

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.

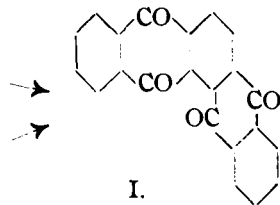
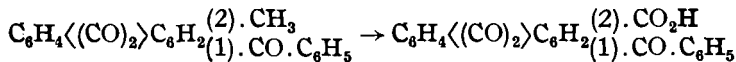
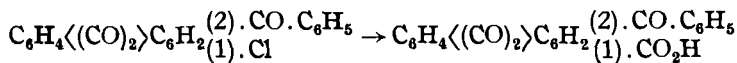
**438. Roland Scholl, Lothar Wanka und Heinrich Dehnert:
Ringsynthesen im Gebiet der *angul.* Phthaloyl-anthrachinone.
Dibenzoylen- β, β' -benzopyrrol, Phenyl-dibenz-pyrenidin-chinon und
Triphthaloyl-benzol.**

[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-dicarbonensäure-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.



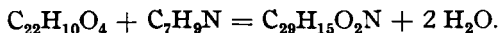
Die Endausbeuten waren in beiden Fällen gering und wurden von anderer Seite²⁾ überholt, indem auf Grund einer allgemeinen, von Elbs aufgefundenen Reaktion (Erhitzen aromatischer *ortho*-Methylketone) neue Wege in das Gebiet des 1.2-Phthaloyl-anthrachinons, sowie seiner methylierten und carboxylierten Derivate gebahnt werden konnten. Nach dem heutigen Stande dürfte aber der beste Weg zum 1.2-Phthaloyl-anthrachinon der von Scholl und Neumann¹⁾ angegebene sein, wenn man zur Darstellung des 4.5.8.9-Dibenzpyrenchinons-(3.10) (s. oben) das Verfahren der I.-G. Farbenindustrie A.-G.³⁾ benutzt.

2.3.6.7-Dibenzoylen- β , β' -benzopyrrol (II) und 2-Phenyl-3.4.9.10-dibenz-pyrenidinchinon-(5.8) (III).

Bei der Einwirkung von Benzylamin auf 1.2-Phthaloyl-anthrachinon in siedendem Pyridin entstehen nebeneinander zwei Verbindungen: eine grüne, in Pyridin fast unlösliche Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ nach der Gleichung:



die bei 385° noch nicht geschmolzen ist, und eine rote, in Pyridin verhältnismäßig leicht lösliche Verbindung $\text{C}_{29}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ nach der Gleichung:



Schon die flüchtige Betrachtung zeigt, daß die Verbindungen verschiedenen Körperklassen angehören. Die Frage nach ihrer Konstitution ist unschwer zu beantworten. Die grüne Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ entsteht durch Eintritt von NH an Stelle zweier Carbonylsauerstoffe des Phthaloyl-anthrachinons. Da nur die inneren Carbonyle dafür in Betracht kommen, muß die Verbindung der Formel II entsprechen und ist danach ein Vertreter der 6.7-Benzoylen- β , β' -benzopyrrole⁴⁾ von eigenartiger Struktur, was ihre ungewöhnlichen Eigenschaften erklärt. Die bekannten 6.7-Benzoylen- β , β' -benzopyrrole sind violett, geben in hydroxyfreien Mitteln fluoreszierende

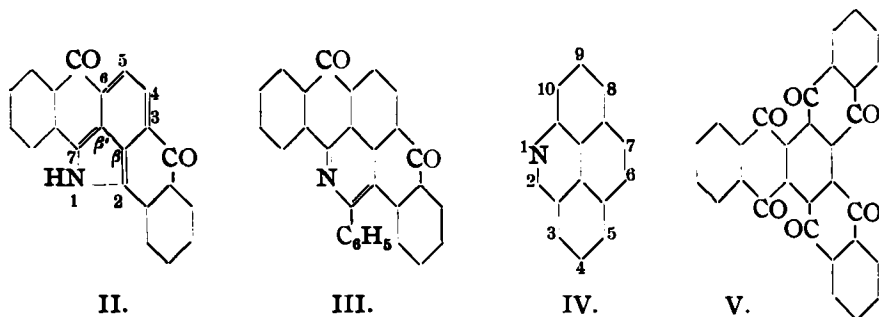
²⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 481819 [1925] (C. 1930 I, 1053); Clar, John u. Hawran, B. 62, 940 [1929]; Clar u. John, B. 62, 3021 [1929]; B. 64, 981 [1931]; s. auch Winterstein u. Schön, C. 1934 II, 924.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 542800 [1927] (vergl. Engl. Pat. 287050 (C. 1928 I, 2999). In diesem am 22. 8. 1935 gelöschten Patent ist die Richtigkeit der Angaben von Scholl u. Neumann in B. 55, 122 [1922] über die Auffindung des 4.5.8.9-Dibenz-pyrenchinons-(3.10) durch das Beiwort „angeblich“ in Zweifel gezogen. Das steht nicht im Einklang mit den Tatsachen. Unsere Verbindung war zweifellos reines Dibenz-pyrenchinon. Es stand uns aber damals sehr wenig Substanz zur Verfügung, wodurch kleine Ungenauigkeiten in der Beschreibung zu erklären sind.

⁴⁾ Scholl, Böttger u. Stix, B. 67, 1922 [1934].

Lösungen und werden durch alkalisches Hydrosulfit nicht verküpt. Die Verbindung II, als 2.3.6.7-Dibenzoylen- β, β' -benzopyrrol zu bezeichnen, gibt keine fluoreszierenden Lösungen und wird durch alkalisches Hydrosulfit lachsvot verküpt. Ihre Entstehung ist nicht ohne Beispiel. Aus *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-*keton*, $C_6H_4\langle(CO)_2C_6H_3(1) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2(2' \cdot 4')$ entstehen beim Erhitzen mit alkoholischem Methylamin und Chlorzink in annähernd gleichen Mengen das am Stickstoff methylierte und das am Stickstoff nicht methylierte 2-Xylyl-6.7-benzoylen- β, β' -benzopyrrol⁵⁾. Das Methyl wird also z. Tl. — wie dort angenommen als Formaldehyd — abgespalten⁶⁾. Man darf annehmen, daß auch bei der Bildung der grünen Verbindung II Aldehyd entsteht, entsprechend der obenstehenden Bildungsgleichung Benzaldehyd⁷⁾. Wir machen die Voraussage, daß die grüne Verbindung nach der allgemeinen Bildungsweise der Benzoylen- β, β' -benzopyrrole⁸⁾ aus dem noch unbekanntem 1.2-Phthaloyl-anthrachinon-9-monoxim mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak leicht erhalten werden kann.

Die bei der Einwirkung von Benzylamin auf Phthaloyl-anthrachinon entstehende rote Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N$ kann kein Pyrrol-Derivat sein. Ihre Zusammensetzung läßt erkennen, daß sich hier unter Abspaltung von $2 H_2O$ ein Pyridinkern eingegliedert hat, entsprechend der Formel III. Die



Verbindung kann betrachtet werden als Derivat eines *N*-Isologen des Pyrens von der Formel IV, die Vongerichten⁹⁾ für ein Zinkstaub-Destillationsprodukt des Thebenins, das „Thebenidin“ in Vorschlag gebracht hatte. Es erscheint nicht zweckmäßig, diesen längst gegenstandslos gewordenen Vorschlag der heutigen Nomenklatur zugrunde zu legen. Wir wollen die unbekannt Base IV als Pyrenidin (zusammengedogen aus Pyren und Pyridin) bezeichnen. Die rote Verbindung ist danach 2-Phenyl-3.4.9.10-dibenz-pyrenidininchinon-(5.8). Ein Derivat des Pyrenidins ist weiterhin

⁵⁾ Scholl u. Böttger, B. **64**, 1880 [1931]; **67**, 1922 [1934].

⁶⁾ Das B. **61**, 2555 [1928] kurz erwähnte, aus 1.2.5.6-Diphthaloyl-anthrachinon und methylalkoholischem Methylamin bei 220—230° erhaltene violette Produkt hat danach wahrscheinlich nicht, wie dort vermutet, violanthronartige Struktur, sondern ist gleichfalls ein β, β' -Benzopyrrol-Derivat, 6.7,6'.7'-Dibenzoylen-bis- β, β' -benzopyrrol-*ylen*-(2.3:3'.2'), vielleicht vermischt mit seinen *N*-Methyl-Derivaten.

⁷⁾ Benzaldehyd konnte in der Tat beim Erhitzen von *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-*keton* mit Benzylamin und Chlorzink nachgewiesen werden. Scholl u. Böttger, B. **64**, 1881, Fußn. 8 [1931].

⁸⁾ B. **60**, 1236 [1927]; **67**, 1922 [1934].

⁹⁾ B. **34**, 770 [1901].

das Pyrantridon¹⁰⁾ und könnte danach auch bezeichnet werden als 2.3(CO), 7.8(CO)-Dibenzoylen-pyrenidin.

1.2.3.4-Diphthaloyl-anthrachinon oder Triphthaloyl-benzol(V).

Nachdem Versuche, diese Verbindung über ihren aromatischen Grundkohlenwasserstoff aus Tribenzoyl-mesitylen nach der erwähnten allgemeinen Methode von Elbs¹¹⁾ zu gewinnen, erfolglos geblieben waren, wurde im 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) ein geeignetes Ausgangsmaterial gefunden. Es reagiert mit Kupferpulver oberhalb von 200° unter starker Temperatursteigerung und läßt neben viel Unlöslichem das gesuchte Triphthaloyl-benzol entstehen. Dieses bildet gelbbraune Krystalle, ist bei 400° noch nicht geschmolzen, löst sich in konz. Schwefelsäure grün und gibt eine orangegelbe Hydrosulfitküpe, die Baumwolle gelb anfärbt. Die Verbindung reagiert mit Hydrazinhydrat auch in siedendem Chinolin sehr langsam, die Einwirkung scheint über die Bildung eines Mono-diazins nicht hinauszugehen. Vielleicht tritt die reduzierende Wirkung des Hydrazins in den Vordergrund. Die Analysenwerte des Hexaketons deuten sogar auf eine sich beim Umkrystallisieren selbst reduzierende Verbindung hin. Triphthaloyl-benzol würde dann an andere, zur Selbstreduktion neigende Polyketone der Anthrachinon-Reihe erinnern. Es würde in fester Lösung ein Dihydro-Derivat enthalten mit 1 Anthrahydrochinon-Rest, der zur Ausbildung zweier furanoider Lactolringe führen könnte wie beim Di-anthrachinonyl-glyoxal¹²⁾.

Beschreibung der Versuche.

1-Cyan-2-benzoyl-anthrachinon.

Das Nitril wurde von uns, vor Bekanntwerden der eleganten Methode der I.-G. Farbenindustrie¹³⁾ zum Ersatz von Chlor in α -Stellung des Anthrachinons durch Cyan mit Kupfercyanür in Benzylcyanid, aus 1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon¹⁴⁾ über das gelbliche Diazoniumsulfat bereitet, das mit Eis und Glaubersalz krystallinisch abgeschieden wurde. Es bildet, einmal aus 11 Tln. Nitrobenzol krystallisiert, gelbe Nadeln, enthält aber noch etwa 20% des viel schwerer löslichen Anthrachinon-2.1-fluorenon¹⁴⁾ und wurde von diesem für die Analyse durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus unzureichenden Mengen Eisessig befreit. Es schmilzt bei 263°.

3.538 mg Sbst.: 10.189 mg CO₂, 0.956 mg H₂O.

C₂₂H₁₁O₃N (337.1). Ber. C 78.31, H 3.29. Gef. C 78.56, H 3.02.

2-Benzoyl-anthrachinon-1-carbonsäure.

Man kocht 1 Tl. des einmal aus Nitrobenzol umkrystallisierten Nitrils $\frac{1}{2}$ Stde. mit 70 Tln. 75-proz. Schwefelsäure und entzieht dem durch Wasser gefällten Rohprodukt die Carbonsäure durch siedendes Ammoniak.

¹⁰⁾ Scholl u. Dischendorfer, B. 51, 441 [1918]. ¹¹⁾ s. Text zu Fußn. 2.

¹²⁾ Scholl u. Wallenstein, B. 69, 507 [1936]; dort auch Literatur.

¹³⁾ Dtsch.Reichs-Pat. 484663 (C. 1930 I, 588).

¹⁴⁾ Schaarschmidt u. Herzenberg, B. 51, 1234 [1918]. Das 1-*p*-Toluolsulf-amino-2-benzoyl-anthrachinon, nach der Methode von Ullmann u. Fodor (A. 380, 319 [1911]) aus 1-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon von uns bereitet, bildet gelbbraune Krystalle (aus Eisessig) und schmilzt bei etwa 212° (C₂₈H₁₉O₅NS. Ber. N. 2.91. Gef. N 2.81).

Die aus dem kalten Filtrat durch Salzsäure gefällte Carbonsäure krystallisiert aus Alkohol (mit Tierkohle) in gelblichen Nadeln. Sie verliert Krystallwasser gegen 100° und schmilzt dann bei 224°.

3.929 mg Sbst.: 10.144 mg CO₂, 1.339 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₅ + H₂O (374.11). Ber. C 70.57, H 3.77. Gef. C 70.44, H 3.81.

Ihre blaßgelbe Lösung in Natronlauge wird mit Na₂S₂O₄ über olivbraune Zwischentöne (Chinhydron) blautichigrot.

Kondensation zu 1.2-Phthaloyl-anthrachinon: Durch 8-stdg. Erwärmen der Carbonsäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 150° erhält man 10 % der Carbonsäure an reinem, zweimal aus siedendem Nitrobenzol krystallisiertem 1.2-Phthaloyl-anthrachinon. Die Versuchsbedingungen wurden nicht variiert. Etwas bessere Ergebnisse erhielten wir durch 8-stdg. Erhitzen der bei 110° getrockneten Carbonsäure mit Phosphorperoxyd und Quarzsand auf 140—150°¹⁵). Durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol und Pyridin (mit Tierkohle) gereinigt, schmolz das Phthaloyl-anthrachinon bei 325° und stimmte auch in den sonstigen Eigenschaften mit dem früher durch Oxydation von Dibenz-pyrenchinon¹) erhaltenen Produkt überein.

1-Benzoyl-anthrachinon-2-carbonsäure.

Man erhitzt 1.3 g 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon¹⁶) mit 10 ccm verd. Salpetersäure (aus 1 Tl. HNO₃, *d* 1.4, und 2 1/2 Tln. H₂O) 5 Stdn. auf 185—190°. Die Säure bildet (aus Eisessig) hellgelbe Krystalle und schmilzt bei 302°.

0.1139 g Sbst.: 0.3094 g CO₂, 0.0352 g H₂O.

C₂₂H₁₂O₆ (356.10). Ber. C 74.14, H 3.40. Gef. C 74.11, H 3.46.

Kondensation zu 1.2-Phthaloyl-anthrachinon: Man erhitzt 1 g Carbonsäure mit 12 ccm 15-proz. Oleum 1 Stde. im siedenden Wasserbade. Die Ausbeute an in Ammoniak unlöslichem beträgt 60 %. Das Produkt kann durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol und Pyridin (mit Tierkohle) leicht gereinigt werden.

2-Phenyl-3.4.9.10-dibenz-pyrenidinchinon-(5.8) (III).

Man kocht 1 Tl. 1.2-Phthaloyl-anthrachinon in 125 Tln. Pyridin 1 1/2 Stdn. mit 6 Tln. Benzylamin. Beim Erkalten scheiden sich grüne und rotbraune Krystalle ab, die durch Waschen mit heißem Pyridin getrennt werden, in dem der grüne Körper II (s. unten) fast unlöslich ist. Durch Einengen des Waschpyridins und Zugabe von Alkohol erhält man das lösliche Produkt in roten Nadeln. Durch Krystallisieren aus Benzol + Alkohol gereinigt, schmilzt es bei 272—274°.

4.309 mg Sbst.: 13.493 mg CO₂, 1.515 mg H₂O. — 3.034 mg Sbst.: 0.10 ccm N (20°, 743.5 mm).

C₂₉H₁₅O₂N. Ber. C 85.06, H 3.70, N 3.42.

Gef. „ 85.40, „ 3.93, „ 3.76.

Die Verbindung löst sich leicht in siedendem Pyridin und Benzol, schwer in Alkohol. Die rötlichgelben Lösungen in Äther und Benzol zeigen orange-

¹⁵) vergl. Scholl u. Tänzer, A. 433, 177, Fußn. 3 [1923].

¹⁶) Scholl, B. 61, 980 [1928]. Durch Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von 2-Methyl-1-benzoyl-anthrachinon in Trichlorbenzol bei 170° erhält man 2-Dichloromethyl-1-benzoyl-anthrachinon. Es bildet (aus Eisessig) lange farblose Prismen und schmilzt bei 202—202.5°.

3.222 mg Sbst.: 7.940 mg CO₂, 0.978 mg H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 0.0748 g AgCl. C₂₁H₁₂O₃Cl₂ (395.02). Ber. C 66.83, H 3.06, Cl 17.95; Gef. C 67.21, H 3.40, Cl 18.00.

farbene Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sie sich grün. Mit alkalischem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gibt sie eine orangefarbene Küpe.

2.3(CO), 6(CO).7-Dibenzoylen- β , β' -benzopyrrol (II).

Diese in Pyridin fast unlösliche grüne Verbindung erhält man neben der roten (III, s. oben) in überwiegender Menge, wenn man 1.2-Phthaloyl-anthrachinon mit Benzylamin allein $\frac{1}{2}$ Stde. kocht. Sie krystallisiert beim Erkalten aus (0.27 g), bildet (aus Nitrobenzol) feine, meist gekrümmte grüne Nadeln und ist bei 385° noch nicht geschmolzen.

$\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (321). Ber. C 82.24, H 3.42, N 4.36.

Gef. „ 82.05, „ 3.48, „ 4.55

(Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Analysen von 1, 2, 3 und 4-mal aus Nitrobenzol umkrystallisierten Präparaten).

Die Verbindung ist fast unlöslich in Pyridin und Xylol, sehr schwer in Nitrobenzol, leicht in konz. Schwefelsäure (orangefarben) und gibt mit alkalischem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ eine lachsrote Küpe von geringer Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser.

Triphthaloyl-benzol oder 1.2.3.4-Diphthaloyl-anthrachinon (V).

Man erhitzt ein feinstgepulvertes Gemenge von 10 g 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)¹⁷⁾ und 20 g Kupfer-Pulver im Ölbade auf 240° ¹⁸⁾. Hier steigt die Innentemperatur rasch von 200° auf 360° , und es sublimiert etwas Dichlor-naphthochinon. Nach 5 Min. läßt man erkalten und küpt die gepulverte Masse mit heißem alkalischen Hydrosulfit aus. Aus den vereinigten Hydrosulfit-Filtraten scheidet Luft noch sehr unreines Triphthaloyl-benzol aus (nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen etwa 4 g schwarzbraunes Pulver, aus 4 Ansätzen 14.5 g). Diesem Rohprodukte entzieht man leicht lösliche Anteile durch Anreiben und Erwärmen mit der 3-fachen Gewichtsmenge Pyridin auf dem Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Pyridin, dann aus Nitrobenzol unter Zusatz von etwas Eisessig. Die Ausbeute an reiner Verbindung beträgt nur etwa 2% d. Th. Sie bildet braungelbe, gut ausgebildete Prismen (aus Chinolin) oder sechseckige, längliche Tafeln (aus Nitrobenzol), von denen die in der Längsachse gelegenen oder sämtliche Ecken vielfach abgerundet sind. Im letzten Falle liegen eirunde Tafeln vor. Die Verbindung ist bei 400° noch nicht geschmolzen und sublimiert im CO_2 -Vakuum oberhalb von 300° . In konz. Schwefelsäure löst sie sich grün, in Campher ist die Löslichkeit so gering, daß die Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast nicht ausführbar ist.

4.851, 3.847 mg Sbst.: 13.565, 10.765 mg CO_2 , 1.225, 0.965 mg H_2O .

$\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (468.1). Ber. C 76.91, H 2.58. Gef. C 72.26, 76.32, H 2.83, 2.81.

Die Verbindung gibt mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und Natronlauge eine orangegelbe Küpe und färbt aus dieser Baumwolle gelb (nach Luft-Oxydation).

¹⁷⁾ Durch Chlorieren von α -Naphthochinon (je 10 g) in Eisessig, im wesentlichen nach Bertheim, B. 34, 1554 [1901].

¹⁸⁾ In siedendem Nitrobenzol verläuft die Reaktion langsam in derselben Weise.