

90-proz. Alkohol heiß gelöst und dazu eine heiße Lösung von 3 g Digitonin in 300 ccm 90-proz. Alkohol gegeben. Nach kurzer Zeit setzte die Fällung ein. Als sie nach dem Abkühlen vollständig geworden war, wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gründlich gewaschen. Das Filtrat wurde im Vak. stark eingeengt, dann mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben farblose Krystalle, die nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol reines *iso*-Pregnenolon vom konstanten Schmp. 172—173° ergaben.  $[\alpha]_D^{20}$ : —140.5° (in Alkohol). Ausbeute 150 mg an reinem *iso*-Pregnenolon.

4.445 mg Subst.: 12.97 mg CO<sub>2</sub>, 4.02 mg H<sub>2</sub>O, 0.010 mg Rest.

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.70, H 10.18. Gef. C 79.58, H 10.12.

Mit seinem Acetat (Schmp. 170—171°) zeigte das *iso*-Pregnenolon eine starke Depression (Schmp. 140—155°). Im Hochvak. sublimierte es ohne Umlagerung bei 110—120°/0.08 mm. Acetylierung mit Acetanhydrid gab das oben beschriebene Acetat vom Schmp. 170—171°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## 20. Hans Waldmann und Rudolf Kretsch: Über die *pseudo-Form* des 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-methylesters.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 14. Dezember 1936.)

Die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Aldehyd- und Keton-carbonsäuren geben bei Umsetzungen bald Derivate der normalen Formen, bald Derivate der tautomerer Oxy-lacton-Formen. Als *o*- bzw.  $\gamma$ -Keton-carbonsäuren wären auch bei den Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäuren *pseudo*-Chloride und *pseudo*-Ester zu erwarten. R. Scholl<sup>1)</sup> untersuchte eine ganze Reihe solcher Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäuren und fand, daß z. B. aus der Anthrachinon-carbonsäure-(1) und der 2-Methyl-anthrachinon-carbonsäure-(1) sowohl mit Phosphorpentachlorid als auch mit Thionylchlorid identische Säurechloride gebildet werden. Da aus beiden Säurechloriden die gleichen normalen Ester entstehen, betrachtet R. Scholl auch die Säurechloride als zur normalen Reihe gehörend.

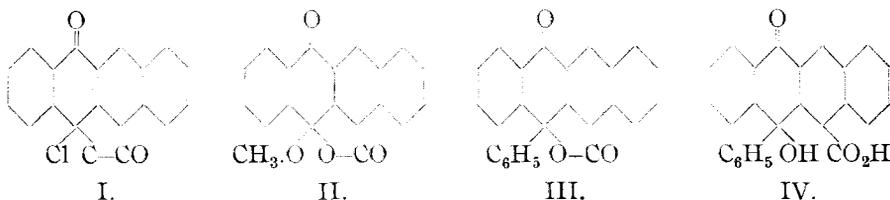
Kürzlich zeigten A. Kirpal und Mitarbeiter<sup>2)</sup>, daß bei der großen Empfindlichkeit der *pseudo*-Ester gegen Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen, die in alkohol. Lösung eine rasche Umlagerung zu den normalen Estern bewirken, zum Abfangen der bei der Reaktion freiwerdenden Salzsäure gefälltes Calciumcarbonat vorzüglich geeignet ist. Mit dessen Hilfe konnten die genannten Forscher die lange gesuchten *pseudo*-Ester der Phthalsäuren darstellen. Dieses Verfahren auf die erwähnten Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäurechloride angewandt, führte nur zu den normalen Estern. Die nur in der normalen Form bekannten Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure-chloride reagieren bekanntlich nach R. Scholl (l. c.) in der Friedel-Craftsschen Reaktion tautomer und lassen zwei isomere Reihen von Derivaten entstehen.

<sup>1)</sup> A. 493, 56, 494, 201 [1932]; 512, 1, 30, 112, 124 [1934]; 513, 295 [1934].

<sup>2)</sup> B. 68, 1330 [1935].

die 1-Aroyl-anthrachinone und die 9-Aryl-9-oxanthron-(10)-carbonsäure-(1)-lactone. Nach R. Scholl ist die Annahme, daß die Chloride sich in Lösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid in die *pseudo*-Form umlagern und sich mit ihr ins Gleichgewicht setzen, überflüssig. Der genannte Forscher erklärt die Entstehung der Lactone durch die Annahme, daß Aluminium- und Eisenchlorid nicht nur den Kohlenstoff des Restes  $\text{—COCl}$ , sondern indirekt auch den Kohlenstoff des benachbarten *meso*-Carbonyls aktivieren.

Die von uns gelegentlich anderer Arbeiten erstmals erhaltene 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)<sup>3)</sup> gab ebenfalls sowohl mit Phosphor-pentachlorid als auch mit Thionylchlorid identische Säurechloride. Dieses 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid (I) gibt mit Methanol bei gewöhnlicher Temperatur ohne besondere Vorsichtsmaßregeln einen Ester II, der verschieden ist vom normalen Methylester der 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1). Der *pseudo*-Ester lagert sich beim Kochen mit Methylalkohol-Salzsäure in den normalen Ester um. Daraus folgt, daß das Chlorid der 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1) in der *pseudo*-Form I vorliegt. Bei der Friedel-Craftsschen Reaktion entsteht nicht ein Gemisch von Keton und Lacton, wie es bei den Anthrachinon-carbonsäure-(1)-chloriden



der Fall ist, sondern, der *pseudo*-Form des Chlorids entsprechend, ausschließlich Lacton III. So gibt das 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid mit Benzol bei Gegenwart von Eisenchlorid 2.3-Benz-9-phenyl-9-oxanthron-(10)-carbonsäure-(1)-lacton (III), das durch alkoholisches Kali zur Oxysäure IV versetzt und beim Erhitzen mit Eisessig wieder lactonisiert wird.

Welche konstitutiven Einflüsse für die Bildung der *pseudo*-Formen maßgebend sind, kann erst bei Vorliegen weiterer Versuchsergebnisse entschieden werden. Vielleicht ist der Grund für die Existenz von *pseudo*-Derivaten im Falle der 2.3-Benzanthrachinon-1-carbonsäure-(1) im geschwächten Chinoncharakter des 2.3-Benzanthrachinons zu suchen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Cyan-2.3-benzanthrachinon.

40 g 1-Amino-2.3-benzanthrachinon in 166 ccm konz. Schwefelsäure werden mit 12.5 g Natriumnitrit diazotiert und die Lösung auf 650 g Eis gegossen. Die goldgelben Blättchen des Diazoniumsulfats werden mit Natriumsulfat-Lösung gewaschen und in heiße Kalium-kupfer-cyanür-Lösung eingetragen. Nach kurzem Kochen wird das Nitril mit verd. Salpeter-

<sup>3)</sup> Erhalten aus 1-Cyan-2.3-benzanthrachinon, das aus 1-Amino-2.3-benzanthrachinon (a. a. O.) über die Diazoverbindung nach Sandmeyer gewonnen worden war (vergl. Versuchsteil).

säure ausgekocht, dann aus Nitrobenzol und Xylol umkrystallisiert. Rötlich-gelbe Nadeln, Schmp. 295.5°. Die Verbindung gibt mit alkalischem Hydrosulfit eine grüne Küpe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

0.0211 g Subst.: 0.91 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{19}H_9O_2N$ . Ber. N 4.95. Gef. N 4.96.

### 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1).

15 g Nitril werden mit einer Mischung aus 720 ccm konz. Schwefelsäure und 330 ccm Wasser 1 Stde. auf 175° erhitzt. Die Substanz geht mit dunkelroter Farbe in Lösung. Es wird in Wasser gegossen und die Carbonsäure aus ammoniakalischer Lösung mit Salpetersäure in der Hitze gefällt. Ausbeute 12 g. Aus konz. Salpetersäure krystallisiert die Carbonsäure in hellgelben Prismen und schmilzt bei 282°. Sie gibt mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung eine grüne Küpe, in konz. Schwefelsäure löst sie sich mit rotbrauner Farbe. Gut löslich in Nitrobenzol, weniger gut in Eisessig. Die Alkalisalze sind in heißem Wasser leicht löslich und fallen beim Erkalten in schönen Blättchen aus.

5.122 mg Subst.: 14.14 mg  $CO_2$ , 1.520 mg  $H_2O$ .

$C_{19}H_{10}O_4$ . Ber. C 75.5, H 3.3. Gef. C 75.3, H 3.3.

### 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid.

Mit Thionylchlorid: 2 g Carbonsäure werden mit 16 ccm Thionylchlorid zum schwachen Sieden erhitzt. Nach etwa 20 Min. ist die Substanz in Lösung gegangen. Nach 2 Stdn. wird die Hauptmenge des Thionylchlorids abdestilliert und der Krystallbrei mit wenig Thionylchlorid und Äther gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Bräunlich-gelbe Nadelbüschel. Die Verbindung zersetzt sich bei etwa 245° (unscharf).

Mit Phosphorpentachlorid: Durch 1.5-stdg. Kochen von 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1) mit 50 ccm Benzol und 2.5 g Phosphorpentachlorid. Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 1.5 g.

### 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-methylester.

Wegen der Schwerlöslichkeit der 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure(1) in Methylalkohol ist die Veresterung mit alkohol. Salzsäure nicht brauchbar. Glatt erhält man den Methylester aus dem Kaliumsalz der Carbonsäure und methylschwefelsaurem Kali. Beide Substanzen werden innig gemischt und 1.5 Stdn. im Ölbad auf 200° erhitzt. Nach dem Digerieren mit verd. Ammoniak hinterbleibt der Methylester. Er ist schwer löslich in Methylalkohol und leicht löslich in Benzol. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 223°.

0.2162 g Subst.: 0.1599 g AgJ.

$C_{20}H_{12}O_4$ . Ber.  $CH_3O$  9.8. Gef.  $CH_3O$  9.77.

Den normalen Ester erhält man ferner durch Kochen von 1.5 g frisch bereitetem Säurechlorid mit 30 ccm Methylalkohol. Nach 4 Stdn. wird mit warmer Sodalösung ausgezogen und der Ester durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 223°. Der normale Ester löst sich in konz. Schwefelsäure mit derselben rotbraunen Farbe wie die freie Carbonsäure.

2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-*pseudo*-methylester.

2 g mit Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid frisch bereitetes 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid werden mit 40 ccm Methanol  $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt. Nach Zugabe von 2 g Natriumbicarbonat läßt man den Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten. Der Rückstand wird mit Chloroform in der Kälte ausgezogen und das Filtrat abermals eingedunstet. Der Rückstand wird in möglichst wenig Chloroform gelöst und die 3-fache Menge Äther zugegeben. Nach einigem Stehenlassen in der Kälte fallen prächtige gelbliche Prismen vom Schmp. 193<sup>0</sup> aus. Der *pseudo*-Ester ist in Alkohol leichter löslich als der normale Ester, ihr Mischschmp. gibt eine starke Depression. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Ausbeute 1 g.

2.970 mg Sbst.: 2.181 mg AgJ.

$C_{20}H_{12}O_4$ . Ber.  $CH_3O$  9.8. Gef.  $CH_3O$  9.7.

Umlagerung des *pseudo*-Esters in den normalen Ester: Durch kurzes Kochen mit Methylalkohol allein erfolgt noch keine Umlagerung zum normalen Ester. Auch auf Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure tritt bei kurzem Aufkochen nur teilweise, an der Schmelzpunktserniedrigung (175<sup>0</sup>) erkenntliche Umlagerung ein. Vollständig erfolgt die Umlagerung durch Kochen des *pseudo*-Esters mit methylalkohol. Salzsäure. Nach 15 bis 20 Min. beginnt der normale Ester aus der siedenden Lösung in gelblichen Nadeln auszufallen, da er viel schwerer löslich ist als der *pseudo*-Ester. Die Nadeln werden abgesaugt und zeigen den Schmp. 223<sup>0</sup> des normalen Esters.

## 2.3-Benz-9-phenyl-9-oxanthron-(10)-carbonsäure-(1)-lacton.

6.4 g frisch bereitetes 2.3-Benzanthrachinon-carbonsäure-(1)-chlorid werden mit 70 ccm reinem Benzol und 0.7 g sublimiertem Eisenchlorid mehrere Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann zer setzt man mit angesäuertem Wasser und dampft das Benzol ab. Das graugrüne Rohprodukt wird durch Auskochen mit verd. Ammoniak von rückgebildeter Carbonsäure befreit. Ausbeute 5.5 g. Der Rückstand wird durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit methylalkohol. Kali als 2.3-Benz-9-phenyl-9-oxanthron-(10)-carbonsäure-(1) in Lösung gebracht. Es verbleibt eine geringe Menge eines graugrünen Rückstandes, in dem kein Keton nachgewiesen werden konnte. Die methylalkoholisch-alkalische Lösung gibt nach Abtreiben des Alkohols beim Salzsäuermachen die freie Oxycarbonsäure. Sie wird durch siedenden Eisessig rasch lactonisiert. Das Lacton bildet aus Eisessig nahezu weiße Prismen und schmilzt bei 199<sup>0</sup>. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist zunächst gelb und geht sofort in Grün über.

5.189 mg Sbst.: 15.740 mg  $CO_2$ , 1.840 mg  $H_2O$ .

$C_{25}H_{14}O_3$ . Ber. C 82.87, H 3.91. Gef. C 82.7, H 3.9.