

$C_{15}H_{14}O_2N_2$  (254.21). Ber. C 70.84, H 5.55, N 11.02.

Gef. » 70.68, » 5.66, » 11.03.

Mol.-Gew. in Phenol gef. 254.3.

Das Carboxyl der Aldehydsäure ist im Hydrazon frei und läßt sich scharf mit Alkali titrieren. 0.1098 g verbrauchten 4.30 ccm  $n_{10}^{20}$ -Lauge statt 4.32 ccm.

Ber. C 60.66, H 5.66.

Gef. » 60.90, » 5.78.

**Methyl-phenyl-hydrazon:** Herstellung analog der eben gegebenen Vorschrift. Aus Benzol große farblose Blätter vom Schmp. 170° (unkorr.).

Zum Vergleich haben wir die beiden Hydrazone aus Glyoxylsäure bereitet und vollkommene Übereinstimmung gefunden.

Frl. Charlotte Witte haben wir für ihre wertvolle Hilfe herzlich zu danken.

#### 149. Roland Scholl und Herbert Hähle: Über eine neue Klasse von freien organischen Radikalen (3. Mitteilung)<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 13. Februar 1923.)

##### 1. Neue Methoden zur Darstellung von Oxanthronylen.

Die bekannten Bildungsweisen von Benzoyl-oxanthronylen, für die in der 2. Mitteilung die Konstitutionsformel V abgeleitet worden ist, bestehen in der unmittelbaren Reduktion der 1-Benzoyl-anthrachinone, entweder mit Metallpulvern (Aluminium, Kupfer) in konz. Schwefelsäure bzw. mit Zinkstaub und Ammoniak nach Schaarschmidt, oder mit Zinnchlorür in Eisessig mit oder ohne Salzsäure bzw. mit Eisen-vitriol in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure nach Scholl und Hähle. Von diesen Bildungsweisen kommt als Darstellungsmethode nur die Reduktion mit Metallpulvern und konz. Schwefelsäure in Betracht. Sie hat den Nachteil, nur dann leicht zu reinen Oxanthronylen zu führen, wenn deren Sulfate in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich oder schwer löslich sind. Wir suchten daher nach neuen Methoden, die uns von diesen Sulfaten und der Schwerfiltrierbarkeit der aus ihnen durch Wasser abgeschiedenen äußerst fein dispersen Produkte unabhängig machen sollten.

Die von uns aufgefundenen neuen Herstellungsweisen können als indirekte Reduktionsmethoden bezeichnet werden; denn man gewinnt nach ihnen die Benzoyl-oxanthronyle nicht unmittelbar aus den Benzoyl-anthrachinonen, sondern aus den daraus leicht durch saure und alkalische Reduktionsmittel erhältlichen 1-Benzoyl-anthrahydrochinonen durch Oxydation bzw. Dehydrierung als Teilvorgang einer Disproportionierung.

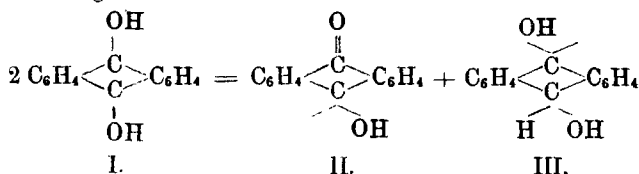
Nach K. H. Meyer<sup>2)</sup> wird Anthrahydrochinon durch kochende alkoholische Salzsäure nach zwei entgegengesetzten Reaktionen aufgeteilt (disproportioniert) unter Bildung von Anthrachinon und Anthranol<sup>3)</sup>. Man kann annehmen, daß diese Disproportionierung schrittweise erfolgt, so daß zuerst durch Wanderung von nur 1 Wasserstoffatom zweier Anthrahydrochinon-Molekeln (I) 2 Radikale (II und III) entstehen, die dann durch

<sup>1)</sup> 1. und 2. Mitteilung, B. 54, 2876 [1921] und 56, 918 [1923].

<sup>2)</sup> A. 379, 44 [1911].

<sup>3)</sup> Daneben entsteht etwas Dianthron (a. a. O., S. 61).

Wanderung eines zweiten Wasserstoffatoms (von II nach III) in Anthrachinon und das hypothetische Oxy-dihydroanthranol bzw. Anthranol und Wasser übergehen.

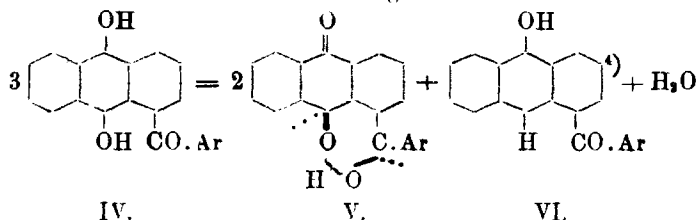


Bei der Disproportionierung der 1-Benzoyl-anthrahydrochinone (IV) würden nach dieser Annahme, sofern bzw. soweit zuerst der Wasserstoff des Hydroxyls in Stellung 10 wandert, in erster Phase u. a. die, Formel II entsprechenden, hypothetischen »offenen« Aroyl-ox-

anthronyle,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Ar}$ , und aus diesen unter geeigneten Bedingungen

die »geschlossenen« innerkomplexen Aroyl-oxanthronyle (V) entstehen können, und der Gesamtverlauf, soweit das 1-Benzoyl-anthrahydrochinon (IV) selbst bei dieser Dehydrierung als Wasserstoff-Acceptor wirkt und in das entsprechende Anthranol (VI) übergeht, durch die Gleichung:

Gleichung 1:



wiederzugeben sein. In der Tat nimmt die Reaktion, jedenfalls zum erheblichen Teil, diesen Verlauf. 1-Benzoyl-anthrahydrochinone werden durch Säuren bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter Temperatur mehr oder weniger rasch disproportioniert unter Bildung von 1-Benzoyl-oxanthronylen, die unter diesen Bedingungen sofort die innerkomplexe Form bilden, und von 1-Benzoyl-anthranolen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Stärke der Säure. Eisessig wirkt auch in der Hitze langsam, Salzsäure sehr rasch.

Bei längerer Einwirkung siedender Säure werden allerdings auch die Benzoyl-oxanthronyle disproportioniert unter Bildung ihrer nächsten Oxydations- und Reduktionsstufen, Benzoyl-anthrachinon und wahrscheinlich Aryl-anthrachinonyl-carbinol (VIII), wie in Kapitel III des näheren auszuführen sein wird. Diese Disproportionierung der Oxanthronyle ist bei deren Darstellung durch geeignete Wahl der Bedingungen möglichst zurückzudrängen. Solche Bedingungen sind: starke Beschleunigung der Hauptreaktion durch siedende konz. Salzsäure unter Zuhilfenahme von Chromsäure, rasches Ausflocken der Oxanthronyle in Form ihrer grünen Oxoniumchloride durch Kochsalz

<sup>4)</sup> Das Hydroxyl ist hier willkürlich in Stellung 10 angenommen.

und Unterbrechung der in der Hauptsache nach wenigen Sekunden beendeten Reaktion durch rasches Eingießen der heißen salzsauren Flüssigkeit in kaltes Ammoniak. Durch den Zusatz der Chromsäure tritt neben die Dehydrierung als Teilvorgang der Disproportionierung der Anthrahydrochinone (Gleichung 1) eine unmittelbare Oxydation von Anthrahydrochinon- und Anthranol-Stufe zu Oxanthronyl, was die Ausbeuten etwas erhöht. Wir haben nach diesem Reaktionsprinzip einige neue Verfahren ausgearbeitet, nach denen die Oxanthronyle bequem und in kürzester Zeit in reinem krystallisierten Zustande gewonnen werden können.

Die erforderlichen Anthrahydrochinone gewinnt man aus den Anthrachinonen durch saure oder alkalische Reduktion, am besten mit Zinkstaub und Eisessig bei niedriger Temperatur.

Bei der Reduktion des 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinons, an dem wir die Versuche ausführten, weil es uns von früher noch zur Verfügung stand, mit Zinkstaub und Eisessig entstehen gleichzeitig neben einander und nicht aus einander Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon (IV) und Chlorbenzoyl-oxanthron,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{CO}}{\underset{\text{CH(OH)}}{\text{>}}}\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Ar}$ , ersteres in überwiegender Menge. Beide werden, das erste rasch, das zweite langsam, durch Säuren disproportioniert unter Bildung von Oxanthronyl und Anthranol (VI) bzw. Anthron, wobei wahrscheinlich das Chlorbenzoyl-oxanthron durch die Säure zuvor zum Anthrahydrochinon isomerisiert wird<sup>5)</sup>. K. H. Meyer<sup>6)</sup> hat angenommen, daß bei der Reduktion von Anthrachinon nur Anthrahydrochinon und kein Oxanthron entstehe. Das gilt aber nach unseren Befunde am Chlorbenzoyl-anthrachinon wahrscheinlich nur für die von ihm benutzte alkalische Reduktion.

Versetzt man die alkalische Hydrosulfit-Küpe des Chlorbenzoyl-anthrachinons bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure im Überschuß, dann scheidet sich das freie Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon in braunroten Flocken ab und wird erst im Verlaufe von Stunden disproportioniert und dunkelblau. Das hierbei entstehende, mit anderen Produkten vermengte Chlorbenzoyl-oxanthronyl ist so fein dispers, daß es in alkalischem Wasser leicht bei gewöhnlicher Temperatur in kolloide Lösung geht. An diesem Präparate läßt sich das eigentümliche Verhalten der Oxanthronyle gegen Hydrosulfit<sup>7)</sup> sehr schön beobachten. Die dunkelblaue, alkalische kolloide Lösung wird bei Zugabe von Natriumhydrosulfit schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort rotbraun verküpt. Der innerkomplexe Ring ist in dieser Küpe intakt, denn sie wird mit Luft geschüttelt wieder dunkelblau. Erhitzt man sie aber nur wenige Minuten, dann ist der inner-

<sup>5)</sup> Nach K. H. Meyer, A. 379, 46 [1911], werden sowohl Anthrahydrochinon (Schmp. etwa 180°) als auch Oxanthron (Schmp. 167°) beim Schmelzen ohne nachweisbare Isomerisation zu Anthrachinon und Anthron (und Wasser) disproportioniert. Andererseits wird aber die unter gewöhnlichen Bedingungen unendlich kleine Isomerisationsgeschwindigkeit der beiden Desmotropen durch dasselbe Mittel, alkoholische Salzsäure, schon in der Kälte außerordentlich beschleunigt (a. a. O.), durch welches das im Gleichgewicht fast ausschließlich vorhandene Anthrahydrochinon in der Hitze zu Anthrachinon und Anthranol (neben Dianthron, a. a. O., S. 44 und 61) disproportioniert wird.

<sup>6)</sup> A. 379, 53 [1911].

<sup>7)</sup> siehe 2. Mitteilung. Kap. 2a.

komplexe Ring gelöst, beim Schütteln mit Luft wird die Lösung farblos und scheidet Chlorbenzoyl-anthrachinon in hellgelben Flocken aus<sup>8)</sup>.

## II. Photochemische Dehydrierung bzw. Disproportionierung der Benzoyl-oxanthronyle.

In der 2. Mitteilung<sup>9)</sup> hatten wir an Hand von Titrationsversuchen mit Brom gezeigt, in welchem Maße Oxanthronyl in Nitro-benzol unter Sauerstoff und unter Kohlendioxyd durch Licht zur Reaktion angeregt und dehydriert wird, wobei jedenfalls das Oxanthronyl selbst und daneben vielleicht das Nitro-benzol, und bei den Versuchen unter Sauerstoff außerdem dieser als Wasserstoff-Acceptoren auftreten. Wir haben die Dehydrierung in Nitro-benzol unter Kohlendioxyd im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht und im Sonnenlicht bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur mit Hilfe der Brom-Titration etwas näher verfolgt.

### a) Bei Zimmertemperatur im Dunkeln, im zerstreuten Tageslichte und im Sonnenlicht<sup>10)</sup>.

Verwendet wurde eine durch kurzes Erwärmen auf 60° und Wiederabkühlen frisch bereitete Lösung von 0.4276 g Oxanthronyl in 500 ccm reinem wasserfreien Nitro-benzol und zur Titrierung<sup>11)</sup> eine Brom-Lösung, enthaltend 0.3188 g Brom in 100 ccm Nitro-benzol.

Nr.	Angew. Oxanthronyl- Lösung	nach dem Verweilen			verbrauchte Brom-Lösung	Abnahme des Oxanthronyls
		im Dunkeln	im zerstreuten Licht	im Sonnen- licht		
1	180 ccm	0 Std.			33.00 ccm <sup>12)</sup>	0 %
2	» »	24 »			32.80 »	0.6 »
3	30 »		0 Std.		5.50 »	0 »
4	» »		24 »		5.35 »	2.7 »
5	» »		48 »		5.25 »	4.5 »
6	» »		96 »		5.10 »	7.3 »
7	» »			0 Min.	5.50 »	0 »
8	» »			15 »	4.60 »	18.2 »
9	» »			30 »	3.80 »	30.9 »
10	» »			60 »	2.45 »	55.5 »
11	» »			105 »	0.00 »	100 »

Die Daten, welche die Abnahme des Oxanthronyl-Gehaltes zum Ausdruck bringen, können im einzelnen nur eine rohe Vorstellung vom Reaktionsverlaufe geben. Die Lösungen wurden in Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas von mittlerer Wandstärke, natürlich mit sehr ungleichen und z. T. so erheblichen Schichtdicken dem Lichte ausgesetzt, daß die wirksamen Strahlen infolge der Farbtiefe wahr-

<sup>8)</sup> Ein leicht in kolloidale wäßrige Lösung gehendes verunreinigtes Chlorbenzoyl-oxanthronyl vermuten wir auch in dem von Schaarschmidt, B. 48, 976 [1915], mit einem Überschuß an Reduktionsmittel und unter Steigerung der Temperatur auf 40–50° erhaltenen Produkte.

<sup>9)</sup> 2. Mitteilung, Kap. 2b.

<sup>10)</sup> Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse sind zu einer Zeit gewonnen, da wir über die Eigenschaften der Oxanthronyle noch nicht allzuweit unterrichtet waren. Die Versuchsanordnungen könnten heute zweckmäßiger getroffen werden.

<sup>11)</sup> B. 54, 2338 [1921].

<sup>12)</sup> Theorie: 33.30 ccm.

scheinlich ziemlich weit über die Anfangskonzentrationen hinaus, z. T. schon in den äußeren Flüssigkeitsschichten vollkommen absorbiert wurden. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration kann daher in den Daten nicht richtig zum Ausdruck kommen, umso weniger, als die Versuche mit dem veränderlichen Tageslichte ausgeführt wurden. Die Versuche im zerstreuten Lichte wurden Ende November 1921 1—1 $\frac{1}{2}$  m vom Fenster bei wechselnder Beleuchtung ausgeführt. Tages- und Nachtzeit wurden bei ihnen zusammengezählt. Aus diesem Grunde sind sie mit den im zerstreuten Lichte unter Ausschluß der Nachtzeit im August ausgeführten Versuchen der 2. Mitteilung<sup>13)</sup> nicht vergleichbar.

Die Versuche im Sonnenlicht wurden Ende Mai zwischen 10 und 12 Uhr, also bei zunehmender Strahlungsintensität ausgeführt. Das bedeutet einen der erwarteten Geschwindigkeitsabnahme entgegenwirkenden Faktor. In gleichen Zeiten wurden zufälligerweise annähernd gleiche Mengen Oxanthronyl vernichtet. Die geringe Unstetigkeit in den Resultaten ist durch Schwankungen in der Durchlässigkeit der Atmosphäre durch auftretende schwache Dunstschleier bedingt. Nach 105 Min. Sonnenbelichtung war eben Entfärbung eingetreten und alles Oxanthronyl zerstört. Da für die Versuche im zerstreuten Lichte und im direkten Sonnenlichte dieselben Kolben mit gleichen Mengen Lösung von derselben Anfangskonzentration benutzt wurden, und für die Dunkelversuche Gefäßform und Lösungsmenge keine Rolle spielen, ergibt der Vergleich der 3 Versuchsreihen immerhin ein einigermaßen zutreffendes Bild.

Die Versuche verdienen, unter Verwendung einer konstanten Lichtquelle wiederholt zu werden. Am Licht einer starken Bogenlampe wird eine konzentrierte benzolische Oxanthronyl-Lösung schon nach wenigen Minuten entfärbt.

b) In siedendem Nitro-benzol unter Kohlendioxyd im zerstreuten Tageslicht<sup>14)</sup>.

Die zum Sieden erhitzten Lösungen wurden für die Titration rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. 30 ccm der Oxanthronyl-Lösung verbrauchten:

nach der Zubereitung	5.55 ccm Brom-Lösung (Theorie 5.55 ccm)	
» 15 Min. Sieden	5.50 »	» Abnahme 0.9 %
» 1 Stde. »	5.30 »	» 4.5 »
» 2 Stdn. »	5.05 »	» 9.0 »

Die Versuche unter a) und b) lassen erkennen, daß Chlorbenzoyloxanthronyl in Nitro-benzol seinen Titer bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln sehr langsam (in 24 Stdn. um nur 0.6 %<sup>15)</sup>), in zerstreutem Lichte (Ende November, Raum von mittlerer Helligkeit, 1—1 $\frac{1}{2}$  m vom Fenster) erheblich rascher (in 24 Stdn., worin die Nachtzeit mit eingerechnet, um 2.7 %), im Sonnenlichte (Ende Mai vormittags) in 1 Stde. um mehr als die Hälfte, in 1 $\frac{3}{4}$  Stdn. ganz verlor. In siedendem Nitro-benzol änderte sich der Titer im zerstreuten Tageslicht in 2 Stdn. um etwa 9 %<sup>16)</sup>.

Recht anschaulich tritt die Licht-Empfindlichkeit des Oxanthronyls bei folgenden Versuchen zutage: Heißgesättigte Lösungen von Chlorbenzoyloxanthronyl in Nitro-benzol wurden unter Kohlendioxyd in Glasröhren eingeschmolzen. Nach dem

<sup>13)</sup> B. 56, 918 [1923]. <sup>14)</sup> Mai, in einer Wandkapelle.

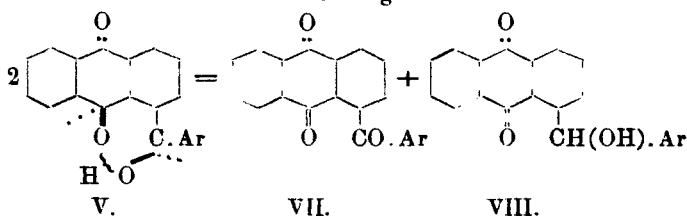
<sup>15)</sup> vergl. damit den Dunkelversuch unter Kohlendioxyd der 2. Mitteilung, Kap. 2b.

<sup>16)</sup> Die Angabe in der 1. Mitteilung, B. 54, 2387 [1921], daß sich der Gehalt einer siedenden nitrobenzolisches Lösung in 2 Stdn. um nicht mehr als 5 % verändere, entsprach Beobachtungen an einem Spätnovembertage in einer Wandkapelle, während die dort wiedergegebene Molekulargewichts-Bestimmung unter fast völligem Ausschluß des Lichtes ausgeführt worden ist.

Erkalten trat reichliche Ausscheidung der tief violettblauen Krystalle des Oxanthronyls ein. Der Inhalt der im Dunkeln aufbewahrten Röhren erschien nach 6 Monaten unverändert. In den im zerstreuten Tageslicht aufbewahrten Röhren ging der Krystallbrei langsam wieder in Lösung, war nach 6 Monaten ganz verschwunden, und die Lösungen nicht mehr rotviolett mit schwacher Fluoreszenz, sondern gelbrot ohne Fluoreszenz. Unter Stickstoff mit Natronlauge ausgeschüttelt, gab das Nitrobenzol an diese kein Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon oder -anthranol ab, enthielt vielmehr als bisher einzig nachgewiesenes Produkt Chlorbenzoyl-anthrachinon<sup>17)</sup>.

Nach diesem Befunde konnte man zunächst im Zweifel sein, ob Oxanthronyl selbst bei seiner Dehydrierung als Wasserstoff-Acceptor aufrete. Das ist aber trotzdem der Fall. Oxanthronyl-Lösungen in getrocknetem Benzol — wir verwendeten eine etwa 0.1-proz. Lösung des in der 4. Mitteilung zu beschreibenden 1 *p*-Toluy-1-oxanthronyls — werden unter sauerstoff-freiem Stickstoff, wie nitrobenzolisches Lösungen, im Sonnenlichte rasch, im zerstreuten Tageslichte langsam entfärbt. Die Lösung brauchte im Sonnenlichte am 22. Dezember vormittags bis zur Entfärbung etwa 2 Stdn. Die entfärbte Lösung enthielt Toluy-1-anthrachinon, aber weder Toluy-1-anthrahydrochinon noch Toluy-1-anthranol. Sie gab aber beim Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure eine diese intensiv braunstichig rot färbende Substanz ab, in der wir *p*-Tolyl-1-anthrachinonyl-carbinol (VIII) vermuten<sup>18)</sup>. Wenn diese Vermutung sich bestätigt, dann werden 1-Aroyl-oxanthronyle (V) bei Abwesenheit fremder Wasserstoff-Acceptoren am Lichte dehydriert bzw. disproportioniert unter Bildung von 1-Aroyl-anthrachinonen (VII) und Aryl anthrachinonyl-carbinolen<sup>19)</sup> (VIII) nach der Gleichung:

Gleichung 2:



Denselben chemischen Verlauf nimmt dann wahrscheinlich auch die photochemische Entfärbung der blauen kolloidalen Oxanthronyl-Lösungen in alkalischem Wasser (siehe Schluß des Versuchsteils).

### III. Disproportionierung der Benzoyl-oxanthronyle durch Alkalien und Säuren, sowie durch Phosphortrichlorid.

Die für alle Radikale, auch viele ungesättigte Verbindungen mit gerader Valenzzahl, charakteristische Eigenschaft der Aufteilbarkeit mit oder ohne Beteiligung anderer Stoffe nach entgegengesetzten Reaktionen ist nach den vorangehenden Kapiteln, soweit die dort gestreifte Einwirkung von Säuren und die Einwirkung von Licht in Frage kommen, auch den Benzoyl-

<sup>17)</sup> Auf Chlorphenyl-anthrachinonyl-carbinol VIII, wurde damals noch nicht gefahndet.

<sup>18)</sup> Benzhydrol gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung: Nef, A. 298, 241, 250 [1897].

<sup>19)</sup> vergl. dazu 2. Mitteilung, Kap. 2d.

oxanthronylen eigen. In derselben Weise scheinen sie durch zahlreiche andere Reagenzien, u. a. auch durch Alkalien und Phosphortrichlorid umgesetzt zu werden.

a) Einwirkung von Alkalien: Während sich das krystallisierte Oxanthronyl auch bei längerem Kochen mit wäßriger Natronlauge nicht verändert, wird es in Lösungen mit dieser leicht verfärbt. Seine blauviolette Pyridin-Lösung wird nach Zusatz von Natronlauge (1 Tl. Pyridin, 1 Tl. *n*-Natronlauge) nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Sieden unter Stickstoff rotbraun. Denselben Farbumschlag zeigt die blauviolette alkoholische Lösung nach Zusatz von absolut-alkoholischem Natriumäthylat bei mehrstündigem Verweilen bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoff im Dunkeln oder die kolloidale, wäßrig-alkalische Lösung (siehe Kapitel Id des Versuchsteils) am Lichte in noch kürzerer Zeit. In all diesen Fällen erfolgt wahrscheinlich eine ohne Gewichtsveränderung verlaufende Aufteilung der Molekeln in Chlorbenzoyl-anthrachinon und Chlorphenyl-anthrachinonyl-carbinol (nach Gleichung 2, s. oben in Kapitel IIb), wie bei der photochemischen Disproportionierung. Die endgültige Entscheidung steht auch hier noch aus.

b) Einwirkung von Säuren: Nach Zusatz von wenig konz. Salzsäure zu einer Lösung von Oxanthronyl in Eisessig oder Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine solche oder eine benzolische Lösung schlägt die blaue bzw. rote Farbe bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Hitze rasch über dunkelgrün (Oxoniumchlorid, entsprechend dem smaragd-grünen Sulfat) in hell-gelbgrün um. Dabei spielt sich wahrscheinlich in der ersten Phase eine der Umwandlung des Triphenyl-methyls durch Chlorwasserstoff in Triphenyl-methan und Triphenyl-chlor-methan<sup>20)</sup> analoge Disproportionierung ab, für deren Erklärung wir wiederum (vergl. Kapitel IIIa) bis auf weiteres dieselbe Annahme machen, wie zur Erklärung des Titrationsverlaufes mit Sulfomonopersäure<sup>21)</sup> und der photochemischen Disproportionierung (s. oben Kapitel IIb, Gleichung 2), daß von den beiden Radikal-Kohlenstoffatomen das dem ursprünglichen Keton-Carbonyl entsprechende weniger gesättigt sei als das dem ursprünglichen Chinon-Carbonyl entsprechende. Es würden dann durch Anlagerung der Bestandteile von 1 Mol. Chlorwasserstoff an die Aroyl-carbonyl-Kohlenstoffe von 2 Mol. Oxanthronyl (V) und dadurch bedingte Lösung des innerkomplexen Hydroketyl-Ringes entstehen müssen 1 Mol. Aryl-anthrachinonyl-carbinol,  $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot Ar$ , und 1 Mol. Aryl-anthrachinonyl-chlor-carbinol,  $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CCl(OH) \cdot Ar$ , bzw. aus letzterem Aroyl-anthrachinon und Chlorwasserstoff.

In gleicher Weise wie durch Salzsäure wird Oxanthronyl in Eisessig durch einige Tropfen konz. Schwefelsäure im Laufe 1 Stde. zerstört.

c) Einwirkung von Phosphortrichlorid: Erhitzt man eine Lösung von Chlorbenzoyl-oxanthronyl in Phosphortrichlorid, in dem es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löst, zum Sieden, so geht die anfangs rotviolette Farbe im Laufe von 20 Min. über gelbrot in gelbgrün über. Die stark eingedampfte Lösung gibt, in Eiswasser gegossen, einen gelbgrünen Niederschlag, der rasch ausgewaschen, abgepreßt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet, die Merkmale eines Gemisches zeigt und einen Chlor-Gehalt aufweist, der einer äquimolekularen

<sup>20)</sup> Schlenk und Weickel, A. 372, 8 [1909].

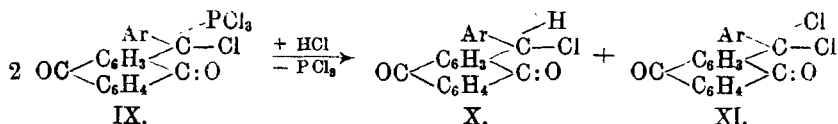
<sup>21)</sup> s. 2. Mitteilung, Kap. 2d.

Mischung von Chlorphenyl-anthrachinonyl-mono-chlor-methan,  $C_{21}H_{12}O_2Cl_2$  (X) und -dichlor-methan,  $C_{21}H_{11}O_2Cl_3$  (XI), entspricht:

0,0687 g Sbst.: 0,0631 g AgCl.

$[C_{21}H_{11}O_2Cl_3 (401,58) + C_{21}H_{12}O_2Cl_2 (367,13)]$ . Ber. Cl 23,06. Gef. Cl 22,72.

Eine solche Mischung kann nach dem im vorangehenden Kapitel IIIb benutzten Reaktionsprinzip dadurch entstanden sein, daß das Phosphor-trichlorid zunächst durch Anlagerung an das weniger gesättigte der beiden Radikal-Kohlenstoffatome des Oxanthronyls den innerkomplexen Ring geöffnet und das dadurch frei gewordene Hydroxyl durch Chlor ersetzt hat (IX), worauf der gebildete Chlorwasserstoff das chlorhaltige Radikal unter Bildung des Mono- und Dichlor-methans (X und XI) disproportioniert.



Die chemischen Eigenschaften des Produktes (Entbindung von Chlorwasserstoff beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure) stimmen gleichfalls mit dieser Annahme überein. Auch diese Reaktion bedarf noch der näheren Untersuchung.

### Beschreibung der Versuche.

1. 1-*p*-Chlorbenzoyl-oxanthronyl aus 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrachinon über 1-*p*-Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon.

a) Zinkstaub-Eisessig-Methode.

Schüttelt man eine Eisessig-Lösung von Chlorbenzoyl-anthrachinon unter Kohlendioxyd mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur, so wird sie rasch dunkelrotbraun und enthält nun viel des rotbraunen, leicht autoxydablen Chlorbenzoyl-anthrahydrochinons (IV) und wenig des gelben, nicht autoxydablen Chlorbenzoyl-oxanthrons,  $C_6H_4 \langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH(OH)} \end{array} \rangle C_6H_3 \cdot CO \cdot Ar$ . Schüttelt man die unter Luftausschluß vom Zinkstaub abfiltrierte rotbraune Lösung mit Luft, so wird sie gelb, indem sich das Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon zu Chlorbenzoyl-anthrachinon (VII) oxydiert, während das Chlorbenzoyl-oxanthron unverändert bleibt.

Sowohl die rotbraune als auch die gelbe Eisessig-Lösung werden, die rotbraune rascher als die gelbe, durch die disproportionierende Wirkung des Eisessigs unter Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln langsam (über Nacht), bei Siedehitze nach einigen Minuten blau. An der gelben Lösung ist der Farbenwechsel über weinrot und violett nach dunkelblau in der Siedehitze besonders schön zu beobachten. Bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt, werden die rotbraune Lösung sofort, die gelbe nach 1—2 Min. tiefblau und geben dann mit Wasser einen blauen Niederschlag, der Chlorbenzoyl-oxanthronyl (V) enthält. Trägt man die Lösungen in siedende verdünnte Salzsäure ein, so entsteht in beiden Fällen augenblicklich, aus der rotbraunen Lösung ein tief dunkelblauer, aus der gelben ein etwas heller blauer Niederschlag. Beide Niederschläge bestehen aus einer Mischung des violettblauen Chlorbenzoyl-oxanthronyls (V) und höchstwahrscheinlich des (gelben) Chlorbenzoyl-an-



thranols (VI) bzw. Chlorbenzoyl-anthrone<sup>22)</sup> (Gleichung 1). Der hellere Niederschlag enthält außerdem das vor Zusatz der Salzsäure durch Luftoxydation aus dem rotbraunen Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon entstandene Chlorbenzoyl-anthrachinon.

Die Isomeren, Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon (rotbraun) und Chlorbenzoyl-oxanthron (gelb), entstehen aus Chlorbenzoyl-anthrachinon mit Zinkstaub und Eisessig jedenfalls gleichzeitig nebeneinander, ersteres in überwiegender Menge. Wäre das eine Isomere aus dem anderen entstanden, dann müßte, da die Konzentrationen der Isomeren nach beendeter Reduktion auch bei längerem Verweilen in der Eisessig-Lösung unter Kohlendioxyd sich nicht oder sehr langsam verändern, die Umwandlungsgeschwindigkeit entsprechend der kurzen Reduktionsdauer von einigen Minuten ganz erheblich sein, und die Isomeren annähernd im Gleichgewichte stehen. Das ist aber nicht der Fall, was aus folgenden, vorhin schon gestreiften Tatsachen erhellt. Die rotbraune Eisessig-Lösung wird, mit Luft geschüttelt, rasch gelb, indem das Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon in Chlorbenzoyl-anthrachinon übergeht, während das luftbeständige Chlorbenzoyl-oxanthron übrigbleibt. Bei weiterem Schütteln mit Luft müßte bei rascher Einstellung des Gleichgewichts die Lösung auch ihren Gehalt an letzterem alsbald verlieren. Die gelbe Lösung wird aber im Gegenteil, selbst bei häufigem Schütteln, nach 3 Std. durch 1 Tropfen Salzsäure noch intensiv blau (Bildung von Oxanthronyl), enthält also noch erhebliche Mengen Chlorbenzoyl-oxanthron. Bei fortgesetztem Schütteln mit Luft wird die Bläuung durch Salzsäure nur langsam schwächer, und tritt die Bläuung ohne Salzsäure beim Kochen der Eisessig-Lösung für sich nur wenig langsamer ein. Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Isomeren ist also sehr gering. Das entspricht übrigens, der nach K. H. Meyers Angaben<sup>23)</sup> unter gewöhnlichen Bedingungen unendlich kleinen Geschwindigkeit der wechselseitigen Umwandlung von Anthrahydrochinon und Oxanthron.

Zur Darstellung des 1-*p*-Chlorbenzoyl-oxanthronyls (V) nach vorstehender Zinkstaub-Eisessig-Methode verfährt man unter genauer Einhaltung der Bedingungen wie folgt: Man löst 0.5 g Chlorbenzoyl-anthrachinon in 100 ccm siedendem Eisessig, kühlt auf 35° ab, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd, gibt auf einmal 0.8 g Zinkstaub (der unsere war etwa 50-proz.) hinzu und schüttelt sofort kräftig um. Die zuerst schwachgelbe Lösung wird innerhalb von 1—2 Min. tief dunkelrotbraun<sup>24)</sup>. Man läßt danach (immer unter Kohlendioxyd) 3 Min. ruhig stehen, wobei sich der Zinkstaub rasch absetzt, und gießt nun die überstehende rotbraune Lösung in einem Schwung in 370 ccm siedende, vorher mit 50 g Chlornatrium und 0.09 g Kaliumbichromat (beide feingepulvert) versetzte, reine konz.

<sup>22)</sup> Nach K. H. Meyer, A. 379, 41 [1911], werden Anthranol und Anthron sehr leicht, z. B. in Alkohol oder Eisessig, durch 1 Tropfen Salzsäure bis zum Gleichgewichte ineinander umgewandelt. In diesem Gleichgewichte ist, im Gegensatz zum Anthrahydrochinon-Oxanthron-Gleichgewicht, wenig Phenol (Anthranol) und viel Keton (Anthron).

<sup>23)</sup> a. a. O., S. 46.

<sup>24)</sup> Reduziert man bei über 35° oder kocht gar die Eisessig-Lösung mit Zinkstaub unter Kohlendioxyd, dann entsteht eine fast farblose Lösung, die mit Salzsäure kein oder nur ganz wenig Chlorbenzoyl-oxanthronyl liefert. Der Zinkstaub reduziert also unter diesen Bedingungen weiter zum Chlorbenzoyl-anthron bzw. -anthranol.

Salzsäure. Unter heftigem Schäumen entsteht sofort ein grüner Niederschlag (Oxoniumchlorid). Man schüttelt 10 Sek. kräftig durch, wobei das grüne Produkt gänzlich ausflockt, und gießt in 2.3 l eiskaltes verd. Ammoniak (300 ccm 15-proz. Ammoniak, 2 l Wasser). Dabei werden die grünen Flocken augenblicklich tiefblau-violett. Die noch schwach saure Lösung wird filtriert<sup>25)</sup>, der Rückstand mit Wasser, dann zur Entfernung der letzten Spuren Salzsäure mit verd. Ammoniak gewaschen, einige Stunden auf Ton, dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet, in 8 ccm reinem siedenden Essigsäure-anhydrid unter Zugabe einer Spur wasserfreien Natriumacetats (etwa noch anhaftenden Chlorwasserstoff unschädlich zu machen) gelöst, und die Lösung filtriert. Beim langsamen Erkalten im Dunkeln<sup>26)</sup> scheidet sich, mitunter sehr rasch, mitunter erst nach Stunden, das Chlorbenzoyl-oxanthronyl in kleinen Krystallen ab. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 8—10 ccm Essigsäure-anhydrid erhält man vollkommen reines Oxanthronyl in den charakteristischen, vielfach gebogenen und bisweilen gezähnten, tiefblau violetten Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz vom Schmp. 253° in einer Ausbeute von 0.15 g, d. i. 30 % vom Gewicht des angewandten Chlorbenzoyl-anthrachinons oder etwa 45 % der theoretisch möglichen Menge. Aus den Mutterlaugen scheidet sich bei längerem Stehen ein hellerfarbiges Produkt in kleiner Menge aus, wahrscheinlich in der Hauptsache Chlorbenzoyl-anthrachinon.

Wir halten diese Vorschrift für die beste aller bisher bekannten zur Darstellung der Benzoyl-oxanthronyle.

#### b) Magnesium-Eisessig-Methode.

Statt Zinkstaub und Eisessig lassen sich für die Reduktion des Chlorbenzoyl-anthrachinons zum Hydrochinon bzw. Oxanthron auch Magnesium und Eisessig verwenden. Wir haben auch auf diesem Wege reines Oxanthronyl dargestellt. Das Verfahren steht aber wegen mangelhafter Ausbeuten und erheblichen Zeitverlustes hinter dem Zinkstaub-Eisessig-Verfahren weit zurück.

#### c) Verhalten des Chlorbenzoyl-oxanthronyls in Eisessig gegen Magnesium und Zinkstaub.

Chlorbenzoyl-oxanthronyl in Eisessig wird durch Magnesium (Pulver oder Späne) bei gewöhnlicher Temperatur unmerklich, in der Hitze langsam reduziert. Die blaue Lösungsfarbe bleibt aber sehr lange bestehen, weil die disproportionierende Wirkung des Eisessigs auf das gebildete Oxanthron bzw. Hydrochinon der Reduktion entgegenwirkt. Durch Zinkstaub wird die blaue Lösung des Oxanthronyls in Eisessig schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch entfärbt. Es handelt sich aber dabei anscheinend in der Hauptsache um eine Adsorption.

#### d) Chlorbenzoyl-oxanthronyl aus der alkalischen Hydrosulfit-Küpe.

Man verküpt 2 g feingepulvertes Chlorbenzoyl-anthrachinon im stickstoff-gefüllten Kolben mit 4 g Ätznatron in 100 g Wasser und 4 g wasserfreiem Hydrosulfit bei 80—90°, und gießt zu der klaren, zum Sieden erhitzten Lösung 100 g siedende konz. Salzsäure auf einmal hinzu oder

<sup>25)</sup> Das Filtrieren geht hier im Gegensatz zu dem Schaarschmidtschen Verfahren sehr leicht vonstatten.

<sup>26)</sup> Alle Handhabungen werden, soweit möglich, im Dunkeln ausgeführt.

umgekehrt. Unter starkem Schäumen bildet sich ein dunkelblauer Niederschlag. Man filtriert, entzieht dem Rückstand durch Auskochen mit 2-n. Natronlauge das nebenher gebildete Chlorbenzoyl-anthranol bzw. anthron und Schwefel, die mit gelbbrauner Farbe in Lösung gehen, und kristallisiert das Ungelöste, gut gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet (Ausbeute etwa 60% vom Ausgangs-Keton), wiederholt aus je 30 Tln. Pyridin oder aus Essigsäure-anhydrid. Die Ausbeute an ganz reinem Oxanthronyl beträgt etwa 15% vom Gewicht des Ausgangs-Ketons oder etwa 23% der theoretisch möglichen Menge<sup>27)</sup>. Dieses Verfahren gibt zwar geringere Ausbeuten als die Reduktion mit konz. Schwefelsäure und Aluminiumbronze nach Schaarschmidt, ist aber in der Handhabung einfacher und vor allen Dingen unabhängig von der Isolierbarkeit des Oxanthronyl-Sulfates.

Läßt man die alkalische Hydrosulfit-Küpe des Chlorbenzoyl-anthrachinons unter Stickstoff erkalten und versetzt nun mit Salzsäure im Überschuß, dann scheidet sich die Küpensäure (1-Chlorbenzoyl-anthrahydrochinon) als brauner Niederschlag aus. Läßt man im Dunkeln stehen, dann verfärbt er sich, ist nach 12 Stdn. durch Disproportionierung über grün tiefblau geworden und enthält nun u. a. Chlorbenzoyl-oxanthronyl in äußerst feindisperser Form, so daß es, auf Faltenfilter gesammelt und mit Wasser gewaschen, ein besonders geeignetes Versuchsobjekt darstellt. Schon in heißem Wasser etwas löslich, gibt es mit ganz verdünnter Natronlauge, namentlich beim gelinden Erwärmen, eine dunkelblaue kolloide Lösung von Chlorbenzoyl-oxanthronyl. Die Lösung hat einen schwachgrünen Stich, herrührend von den in der Reaktion gleichzeitig entstandenen in Lauge braungelb löslichen Stoffen. Die blaue, kolloidale alkalische Lösung wird im Gegensatz zu einer wäßrigen Aufschlammung von kristallisiertem Oxanthronyl bei Zusatz von Natriumhydrosulfit schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort rotbraun (Küpe des Oxanthronyls VIII der 2. Mitteilung), beim Schütteln mit Luft im Gegensatz zu der in der Hitze bereiteten Küpe (IX, a. a. O.) wieder dunkelblau, indem unter diesen Reduktionsbedingungen der Nebenvaleenzring erhalten bleibt<sup>28)</sup>. Am Lichte wird die blaue Lösung farblos unter Bildung eines hellgelben Niederschlags. Durch Disproportionierung entsteht hierbei Chlorbenzoyl anthrachinon und, gemäß der am Schluß von Kapitel IIb des theoretischen Teils begründeten Annahme über den Verlauf der photochemischen Disproportionierung, wahrscheinlich *p*-Chlorphenyl-anthrachinonyl-carbinol.

Den HHrn. Dipl.-Ing. Heinrich Dehnert und Hans Semp sprechen wir für die verständnisvolle Unterstützung bei unseren Versuchen, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik wiederum für die Förderung unserer Arbeit durch Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials wärmsten Dank aus.

<sup>27)</sup> Durch Zugabe von wenig Kaliumbichromat zur Salzsäure wie bei dem Zinkstaub-Eisessig-Verfahren dürfte wahrscheinlich auch hier die Ausbeute etwas in die Höhe gehen.

<sup>28)</sup> Ein in warmem Wasser von 50–60° ziemlich leicht in kolloidale Lösung gehendes, kalt verküpfbares Oxanthronyl erhält man auch durch Fällern seiner pyridinischen Lösung mit Wasser.