

Benzylacetat gekocht, bis die Lösung rein blauviolett geworden ist, und filtriert; das ausgeschiedene *trans*-Bis-bindonylen (II) wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen¹⁰⁾.

5.100 mg Sbst.: 14.834 mg CO₂, 1.451 mg H₂O.

C₃₆H₁₆O₆. Ber. C 79.39, H 2.96. Gef. C 79.33, H 3.21.

Hrn. Arnold Lode, der bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich war, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

33. Roland Scholl und Sigfrid Hass: Über 6.7-Benzoylen- β , β' -benzofurane aus 1.5-Diaroyl-anthrachinonen.

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

(Eingegangen am 12. Dezember 1935.)

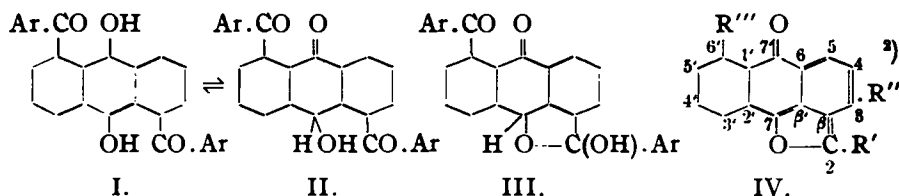
Unsere Kenntnis der 6.7-Benzoylen- β , β' -benzofurane (IV) ist auf Vertreter beschränkt, in denen R' = Aryl, R'' = H oder CH₃ und R''' = H darstellen, Vertreter, die aus 1-Aroyl- und 2-Methyl-1-royl-anthrachinonen über deren Dihydroverbindungen vom Typus II durch Abspaltung von Wasser entstehen¹⁾. Für die Weiterführung dieser Untersuchungen erschien es reizvoll, festzustellen, welchen Verlauf die Reaktion bei 1.5-Diaroyl-anthrachinonen nimmt, ob sie durch die Nachbarschaft des in Stellung 5 befindlichen Aroyls zum Carbonyl in 10 in andere Bahnen gelenkt wird oder zur Bildung eines zweiten Furankernes führt. Wir können keine dieser Fragen bejahen, haben vielmehr festgestellt, daß das Aroyl in 5 unter normalen Bedingungen ohne Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist, müssen aber hinzufügen, daß wir bei unseren Versuchen aus äußeren Gründen nicht allen Möglichkeiten nachgegangen sind.

Behandelt man das den Ausgangspunkt unserer Versuche bildende, weil leicht zugängliche, blaßgelbe 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure und Kupfer- oder Aluminium-Pulver, so entsteht, wie bei den 1-Aroyl- und 2-Methyl-1-royl-anthrachinonen¹⁾ durch Anhydrierung und Cyclisierung des primär gebildeten Oxanthrone II eine satt grüne Lösung, aus der Wasser das dunkel violettblaue 6.7-Benzoylenbenzofuren IV ausscheidet. Dieser direkte Weg führt aber zu keinem reinen Produkt. Um ein solches zu erhalten, muß man auch hier das Oxantron in reiner Form absondern, was durch Kochen des 1.5-Di-xyloyl-anthrachinons in mäßig verdünntem Alkohol mit Na₂S₂O₄ geschieht. Das Oxantron ist eine gelbe, recht luft-beständige Verbindung. Es setzt sich im Schmelzfluß und in organischen Mitteln, nach dem Farbenumschlag zu urteilen rasch, ins Gleichgewicht mit dem roten, luft-empfindlichen Anthrahydrochinon I. Auf Ton gibt es einen roten, luft-empfindlichen Strich. Es entsteht also anscheinend durch Druck eine feste Lösung der beiden Desmotropen. Durch heiße 5-proz. Lauge wird das Oxantron zum Anthrahydrochinon isomerisiert, das ein braunrotes, wahrscheinlich primäres, und ein grünes, wahrscheinlich sekundäres (vielleicht innerkomplexes), Natriumsalz bildet (kalte rote und

¹⁰⁾ vergl. I. c., S. 223 oder A. 510, 284 [1934].

¹⁾ B. 66, 516 [1933], 67, 1920 [1934].

heiße grüne Hydrosulfit-Küpe). Von unter 2-proz. Natronlauge wird es auch beim Erhitzen nicht angegriffen, vielmehr aus einer so verdünnt-alkalischen Hydrosulfit-Küpe (I) beim Erwärmen ausgeschieden. Da die Salze der Anthrahydrochinon-Form besonders luft-empfindlich sind, ist auch die Pyridin-Lösung des Oxanthrons, die, neben den freien Desmotropen, ein leicht isolierbares Pyridiniumsalz enthält, sehr autoxydabel. Ob das feste Oxanthron der offenen (II) oder der Lactol-Formel (III) entspricht, konnten wir nicht entscheiden. Es löst sich in konz. Schwefelsäure im ersten Augenblicke, wahrscheinlich als solches, violettrot, die Lösung wird aber sofort grün und enthält nun das Sulfat des mit Wasser fällbaren violett-blauen Benzoylenbenzofurans IV. Dieses bildet nach dem Umkrystallisieren aus Aceton



Ar = $\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ (1:2:4); R' = Ar; R'' = H, CH₃; R''' = H, Ar.CO.

violett-blaue Blätter mit kupfernem Oberflächenglanz. Seine Lösungen in organischen Mitteln sind blau bis violett mit roter Fluoreszenz und lichtempfindlich. Durch Na₂S₂O₄ und Natronlauge wird es, abweichend von den in Stellung 6' nicht aroylierten Vertretern³⁾, vielleicht aus sterischen Gründen, auch beim Erhitzen nicht verküpt. Durch heiße pyridinische Natronlauge wird der Furanring aufgespalten⁴⁾, und es entsteht die luft-empfindliche Küpe (I) des 1.5-Diaroyl-anthrachinons.

Beschreibung der Versuche.

1.5-Di-*m*-xyloyl-9-oxanthron-(10) (II oder III).

1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrachinon wird, wenn amorph gemacht, durch Na₂S₂O₄ und Natronlauge zur Anthrahydrochinon-Stufe reduziert. Diese bildet in verd. Natronlauge in der Kälte ein rotbraunes, wahrscheinlich primäres, in der Hitze oder mit konz. Lauge ein grünes, wahrscheinlich sekundäres Salz⁵⁾. Beide Salze sind in Natronlauge schwer löslich und scheiden mit verdünnter Salzsäure das Anthrahydrochinon als braunroten Niederschlag aus, der rasch braungelb wird (Oxanthron), mit konzentrierter Salzsäure einen grünen Niederschlag des Benzoylenbenzofurans (als Oxoniumchlorid). Einheitliche Verbindungen ließen sich aus diesen Küpen bzw. Salzen nicht gewinnen.

Das reine Oxanthron wurde nach der von Scholl und Hass⁶⁾ 1) angegebenen Methode auf folgendem Wege abgedestilliert: Man kocht eine Aufschlämmung von amorphem Di-*m*-xyloyl-anthrachinon⁷⁾ in 80—85-proz.

³⁾ Bezifferung s. A. 498, 68 [1932]; B. 68, 1063 (II) [1935].

⁴⁾ B. 66, 518 [1933].

⁵⁾ B. 67, 1920 [1934].

⁶⁾ Auch die Natur der kalten, roten und heißen, blaugrünen Küpe der 1.5-Dibenzoyl-anthrachinon-2'.4'.2''.4''-tetracarbonsäure dürfte so zu erklären sein; vergl. B. 65, 1400 [1932].

⁷⁾ B. 64, 1169 [1931].

⁸⁾ A. 494, 208 [1932].

Alkohol unter Luft-Abschluß 2—3 Stdn. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Das Anthrachinon verwandelt sich allmählich in kleine, vollkommen einheitliche, braungelbe, dünne Nadeln des Oxanthrons, die auf dem Filter gesammelt und gut mit Wasser gewaschen werden⁹⁾.

0.1110 g Sbst.: 0.3282 g CO_2 , 0.0533 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Ber. C 80.98, H 5.53. Gef. C 80.66, H 5.37.

Im krystallisierten Zustande ist es sehr luft-beständig und läßt auch nach Wochen keine Veränderung bemerken. In indifferenten organischen Mitteln löst es sich schwer (am leichtesten in Chloroform etwa 1 : 200) kirschrot bis braunrot ohne Fluorescenz und setzt sich dabei ins Gleichgewicht mit dem äußerst luft-empfindlichen Di-xyloyl-anthrahydrochinon I, läßt sich daher nicht umkrystallisieren. Nach der Farbe zu urteilen, liegt das Gleichgewicht in der blutroten Lösung in Essigsäure-anhydrid besonders weit zugunsten des Anthrahydrochinons. Die Nitrobenzol-Lösung wird unter Stickstoff beim Sieden in einigen Sekunden, bei 60—70° in einigen Minuten entfärbt (Di-xyloyl-anthrachinon). Beim Einbringen in ein auf 230° vorerhitztes Bad schmelzen die braungelben Krystalle sofort zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammen (allelotropes Gemisch von Oxanthron und Anthrahydrochinon). Bei langsamerem Anwärmen werden sie, bevor alles geschmolzen ist, z. T. zu Di-xyloyl-anthrachinon (Schmp. 263°) zurückoxydiert. In Pyridin löst sich das Oxanthron leicht (etwa 1 : 10), verdünnt goldgelb, konzentriert rotbraun, unter Bildung eines leicht dissoziierbaren Pyridiniumsalzes der Anthrahydrochinon-Stufe, das sich beim Erkalten der heißen konz. Lösung (1 : 15) unter Luft-Abschluß in goldgelben, würfelförmigen Krystallen ausscheidet, die sich an der Luft rasch entfärben. Verdrängt man in dem festen gelben Salze das Pyridin durch Alkohol, der sehr schwer löst, dann hinterbleibt das freie, gleichfalls sehr luft-empfindliche 1.5-Di-*m*-xyloyl-anthrahydrochinon (I) in dunkelroten Pseudomorphen.

1.5-Di-*m*-xyloyl-*O*-(9.10)-di-*p*-brombenzoyl-anthrahydrochinon
(*p*-Brom-benzoesäure-ester von I).

Löst man 0.7 g Oxanthron in 20 ccm siedendem Pyridin, gibt 1.05 g *p*-Brom-benzoylchlorid hinzu und kocht weitere 5 Min. — alles unter Luft-Abschluß —, so krystallisiert beim Abkühlen *p*-Brombenzoylpyridinium-chlorid in farblosen Tafeln (Schmp. 219—220°) aus. Nach dem Filtrieren versetzt man mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten krystallisiert das Brombenzoyl-Derivat in kleinen, gelben Nadeln. Aus Toluol lange, dünne, gelbe Nadeln. Schmp. 288°. Der Ester löst sich in organischen Mitteln gelb ohne Fluorescenz.

0.1151 g Sbst.: 0.0509 g AgBr.

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Br}_2$. Ber. Br 19.03. Gef. Br 18.82.

2-*m*-Xylyl-6.7-[6'-*m*-xyloylo-benzoylen]- β , β' -benzofuran (IV).

Das Oxanthron (II) wird durch 25 Tle. siedend. Eisessig⁹⁾ in 1 Stde., durch konz. Schwefelsäure (36 Tle.) bei 15—20° fast sofort zum Benzofuran anhydriert. Die Eisessig-Lösung wird blau, die Schwefelsäure-Lösung ist

⁹⁾ Als Hauptprodukt entsteht das Oxanthron auch aus dem Di-xyloyl-anthrachinon mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Soda oder Ammoniak, desgl. mit Zinkstaub und Eisessig.

⁹⁾ vergl. B. 56, 1066, 1072 [1923].

im ersten Augenblick violettrot, dann grün. Beide Lösungen scheiden mit Wasser das Benzofuran als dunkelviolettblauen Niederschlag aus. Das Verfahren mit Schwefelsäure ist vorzuziehen. Man filtriert, wäscht den Niederschlag säure-frei, trocknet auf Ton, dann über P_2O_5 im Vakuum, zieht wiederholt mit unzureichenden Mengen heißem Aceton aus, filtriert jeweils sofort in mit Eis-Kochsalz gekühlte Gefäße und aus diesen nach längstens 20 Min. vom auskrystallisierten Benzofuran ab. Alle Handhabungen in der Dunkelkammer! So erhält man nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 5 g Rohprodukt 0.6 g reines Benzofuran. Scharfkantige, viereckige, schiefwinklige, kleine, violett-blaue Krystallblätter mit kupfernem Oberflächen-Glanz. Schmp. 193°.

0.1263 g, 3.825 mg Sbst.: 0.3864 g, 11.740 mg CO_2 , 0.0561 g, 1.820 mg H_2O .

$C_{12}H_8O_2$. Ber. C 84.17, H 5.30. Gef. C 83.46, 83.49, H 4.97, 5.31.

Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Eisessig blau mit sehr schwacher, ziemlich leicht in Aceton und Toluol violett mit roter, leicht in Essigsäure-anhydrid, Pyridin und Nitro-benzol gleichfalls violett mit roter Fluoreszenz. Die Lösungen sind licht-empfindlich.

Die Nitro-benzol-Lösung verbraucht mit Brom in Nitro-benzol bis zum Verschwinden der Fluoreszenz auf grün titriert rund 2 Äquiv., bei 100° auf Gelb titriert rund 3, mit Permanganat und verd. Schwefelsäure durch Schütteln auf Nitro-benzol-Gelb titriert rund 3 Äquiv. Brom bzw. Sauerstoff. Diese Beobachtungen hätten also wie früher¹⁰⁾ zu Trugschlüssen und Annahme radikalischer Konstitution führen können, wenn die Verhältnisse nicht mittlerweile geklärt worden wären.

Durch $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge läßt sich das Benzofuran auch beim Erhitzen nicht verküpen. Mit heißer alkohol. oder leichter mit pyridinischer Natronlauge entsteht die luft-empfindliche Lösung des 1.5-Di-xyloyl-anthrahydrochinons (I).

34. A. Kliegl und Adolf Brösamle: Über *N*-Oxy-acridon und „Acridol“ (II. Mitteil.¹⁾).

(Eingegangen am 21. Dezember 1935.)

Bei der Darstellung von *o*-Nitro-diphenylmethan aus *o*-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid nach Geigy und Koenigs²⁾ entsteht bei stürmischem Reaktionsverlauf als Nebenprodukt eine erstmalig von M. Freund³⁾ isolierte, bei 169° schmelzende gelbe Base $C_{12}H_8ON$. Diese Verbindung wurde auf Veranlassung von G. Goldschmidt durch K. Drechsler⁴⁾ untersucht. Drechsler kam zu dem Ergebnis, daß von allen in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten die Konstitutionsformel des *N*-Phenyl-anthranils (I) am besten mit den Untersuchungs-Ergebnissen in Einklang zu bringen sei. Der gleichen Base waren um dieselbe Zeit Kliegl und Fehrle¹⁾ bei anderer Gelegenheit begegnet. Bei der Kondensation von *o*-Nitrobenzaldehyd mit Benzol durch konz. Schwefelsäure erhielten sie u. a. in geringer Menge einen in Alkalien mit roter Farbe löslichen Körper, den sie für *N*-Oxy-acridon (II, R = H) ansprachen. Diese Sub-

¹⁰⁾ B. 66, 515 [1933].

¹⁾ I. Mitteil.: Kliegl u. Fehrle, B. 47, 1629 [1914].

²⁾ B. 18, 2402 [1885].

³⁾ M. 17, 395 [1896].

⁴⁾ M. 35, 533 [1914].