

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.<sup>1</sup>) über Morphanthridone).

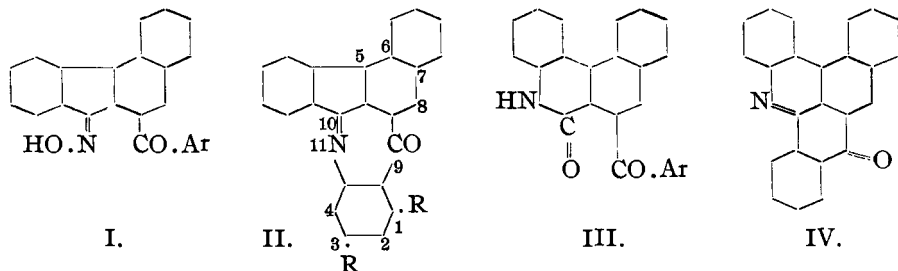
[Aus d. Institut für organ. Chemie an d. Techn. Hochschule Dresden.]

(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-

<sup>1</sup>) VI. Mittel., B. 68, 1062 [1935] (voranstehend).

carbonsäure, ist von Fittig und Liepmann<sup>2)</sup> durch Oxydation von Fluoranthren bereitet worden. Da dieser Kohlenwasserstoff zur Zeit unserer Versuche noch kein technisches, sondern ein kostbares Laboratoriums-Präparat war, wandten wir uns der verhältnismäßig leicht zugänglichen Allochrysoketon-1-carbonsäure (3.4-Benz-fluorenon-1-carbonsäure) bzw. den daraus erhältlichen 1-Aroyl-allochrysoketonen zu, von denen das 1-Chlor-benzoyl- und 1-*m*-Xyloyl-Derivat schon von Schaarschmidt bereitet worden sind, das 1-Benzoyl-Derivat nach dem Schaarschmidtschen Verfahren von uns hergestellt worden ist. Wir haben das Xyloyl-<sup>3)</sup> und das Benzoyl-Derivat in die Allochrysoketon-oxime (I) verwandelt und diese mit den früher benutzten Anhydrierungsmitteln<sup>4)</sup> zu den Morphanthridonen (II) zu cyclisieren versucht. Dabei entstanden, außer etwas rückgebildetem Aroyl-allochrysoketon, rote, amorphe bis schwarze, harzige, zur weiteren Untersuchung nicht einladende Produkte. Dagegen konnte im Zinkchlorid bei 170—190° ein geeignetes Anhydrierungsmittel gefunden werden. Es kann der Einwand erhoben werden, daß Fluorenon-oxim beim Erhitzen mit Zinkchlorid infolge Beckmannscher Umlagerung in Phenanthridon verwandelt werde<sup>5)</sup>, daß sich also dieselbe Umlagerung an den Aroyl-allochrysoketon-oximen vollziehen könnte unter Bildung von Aroyl-benzphenanthridonen (III), die dann unter Abspaltung von Wasser in Benz-aroylen-phenanthridine (IV) übergehen würden. Der Einwand ist unhaltbar:



Erstens vollzieht sich die Beckmannsche Umlagerung des Fluorenon-oxims mit Chlorzink bei einer Temperatur, die 100° höher liegt als die Anhydrierungs-Temperatur der Aroyl-allochrysoketon-oxime. Zweitens sollten die Phenanthridine IV als Benz-phenylen-anthrachinon-imide gleich dem Flavanthren durch alkalisiertes  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  verküperbar bzw. leicht reduzierbar sein. Sie werden aber, auch wenn amorph, durch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  + Natronlauge nicht verändert, können also nur Benz-phenylen-morphanthridone (II) sein.

Die Benz-phenylen-morphanthridone sind braunrote Verbindungen und durch die Bildung schwarzer Chlorhydrate ausgezeichnet.

<sup>2)</sup> A. 193, 149 [1878], 200, 1 [1879], wo die alte Formel des Fluoranthrens benutzt ist.

<sup>3)</sup>  $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{CO} = 1:3:4$ .

<sup>4)</sup> s. besonders die II. und V. Mittel.

<sup>5)</sup> Pictet u. Conset, C. 1897, I 413; vergl. Kerp, B. 29, 230—231 [1896].

**Beschreibung der Versuche.**

1-*m*-Xyloyl-allochrysoketon-9-oxim (I, Ar = *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Die Oximierung wurde nach der von Schmidt und Söll<sup>6)</sup> für Fluorenon angegebenen Vorschrift mit Bariumcarbonat und Alkohol durchgeführt. Sie hat den Vorteil, daß man sofort reines Oxim erhält. 10 g 1-*m*-Xyloyl-allochrysoketon<sup>7)</sup> werden mit 2.6 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 4.5 g BaCO<sub>3</sub> 5 Stdn. in 1200 ccm Alkohol unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren und Einengen krystallisierten 8.5 g Oxim in hellgelben Balken. Der Zers.-Pkt. ist von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig und liegt für die aus Alkohol oder aus einem Benzol-Toluol-Gemisch umkrystallisierte Substanz bei raschem Erhitzen bei 254—255°.

4.241 mg Stbst.: 12.865 mg CO<sub>2</sub>, 1.890 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 82.7, H 5.08. Gef. C 82.7, H 4.99.

Das Oxim gibt, wenn amorph, mit verd. Natronlauge ein fast unlösliches Na-Salz, das in einer Lauge, die 50% Alkohol enthält, leicht löslich ist (das freie Oxim ist in 50-proz. Alkohol unlöslich). Durch 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure wird es entoximiert.

1.3-Dimethyl-6.7-benz-5.10-phenylen-morphanthridon  
(II, R = CH<sub>3</sub>).

15 g Oxim werden mit 180 g Zinkchlorid rasch im Mörser verrieben, wobei sich die Bildung einer rötlichen Molekülverbindung bemerkbar macht, und zuerst 1/2 Stde. auf 170—180°, dann 1/2 Stde. auf 190° erhitzt. Aus dem dunklen Schmelzkuchen wird das Zinkchlorid durch kalte verd. Salzsäure herausgelöst, geringe Mengen unumgesetzten Oxims und alkali-löslicher Produkte werden durch Auskochen mit insgesamt 800 ccm einer wäßrigen Lösung, die 30% Alkohol und 2% Ätznatron enthält, entfernt. Der gelbbraune Rückstand (12 g) wird durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Rotbraune, kleine Nadeln. Schmp. 237°. Ausbeute 45% d. Th.

4.028 mg Stbst.: 12.800 mg CO<sub>2</sub>, 1.850 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 86.9, H 4.77. Gef. C 86.7, H 5.14.

Die Verbindung löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelrotbraun und gibt, wenn amorph, mit konz. Salzsäure ein schwer lösliches, schwarzes Chlorhydrat, das auch beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung oder beim Versetzen der Eisessig-Lösung mit wenig konz. Salzsäure zur Ausscheidung kommt.

1-Benzoyl-allochrysoketon.

Aus 21.5 g Allochrysoketon-1-carbonsäurechlorid, 35 g AlCl<sub>3</sub> und 100 g Benzol durch 2-stdg. Erwärmen auf 60—70° nach dem Verfahren von Schaarschmidt für das *p*-Chlor-benzoyl-Derivat<sup>7)</sup>. 16.5 g aus Eisessig kryst. Keton, was einer Ausbeute von 68% entspricht. Schmp. 220—222°.

4.332 mg Stbst.: 13.695 mg CO<sub>2</sub>, 1.675 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.2, H 4.22. Gef. C 86.2, H 4.33.

1-Benzoyl-allochrysoketon-oxim (I, Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 4.5 g Keton wurden mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol = 0.94 g) und 1.5 g BaCO<sub>3</sub> in 600 ccm Alkohol 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Aus dem

<sup>6)</sup> B. 40, 4257 [1907].

<sup>7)</sup> Schaarschmidt, B. 48, 1826 [1915].

Filtrate erhält man bei starkem Einengen schlecht ausgebildete Blättchen, wahrscheinlich ein Gemisch von I (viel) mit Isomeren (wenig), das auch durch Umlösen aus mit 30% Alkohol versetzter 4-proz. Natronlauge nicht krystallisations-freudiger wird. Zers.-Pkt. etwa 250°.

4.580 mg Sbst.: 13.813 mg CO<sub>2</sub>, 1.920 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 82.5, H 4.33. Gef. C 82.3, H 4.69.

Für das Vorliegen eines Isomeren-Gemisches spricht auch die geringe Ausbeute an Morphanthridon (s. u.).

6.7-Benz-5.10-phenylen-morphanthridon (II, R = H).

1.5 g Benzoyl-allochrysoketon-oxim werden mit 18 g ZnCl<sub>2</sub> unter den gleichen Bedingungen wie für das *m*-Xyloyl-oxim angegeben (s. o.) verschmolzen usf. Aus Benzol braunrote Nadeln. Ausbeute nur 17% d. Th. Schmp. 227—228°. Die benzolische Mutterlauge enthält, neben Morphanthridon, rückgebildetes Benzoyl-allochrysoketon. Benz-phenylen-morphanthridon zeigt die gleichen Eigenschaften wie das 1.3-Dimethyl-Derivat.

4.248 mg Sbst.: 13.495 mg CO<sub>2</sub>, 1.585 mg H<sub>2</sub>O. — 2.906 mg Sbst.: 0.114 ccm N (19.7°, 743 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>ON. Ber. C 87.0, H 3.96, N 4.23.

Gef. „ 86.6, „ 4.18, „ 4.47.

## 216. Erich Lehmann und Werner Paasche: Über die Δ<sup>3</sup>-Tetrahydro-*p*-toluylsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Im Zuge ihrer Dien-Synthesen haben Diels und Alder<sup>1)</sup> die Kondensation von Acrolein mit Isopren beschrieben und in ihre theoretischen Darlegungen die Möglichkeit einbezogen, daß auch Acrylsäure und Isopren sich miteinander kondensieren lassen müßten, ohne jedoch in diesem Falle Darstellungs-Verfahren und Eigenschaften des Kondensationsproduktes anzugeben. Bei beiden Kondensationen ist ferner ungeklärt, ob sie im Sinne der Bildung von *m*- oder *p*-Derivaten des Tetrahydro-benzols verlaufen. Da uns diese Verbindungen in bezug auf ihre Verwendbarkeit zum Aufbau hydrierter Naphthalin-Derivate mit winkelständiger Methylgruppe interessierten, waren wir genötigt, zunächst ihre Konstitution zu bestimmen.

Es ergab sich, daß in beiden Fällen *p*-Kondensation eingetreten war, denn der aus Isopren und Acrolein entstehende Aldehyd ließ sich zu einer Säure oxydieren, die mit der aus Isopren und Acrylsäure sich bildenden identisch und zu *p*-Toluylsäure dehydrierbar war. Es handelt sich bei den Kondensationsprodukten also um den Δ<sup>3</sup>-Tetrahydro-*p*-toluylaldehyd (Ia) und die zugehörige Carbonsäure (Ib). Diese wird durch ihren Äthylester, ihr Chlorid und ihr Amid näher gekennzeichnet. Bei der Kondensation von Isopren mit Acrylsäure entsteht als Nebenprodukt in kleiner Menge ein mit der Säure Ib isomeres Lacton. Es läßt sich zur

<sup>1)</sup> A. 460, 105 [1928], 470, 87 [1929].