. Th.). Es konnte nicht in kristalliner Form erhalten werden; die Neigung, Wasser abzuspalten, ist außerordentlich groß und schon in siedendem Eisessig vorhanden. In verd. Natronlauge löst sich das Dioxim schon in der Kälte gelb. Erhitzt man diese Lösung mit $Na_2S_2O_4$, so wird sie zunächst blau, dann dunkel-violettblau unter Ausscheidung eines violetten Niederschlages. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und alkohol. Ammoniak gibt das Dioxim erst eine dunkelblaue, dann eine lebhaft orangegelb fluoreszierende, carminrote Lösung, die an der Luft blaugrün wird.

1.3.1'.3'-Tetramethyl-5.10:10'.5'-bi-morphanthridon-(9.9')-ylen (IV)

Man kocht 2 g rohes Dioxim mit 12 ccm Nitro-benzol + 1 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem Nitro-benzol, saugt von dem nach längerem Stehen abgeschiedenen dunkelolivgrünen Produkte ab und wäscht dieses mit etwas Nitro-benzol, dann mit Ligroin, wobei die Verbindung als dunkelgelbes Krystallpulver zurückbleibt. Im Filtrat krystallisiert nach Verdünnen mit Äther eine weitere Menge. Ausbeute im ganzen 1 g, d. s. 51 % d. Th.

Aus Eisessig goldgelbe, lange, schmale, nadelartige Plättchen, die bei 350° noch nicht schmelzen.

3.887 mg Subst.: 11.695 mg CO_2 , 1.730 mg H_2O . — 3.946 mg Subst.: 0.197 ccm N (20°, 757.4 mm).

$C_{32}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 82.37, H 4.87, N 6.01.

Gef. „ 82.06, „ 4.98, „ 5.80.

Die Verbindung löst sich rot in konz. Schwefelsäure.

Hrn. Privatdoz. Dr. Max Boëtius sagen wir für die Ausführung der Mikroanalysen unseren besten Dank.

215. Roland Scholl und Ed. Johannes Müller: Anhydrierung von 1-Aroyl-allochrysoketon-oximen zu 6.7-Benz-5.10-phenylen-morphanthridonen (VII. Mittel.¹) über Morphanthridone).

[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

In den bisherigen Mitteilungen ist gezeigt worden, daß 1-Aroyl-anthrachinon-9-oxime, mit Ausnahme der 2-Methyl-Derivate, und 1.5-Diaroyl-anthrachinon-9.10-dioxime leicht unter Wasser-Abgabe in Morphanthridone übergehen. Es war die Frage zu beantworten, ob die Reaktion auf die Anthrachinon-Reihe beschränkt oder bei ähnlich gebauten Oximen anderer Reihen wiederzufinden sei. Im folgenden wird über Versuche berichtet, die Reaktion in die Fluorenon-Reihe zu übertragen. Das einfachste, hier in Frage kommende Ausgangsmaterial, die Fluorenon-1-

¹) VI. Mittel., B. 68, 1062 [1935] (voranstehend).