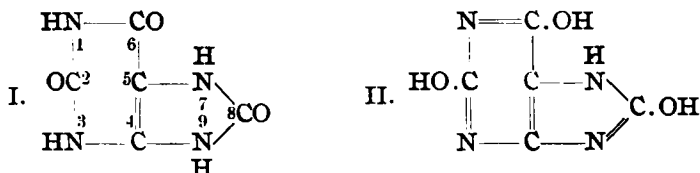


437. Hans Fromherz und Adolf Hartmann: Lichtabsorption und Tautomerie der Harnsäure.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität München.]

(Eingegangen am 22. September 1936.)

In der Chemie der Harnsäure spielt das Problem ihrer Tautomerie eine besondere Rolle. Die tautomeren Formen werden durch eine Oxo-Form (I) und eine Oxy-Form (II) gekennzeichnet.



Unter Zugrundelegung der des bisher bekannten umfangreichen chemischen Tatsachenmaterials ist von berufener Seite ¹⁾ in einer umfassenden Arbeit kürzlich dazu Stellung genommen worden.

Aus den Versuchen über die Einwirkung von Diazomethan auf Harnsäure und auf geeignete Alkyl-Derivate derselben konnte Biltz²⁾ ableiten, daß die Harnsäure nur dann am Sauerstoff methyliert wird, wenn mindestens eines der beiden Wasserstoffatome an der Stelle 3 oder 9 des Harnsäuregerüsts (am Stickstoff) nicht durch Alkyl ersetzt ist. Ist die Stelle 9 unbesetzt, so erhält man in jedem Falle bei der Methylierung 1.3.7-Trimethyl-8-methoxy-2.6-dioxy-purin (Methoxy-coffein); ist die Stelle 9 dagegen methyliert, 3 aber frei, so entsteht bei der Methylierung 1.7.9-Trimethyl-2-methoxy-6.8-dioxy-purin. Das bedeutet also, daß außer der bevorzugten Stelle 8.9 nur noch der Stelle 2.3 die Fähigkeit einer Art Enolisierung zugeschrieben werden muß.

Im allgemeinen wird die Annahme gemacht, daß die saure Natur der Harnsäure dadurch zustande kommt, daß die H-Atome der Oxy-Form vom Sauerstoff als H-Ionen abdissoziieren können; demnach wäre in alkalischer Lösung die Oxy-Form, in saurer Lösung die Oxo-Form zu erwarten.

Auf chemischem Wege ist es nun meist sehr schwierig, für eine Verbindung Art und Menge der wirklich vorkommenden tautomeren Formen anzugeben, da man hierdurch eher einen Einblick in Reaktionsmöglichkeiten als in die Lage von Gleichgewichten bekommt.

Wir haben nun versucht, dem Problem von physikalisch-chemischer Seite durch Messung von Lichtabsorptionskurven näher zu kommen. Derartige Messungen haben den Vorteil, daß sie im allgemeinen keine Störung der Gleichgewichte in Lösungen hervorrufen. Außerdem versprochen gerade im Hinblick auf unser Problem Tautomerie-Untersuchungen, die von Morton³⁾ an der Violursäure und von Dabrowski⁴⁾ am Isatin durch Messung der Lichtabsorption im Ultraviolett gemacht wurden, Aussicht auf Erfolg. Der

¹⁾ H. Biltz, Journ. prakt. Chem. **145**, 65 [1936].

²⁾ H. Biltz u. F. Max, B. **53**, 2327 [1920].

³⁾ R. A. Morton u. A. H. Tipping, Journ. chem. Soc. London **127**, 2514 [1925].

⁴⁾ J. Dabrowski u. L. Marchlewski, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres [A] **1933**, 381; W. N. Hartley, Journ. chem. Soc. London **77**, 839 [1900].

Gedankengang, der diesen Versuchen zu Grunde lag, ist der, durch Ersatz eines beweglichen Wasserstoffatoms durch Alkyl bestimmte Strukturen des Moleküls eindeutig zu fixieren und die Ultraviolett-Absorption dieser Verbindungen mit derjenigen der tautomeren Substanz zu vergleichen. Dieses Verfahren ist deshalb möglich, weil der Ersatz von Wasserstoff durch Methyl nur eine kleine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen ohne Änderung des Gesamtcharakters der Absorptionskurve bedingt, und weil andererseits der Unterschied in den Absorptionskurven von Oxo- und Oxy-Formen so beträchtlich ist, daß Aussicht besteht, auf diese Weise die Struktur und das Tautomerie-Gleichgewicht einer Substanz zu bestimmen.

So konnte durch Vergleich der Absorptionskurve von Isatin mit derjenigen seines am Stickstoff und seines am Sauerstoff äthylierten Homologen (*N*-Äthyl- und *O*-Äthyl-Derivat) festgestellt werden, daß Isatin ausschließlich in der Oxo-Form vorliegt. Bei der Violursäure konnte aber in einer analogen Untersuchung gezeigt werden, daß ein Gleichgewicht zwischen einer Oxo-Form und einer Oxy-Form vorliegt, das mit steigender Konzentration an Lauge zugunsten der Oxy-Form verschoben wird.

Obgleich die Harnsäure und deren Derivate nur sehr schwer in Wasser löslich sind — von der Harnsäure löst sich 1 Mol in etwa 7000 l Wasser —, war dank ihrer starken Lichtabsorption im Ultraviolett trotzdem eine Untersuchung möglich.

Bei unseren Versuchen handelte es sich um zwei Fragestellungen:

1) Hat die Dissoziation der Harnsäure in Wasserstoff-Ionen und Urat-Ionen eine strukturelle Änderung des Harnsäuremoleküls und damit eine entsprechende Veränderung der Absorptionskurve im Gefolge oder äußert sich die Abtrennung eines Wasserstoff-Ions wie bei gewöhnlichen organischen Säuren nur in einer kleinen Änderung der Absorption?

2) Was für Strukturen der Harnsäure treten auf und in welcher Menge?

Zur Beantwortung der ersten Frage studierten wir die Lichtabsorption von Harnsäure-Lösungen verschiedener Konzentration in Wasser und von Lösungen gleicher Konzentration in Laugen verschiedener Alkalität und in Säure^{4a}). Aus den Absorptionskurven der Fig. 1 und 2, in denen als Abszisse die Wellenlängen in μ , als Ordinate die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten aufgetragen sind (vergl. Versuchsteil), läßt sich nun folgendes ersehen: Gibt man zu einer gesättigten Lösung von Harnsäure in Wasser (Fig. 1, Kurve 1) Überchlorsäure in starkem Überschuß, um die Dissoziation zurückzudrängen (Fig. 1, Kurve 3), so erfährt die Absorptionskurve praktisch keine Änderung; dagegen tritt beim Verdünnen der Harnsäure-Lösung eine merkliche Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen ein (Fig. 1, Kurve 2). Daraus folgt, daß die Harnsäure in gesättigter Lösung praktisch vollständig undissoziiert ist, daß mit steigender Verdünnung aber nach dem Massenwirkungsgesetz eine merkliche Dissoziation einsetzt. Die Dissoziation, und damit die Rotverschiebung der Absorption, wird begünstigt durch Zugabe von Lauge, z. B. im Verhältnis Harnsäure zu Lauge wie 1:2 (Fig. 1, Kurve 5). Im Einklang damit kommt die Lösung des primären Kaliumurats in Wasser (Verhältnis Harnsäure zu Lauge wie 1:1) zwischen die Lösung der Harnsäure

^{4a}) Die Abwesenheit von Harnsäure in kolloidaler Form wurde am Nichtauftreten des Tyndall-Effekts festgestellt.

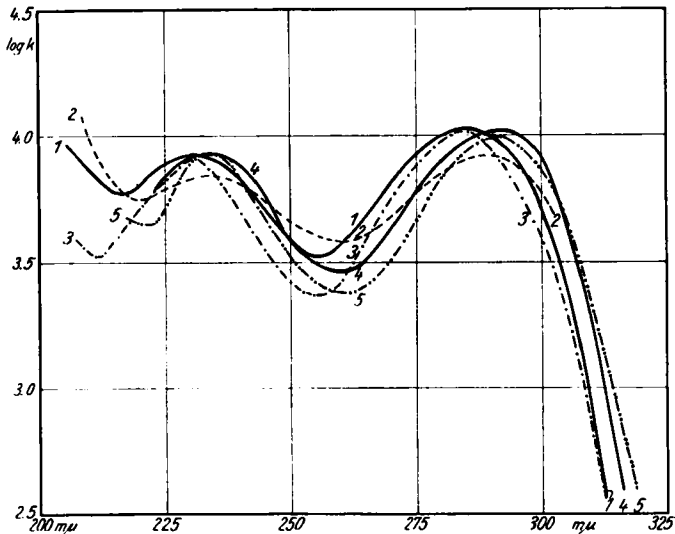


Fig. 1.

- Kurve 1: — Harnsäure in Wasser, $c = 1.5 \times 10^{-4}$.
 2: - - - Harnsäure in Wasser, $c = 1.5 \times 10^{-5}$.
 3: - · - · - Harnsäure in 1-n. Überchlorsäure, $c = 1.4 \times 10^{-4}$.
 4: — Kaliumurat in Wasser, $c = 1.5 \times 10^{-4}$.
 5: · · · · · Harnsäure in Natronlauge, $c_{\text{Harnsäure}} = 1.5 \times 10^{-4}$; $c_{\text{NaOH}} = 3.0 \times 10^{-4}$.

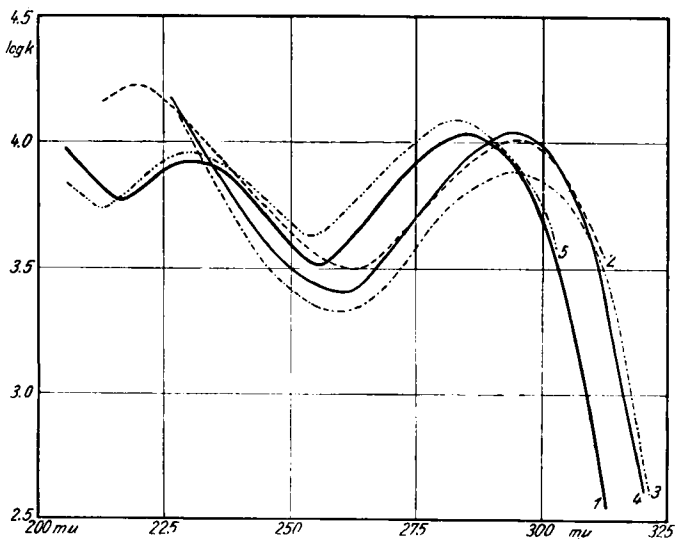


Fig. 2.

- Kurve 1: — Harnsäure in Wasser, $c = 1.5 \times 10^{-4}$.
 2: - - - Harnsäure in $n/_{100}$ -NaOH, $c = 1.5 \times 10^{-4}$.
 3: - · - · - Harnsäure in $n/_{10}$ -NaOH, $c = 1.4 \times 10^{-4}$.
 4: — Harnsäure in $n/_{1}$ -NaOH, $c = 1.4 \times 10^{-4}$ (unter Ausschluß von Luft).
 5: · · · · · Harnsäure in $n/_{100}$ -NaOH, 1 Stde. nach Zugabe der Lauge mit Überchlorsäure angesäuert, $c = 1.4 \times 10^{-4}$.

in Wasser und die Lösung mit dem Verhältnis Harnsäure zu Lauge wie 1:2 zu liegen, wie aus der Kurve 4 der Fig. 1 deutlich zu ersehen ist^{4b}).

Zugabe größerer Menge von Lauge ($n/_{100}$, $n/_{10}$ und $n/_{1}$), die die vollständige Dissoziation der Harnsäure in Urat-Ionen bewirken sollen, haben nun (Fig. 2, Kurve 2—4) keineswegs eine tiefer gehende Veränderung im Charakter der Absorptionskurve zur Folge, sondern nur eine kleine Verstärkung der Rotverschiebung bis zu einer Grenze, die durch den quantitativen Umsatz der Harnsäure in Urat-Ion, also durch vollständige Aufhebung der Hydrolyse, bedingt ist.

Entsprechende Effekte von derselben Größenordnung findet man stets beim Abdissoziieren eines H-Atoms von gewöhnlichen organischen Säuren, wenn keine weiteren strukturellen Änderungen erfolgen, z. B. bei der Essigsäure, bei der Oxalsäure und bei der Bernsteinsäure.

Daß diese Rotverschiebung wirklich eine Folge der Dissoziation der Harnsäure ist und nicht etwa auf einer Zersetzung beruht, zeigt die vollkommene Reversibilität der Erscheinung: Durch Zusatz von Überchlorsäure (und damit Zurückdrängung der Dissoziation) läßt sich die Rotverschiebung sofort rückgängig machen (Fig. 2, Kurve 5).

Diese Versuche weisen darauf hin, daß die Harnsäure selbst in stark alkalischen Lösungen keine Strukturänderungen erfährt, sie muß also in einer einheitlichen Form vorliegen, und es besteht keinerlei Hinweis auf ein meßbares Tautomerie-Gleichgewicht.

Bei den Messungen der stark alkalischen Harnsäure-Lösungen machten wir die Beobachtung, daß im Laufe der Zeit merkliche Veränderungen des Absorptions-Spektrums eintreten, wenn man ohne besondere Vorsichtsmaßregeln arbeitet. Diese Veränderungen gehen um so rascher vor sich, je alkalischer die Lösung ist; sie lassen sich zeitlich meßbar verfolgen (vergl. Fig. 3, Kurven 2—4). Diese Veränderung kann durch Säurezusatz sofort gestoppt, aber nicht wieder rückgängig gemacht werden (Kurve 5). Schon diese letztere Erscheinung machte die anfänglich auftretende Vermutung, daß es sich hier um eine Art Enolisierungserscheinung handelt, hinfällig. Die Erklärung für die Erscheinung ergab sich aus einem entsprechenden Versuch, bei welchem unter vollständigem Abschluß von Sauerstoff gearbeitet wurde: Wie aus Kurve 1 der Fig. 3 hervorgeht, trat hierbei auch nach mehrstündigem Stehenlassen keinerlei Veränderung des Absorptions-Spektrums auf. Die Veränderung der Absorptionskurve ist also durch Oxydation der Harnsäure durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung zu erklären, eine Erscheinung, die bekannt ist und des öfteren untersucht wurde⁵). Die Oxydation verläuft monomolekular in bezug auf die Harnsäure, wie aus dem linearen Absinken des Absorptionsmaximums ($\log k_{\max}$) mit der Zeit zu ersehen ist.

Um nun die zweite Frage zu entscheiden, welche Struktur dem Harnsäuremolekül zuzuordnen ist, verglichen wir nach dem eingangs dargelegten Prinzip die Absorptionskurve der Harnsäure und des Harnsäuresalzes mit solchen Alkyl-Derivaten der Harnsäure, in denen eine einwandfrei bestimmte Form fixiert ist. Wir wählten als Oxo-Verbindung die Tetramethyl-harnsäure (III)^{5a}), als teilweise in Oxy-Form vorliegende Verbindung das Methoxy-

^{4b}) Das heißt also, primäres Kaliumurat ist als Salz einer schwachen Säure, wie zu erwarten, in wäbr. Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz teilweise in Harnsäure und KOH hydrolysiert und in keiner Weise von einer Mischung von Harnsäure und KOH im Verhältnis 1:1 in gleicher Konzentration verschieden.

⁵) L. Piaux, *Compt. rend. Acad. Sciences* **179**, 1326 [1924]; M. Frèrejacque, *Compt. rend. Acad. Sciences* **199**, 1432 [1934]; W. Schuler u. W. Reindel, *Ztschr. physiol. Chem.* **215**, 259 [1933].

^{5a}) Strukturbeweis der Oxo-Form vergl. E. Fischer, *B.* **17**, 1784 [1884].

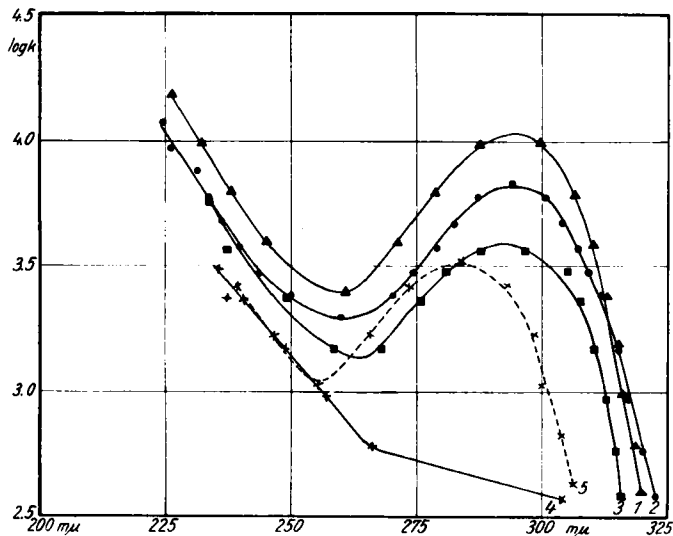


Fig. 3.

- Kurve 1: ▲ Harnsäure in 1-n. NaOH unter Ausschluß von Luft, nach 18 Stdn. gemessen, $c = 1.4 \times 10^{-4}$.
- 2: ● Harnsäure in 1-n. NaOH ohne Ausschluß von Luft, nach 1 Stde. gemessen, $c = 1.4 \times 10^{-4}$.
- 3: ■ Lösung der Kurve 2 nach 8 Stdn. gemessen.
- 4: ✕ Lösung der Kurve 2 nach 24 Stdn. gemessen.
- 5: ✕ Lösung der Kurve 3 mit Überchlorsäure angesäuert und nach 12 Stdn. gemessen.

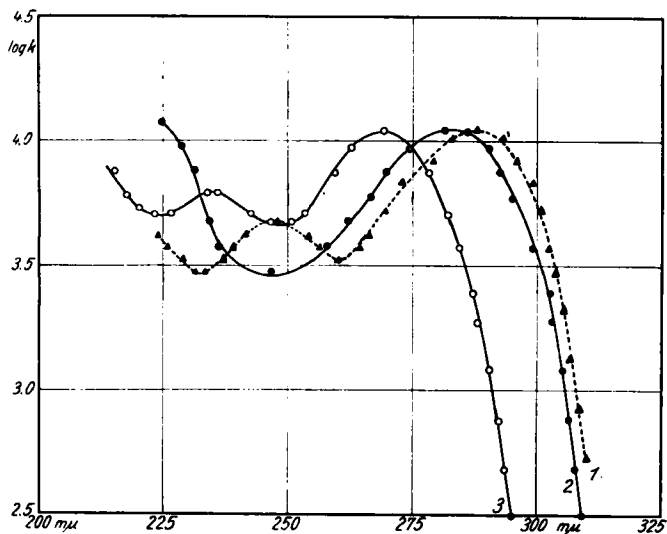
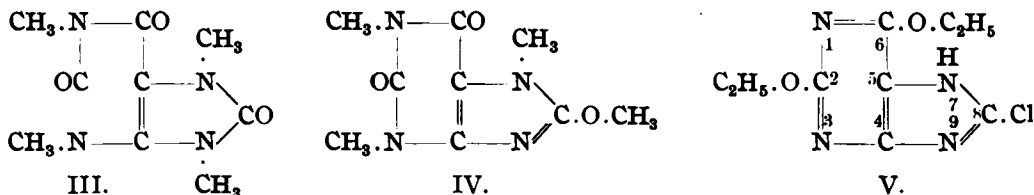


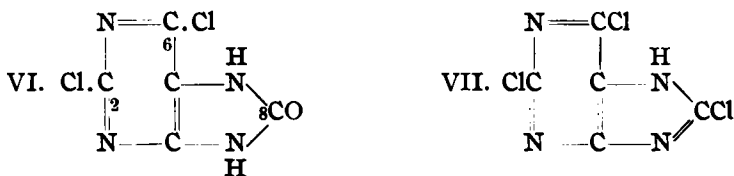
Fig. 4.

- Kurve 1: ▲ 8-Oxy-2.6-dichlor-purin, in Wasser, $c = 1.7 \times 10^{-4}$.
- 2: ● Trichlor-purin in Wasser, $c = 1.8 \times 10^{-4}$.
- 3: ○ 2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin in Wasser, $c = 1.8 \times 10^{-4}$.

coffein(IV) und als vollständige Oxy-Verbindung das 2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin (V).



Die Substitution des Moleküls durch Alkylgruppen bewirkt, wie oben erwähnt, eine abschätzbare Verschiebung des Absorptions-Spektrums nach längeren Wellen. Zur Beurteilung der auf Kosten des Chloratoms im Diäthoxychlorpurin zu setzenden Veränderungen im Absorptions-Spektrum wurde zum Vergleich noch 8-Oxy-2.6-dichlor-purin(VI) und Trichlorpurin(VII) untersucht. Aus einem Vergleich der drei entsprechenden Absorptionskurven in Fig. 4 geht hervor, daß das Chlor — wie übrigens nach Analogiebeispielen zu erwarten war — ebenfalls nur eine kleine Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen bewirkt, sonst aber ohne wesentlichen Einfluß auf das Absorptions-Spektrum des Harnsäuregerüsts ist.



Das Ergebnis der Messungen der drei angegebenen Verbindungen (III, IV, V) ist zusammen mit den Kurven der Harnsäure in wäßriger und alkalischer Lösung in Fig. 5 wiedergegeben. Man erkennt hierin die praktisch völlige Übereinstimmung der Absorptionskurve der Harnsäure in alkalischer Lösung (Urat) mit der der Tetramethyl-harnsäure, also der reinen Oxo-Form der Harnsäure. Wesentlich und entscheidend ist aber insbesondere die Tatsache, daß die Kurven der definierten Oxy-Formen, Methoxy-coffein, und — noch in stärkerem Maße — der vollkommenen Oxy-Form, des Diäthoxychlorpurins, gegenüber der wäßrigen Harnsäure nach links, also nach kürzeren Wellen gerückt sind, demnach gerade nach der entgegengesetzten Richtung, die für die Dissoziation der Harnsäure (beim Verdünnen oder bei Laugenzusatz) und auch bei der Chlor-Substitution beobachtet wird. Hieraus muß man schließen, daß irgendeine Oxy-Form als Grundlage für eine Harnsäure-Struktur überhaupt ausscheidet.

Die Tatsache, daß die Absorption der methylierten Harnsäure (Tetramethyl-harnsäure) mit der Absorption des Urat-Ions (der dissoziierten Harnsäure) vollkommen übereinstimmt, beide also gegenüber der Absorption der wäßrigen Harnsäure eine gleich große Rotverschiebung aufweisen, ist darauf zurückzuführen, daß bei Substitution und Dissoziation vom Standpunkt der Elektronen-Konfiguration derselbe Vorgang abläuft: Der Wasserstoff ist in das Elektronen-Oktett von Stickstoff oder Sauerstoff eingedrungen (VIII) und hat dieses infolge seiner Ladung in entsprechender Weise deformiert. Sowohl beim Abdissoziieren des Protons wie bei Ersatz von Wasserstoff durch eine Alkylgruppe

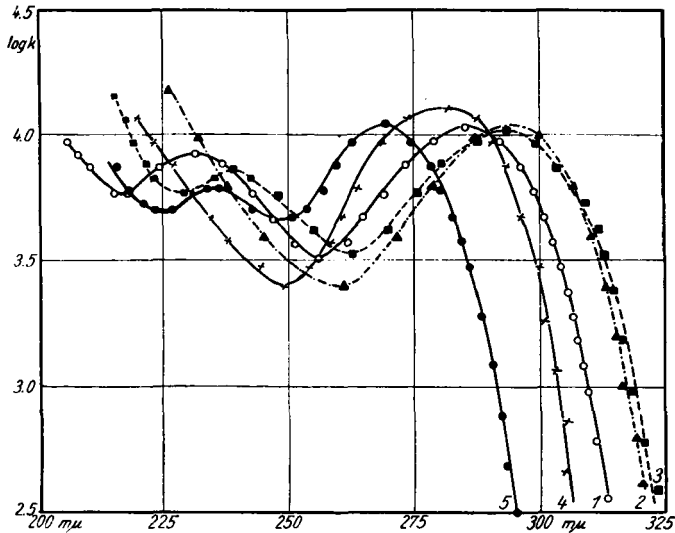
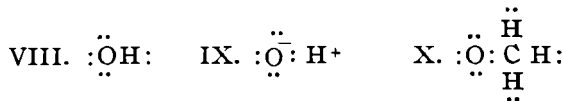


Fig. 5.

- Kurve 1: ○ Harnsäure in Wasser, $c = 1.5 \times 10^{-4}$.
 2: ▲ Harnsäure in 1-n. NaOH, unter Ausschluß von Luft, nach 18 Stdn. gemessen, $c = 1.4 \times 10^{-4}$.
 3: ■ Tetramethyl-harnsäure in Wasser, $c = 1.5 \times 10^{-4}$.
 4: × Methoxy-coffein in Wasser, $c = 1.9 \times 10^{-4}$.
 5: ● 2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin in Wasser, $c = 1.8 \times 10^{-4}$.

tritt das deformierende Proton aus dem Oktett von Stickstoff oder Sauerstoff aus unter Rückbildung des ursprünglichen Oktetts (IX u. X).



Es ist klar, daß die eindeutige Beantwortung der Frage nach der Struktur der Harnsäure in wäßriger Lösung im wesentlichen dem glücklichen Umstand zuzuschreiben ist, daß durch die einfache Dissoziation der Harnsäure die Absorption in entgegengesetzter Richtung als durch die Enolisierung verschoben wird; andernfalls wäre es auf eine mehr oder weniger sichere quantitative Abschätzung der Effekte angekommen.

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine Untersuchungsreihe eingegangen, die, obgleich im Jahre 1909 veröffentlicht⁶⁾, ⁷⁾, bis heute noch nicht restlos geklärt worden ist: Aus einer Reihe von Beobachtungen schloß Gundzet auf die Existenz von zwei isomeren Formen der Harnsäuresalze, einer Oxo-Form und einer Oxy-Form, und zwar soll die stabile Form der Harnsäuresalze die Oxy-Form sein, in die die Harnsäuresalze der Oxo-Form nach Auflösung in Wasser mit der Zeit übergehen.

⁶⁾ F. Gundzet, Ztschr. physiol. Chem. **56**, 150 [1908]; **60**, 25, 38 [1909]; **63**, 455 [1909]; **89**, 253 [1914].

⁷⁾ H. Schade u. E. Boden, Ztschr. physiol. Chem. **83**, 347 [1913].

Mit Hilfe unserer Methode der Lichtabsorptions-Messungen lassen sich Gundzets Versuche und Schlüsse ohne weiteres überprüfen: Wir haben primäres Kaliumurat in der gleichen Weise wie Gundzet hergestellt und das Absorptions-Spektrum sofort nach Auflösung des Salzes in Wasser und dann 8 Tage später gemessen. Es war keinerlei Veränderung der Absorption wahrzunehmen, sofern unter Luftausschluß gearbeitet wurde^{7a)}, also tritt hierbei auch keinerlei strukturelle Änderung des Moleküls ein. Die Schlüsse von Gundzet sind demnach unrichtig: Die Salze der Harnsäure leiten sich von der Lactam-Form ab; eine Lactim-Form liegt in nachweisbaren Mengen nicht vor. Damit dürften auch medizinische Folgerungen entfallen, die Gundzet seinerzeit auf Grund seiner Schlüsse gezogen hat.

Unsere Befunde sagen in erster Linie etwas aus über die tatsächlich in meßbarer Menge vorhandenen Strukturformen im Gleichgewichtszustand. Sie erklären auch die chemische Reaktion, daß feste Salze der Harnsäure durch Methyl-halogenide vorwiegend in den Stellen 3 und 9 methyliert werden⁸⁾. Wenn trotzdem chemische Reaktionen, wie die eingangs erwähnte Methylierung der Harnsäure mit Diazomethan, das Vorliegen einer Oxy-Form fordern, so muß man nach unseren obigen Befunden — ähnlich wie etwa bei der Anlagerung von Brom an Aceton — zur Erklärung dieser Reaktion annehmen, daß Harnsäure spurenweise in einer tautomeren Oxy-Form vorliegen kann. Dem würden unsere Befunde selbstverständlich nicht entgegenstehen.

Zusammenfassung.

Aus Lichtabsorptions-Messungen ist zu schließen, daß die Harnsäure und ihre Salze, auch in alkalischer Lösung, stets in der Oxo-Form (Keto-Form) vorliegen. Ihre Säure-Natur kann demnach nicht auf einer vollkommenen oder teilweisen Enolisierung und Abdissoziation des Wasserstoffs vom Sauerstoff beruhen; der Wasserstoff muß vielmehr infolge der Nachbarschaft ungesättigter Gruppen unmittelbar vom Stickstoff abdissoziieren. Zur Erklärung der Einwirkung von Diazomethan auf Harnsäure muß man aber annehmen, daß die Harnsäure spurenweise in einer Oxy-Form (Enol-Form) vorliegt.

Beschreibung der Versuche.

Die Absorptions-Messungen wurden mit der in früheren Arbeiten⁹⁾ beschriebenen Apparatur ausgeführt. Der Extinktionskoeffizient k ist definiert durch das Beer-Lambertsche Gesetz in der Form $J/J_0 = 10^{-kcd}$; c = Konzentration in Mol/l, d = Schichtdicke in cm; in den Kurven wurde als Ordinate $\log^{10}k$ und als Abszisse die Wellenlänge λ in μ aufgetragen. In einigen Figuren wurden mit Rücksicht auf die Übersichtlichkeit die Meßpunkte nicht eingetragen; die Anordnung und Genauigkeit der Meßpunkte ist jedoch aus den übrigen Figuren zu ersehen, deren Kurven in ganz entsprechender Weise gewonnen wurden.

Die Herstellung der erwählten Verbindungen¹⁰⁾ geschah in folgender Weise: Zur Darstellung des primären Kaliumurats wurde Harnsäure im Überschuß zu warmer Kalilauge gegeben, die nicht in Lösung gegangene Harnsäure abfiltriert und nach dem Abkühlen das abgeschiedene Salz isoliert, gewaschen und getrocknet.

^{7a)} Bei Gegenwart von Luft tritt Oxydation ein; siehe oben.

⁸⁾ H. Biltz u. L. Herrmann, B. 54, 1690 [1921].

⁹⁾ H. Fromherz, Ztschr. physikal. Chem. [B] 1, 301 [1928].

¹⁰⁾ Für die Herstellung der Präparate sind wir den HHrn. Dr. G. Hesse und cand. chem. H. Temming zu großem Dank verpflichtet.

Die Derivate der Harnsäure wurden nach den von E. Fischer angegebenen Vorschriften bereitet und durch Schmelzpunkt und teilweise durch Analyse identifiziert. Die für unsere Messungen erforderliche hohe Reinheit der Präparate konnte durch Anwendung der chromatographischen Absorption an Aluminiumoxyd erreicht werden und hat sich insbesondere bei den Halogen-Derivaten bewährt. Im einzelnen wurde nach folgenden Vorschriften gearbeitet: Methoxy-coffein: E. Fischer, B. 17, 1785 [1884]; Tetramethyl-harnsäure: H. Biltz u. K. Strufe, A. 413, 199 [1917]; 8-Oxy-2.6-dichlor-purin: E. Fischer u. L. Ach, B. 30, 2209 [1897]; Trichlor-purin: E. Fischer, B. 30, 2221 [1897]; 2.6-Diäthoxy-8-chlor-purin: E. Fischer, B. 30, 2234 [1897].

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch Überlassung von Apparaten die Durchführung der Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zu Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I.-G. Farbenindustrie, Werk Agfa, insbesondere Hrn. Prof. Dr. J. Eggert für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

Zum Schluß möchten wir der Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines I.-G.-Notstipendiums an den einen von uns (A. H.) ergebenst danken.

**438. Roland Scholl, Lothar Wanka und Heinrich Dehnert:
Ringsynthesen im Gebiet der *angul.* Phthaloyl-anthrachinone.
Dibenzoylen- β, β' -benzopyrrol, Phenyl-dibenz-pyrenidin-chinon und
Triphthaloyl-benzol.**

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]
(Eingegangen am 25. September 1936.)

1.2-Phthaloyl-anthrachinon (I) und Verbindungen von entsprechender Anellierung sind verlockende Bausteine für Versuche, neue Ringe den inneren Molekülwinkeln einzugliedern. Die Eingliederung von N—N mit Hydrazin unter Bildung von Diazinen ist schon lange bekannt. Wir haben solche Ringsynthesen mit Benzylamin ausgeführt und berichten im folgenden über den Aufbau der Verbindungen II und III durch Eingliederung von N bzw. C—N, im Anschluß daran über eine Synthese des bisher unbekanntes Triphthaloyl-benzols (V), das durch seine eigenartige, tris-angulare Anellierung für weitere Synthesen besonders geeignet zu sein schien.

Für die geplanten Synthesen wurde zunächst nach einer ergiebigeren Darstellungsweise des beim oxydativen Abbau des 4.5.8.9-Dibenz-pyrenchinons-(3.10) von Scholl und Neumann¹⁾ aufgefundenen 1.2-Phthaloyl-anthrachinons gesucht. Diese weit zurückliegenden Versuche werden durch folgende Formulierungen wiedergegeben:

¹⁾ B. 55, 124 [1922]. Fairbourn (Journ. chem. Soc. London 119, 1580 [1921]) will das 1.2-Phthaloyl-anthrachinon aus dem von Scholl u. Schwinger (B. 44, 2992 [1911]) aufgefundenen Anthrachinon-1.2-dicarbonsäure-anhydrid, allerdings nicht in reiner Form, erhalten haben. Wir haben nach unseren eigenen Versuchen mit diesem Anhydrid Grund, daran zu zweifeln, daß Fairbourn überhaupt 1.2-Phthaloyl-anthrachinon in Händen gehabt hat. Auch Machek u. Graf (Monatsh. Chem. 50, 6 [1928]) bezweifeln dies.