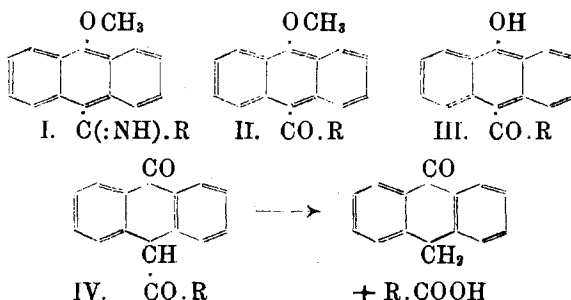


# 402. F. Krollpfeiffer: Über anomale Ketimid-Spaltung.

(Eingegangen am 28. September 1923.)

Die Anwendung der Gattermannschen Aldehyd- und Hoeschschen Keton-Synthese durch R. Seka<sup>1)</sup> zur Darstellung von Aldehyden und Ketonen der Indol-Reihe veranlaßt mich, schon jetzt kurz über eine Beobachtung anomaler Ketimid-Spaltung zu berichten, deren Veröffentlichung erst nach weiterer Bearbeitung in anderem Zusammenhang geplant war.

Gelegentlich der Untersuchung der schon von Padova<sup>2)</sup> studierten Einwirkung von Chloroform auf Anthranol, über die ich mit F. Branscheid<sup>3)</sup> später berichten werde, zeigte es sich, daß sich die aus Anthranol-methyläther und Nitrilen erhaltenen Ketimide bei Verseifungsversuchen zu den entsprechenden Ketonen durchaus anomal verhalten. Die Darstellung von Ketimiden aus Anthranol-methyläther und Nitrilen gelingt nur bei Verwendung von Benzol als Lösungs- und Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel, während unter den von Hoesch<sup>4)</sup> angegebenen Bedingungen beim Arbeiten mit Zinkchlorid und Äther die größte Menge des Anthranol-methyläthers verseift wird und keine Ketimid-Bildung stattfindet. Nach allen bisher über die Verseifung von Ketimiden vorliegenden Beobachtungen<sup>5)</sup> mußte Erwärmen der sauren, wäßrigen Lösung in guter Ausbeute zu den entsprechenden Ketonen führen. Wider Erwarten ging aber das 10-Methoxyanthryl-9-methyl-ketimid (I, R = CH<sub>3</sub>) beim kurzen Erwärmen seiner Lösung in 2-n. Salzsäure, von einer geringen Menge unverändertem Ketimid abgesehen, fast quantitativ in Anthron über. Die Spaltung führt unter diesen Bedingungen also über



das 10-Methoxyanthryl-9-methyl-keton (II, R = CH<sub>3</sub>) hinaus unter Verseifung der Methoxygruppe und Abspaltung des Acylrestes zu Anthron und Essigsäure. Die leichte Verseifbarkeit der Methoxygruppe ist in diesem Falle eine Eigentümlichkeit des Anthranol-methyläthers, der nach später zu veröffentlichenden Beobachtungen schon beim Kochen mit 2-n. Salzsäure verseift wird. Das 10-Methoxyanthryl-9-methyl-keton konnte nur in geringer Ausbeute durch Kochen der wäßrigen Lösung des salzsauren Methoxyanthryl-methyl-ketimids oder durch Kochen der essigsäuren Lösung des freien Ketimids erhalten werden.

<sup>1)</sup> B. 56, 2058 [1923]. <sup>2)</sup> A. ch. [8] 19, 409 [1910].

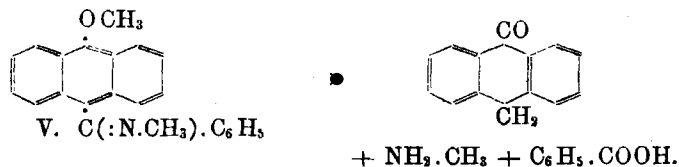
<sup>3)</sup> Dissertation von F. Branscheid, Marburg, Juni 1923. <sup>4)</sup> B. 48, 1122 [1915].

<sup>5)</sup> K. Hoesch, a.a.O.; Ch. Moureu und G. Mignone, C. r. 156, 1801 [1913].

Wird dieses Keton in Eisessig-Lösung unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure gekocht, so zerfällt es in kurzer Zeit unter Verseifung der Methoxygruppe, Abspaltung des Acetylrestes und Bildung von Anthron. Das freie 10-Methoxyanthryl-9-methyl-ketimid wird durch Kochen mit Wasser, mit wäßrigen und alkoholischen Alkalien nicht verändert.

Wesentlich beständiger bei Verseifungsversuchen ist das 10-Methoxyanthryl-9-phenyl-ketimid (I,  $R = C_6H_5$ ). Gegen Alkalien ist es durchaus beständig und wird selbst nach 8-stdg. Kochen mit Äthylat nicht verändert. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser tritt lediglich durch Hydrolyse Bildung des freien Ketimids ein, auch die Lösung des freien Ketimids in Eisessig bleibt beim Kochen unverändert. Am schnellsten tritt Spaltung beim Kochen mit konz. Salzsäure ein, wobei als Spaltprodukte Anthron und Benzoesäure erhalten werden. Das 10-Methoxyanthryl-9-phenyl-keton (II,  $R = C_6H_5$ ) konnte bisher als Spaltprodukt aus dem Ketimid nicht gewonnen werden; dagegen gelang mir kürzlich durch die Einwirkung von konz. Schwefelsäure in der Kälte die Darstellung des Benzoyl-anthranols (III,  $R = C_6H_5$ ) resp. seines Desmotropen, des Benzoyl-anthröns (IV,  $R = C_6H_5$ ). Diese Versuche werden zurzeit im hiesigen Institut von Hrn. F. Thorn noch eingehender bearbeitet, der seine Untersuchungen auch auf Ketimide aus 3-Oxy-thionaphthen-methyläther ausdehnen wird, da ich aus gewissen Gründen hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Ketimiden aus Anthranol-methyläther vermute. Vielleicht wird auch R. Seka<sup>6)</sup> bei der von ihm geplanten Untersuchung von Ketimiden aus Oxyderivaten des Indols ähnliche Beobachtungen machen können. Gelegentlich dieser Arbeiten soll auch die Darstellung des 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyds aus Oxy-thionaphthen und wasserfreier Blausäure versucht werden, da nach vorläufigen Beobachtungen die Umsetzungsprodukte dieses Aldehyds mit Phenyl-hydrazin zu weiteren Untersuchungen einladen.

Daß die anomale Spaltung dieser Ketimide eine Folge der leichten Abspaltbarkeit des Acylrestes der entstehenden Ketone ist, und nicht etwa durch primären Zerfall der Ketimide in Anthranol-methyläther und Nitril und sekundäre Verseifung dieser Zerfallsprodukte bedingt ist, beweist die Isolierung des 10-Methoxyanthryl-9-methyl-ketons und sein Verhalten bei Gegenwart von Säuren, wie auch die Spaltung des am Stickstoff methylierten 10-Methoxyanthryl-9-phenyl-ketimids (V) in Methylamin, Benzoesäure und Anthron:



Für die leichte Abspaltbarkeit des Acylrestes dieser Ketone ist in erster Linie die *ms*-Stellung des Anthracen-Kernes bestimmend, in zweiter Linie scheint sie aber auch durch die Methoxygruppe unterstützt zu werden. Denn im Gegensatz zu dem Methoxyanthryl-phenyl-ketimid spaltet das *ms*-Anthryl-phenyl-keton beim Erhitzen seiner Lösung in Eis-

<sup>6)</sup> a. a. O.

essig unter Zusatz von konz. Salzsäure noch keine Benzoesäure ab, während es beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure nach Beobachtungen von F. Schütz<sup>7)</sup> in Anthracen-monosulfonsäure und Benzoesäure gespalten wird.

Die Abspaltung des Acylrestes aus *o*-substituierten einfachen aromatischen Ketonen hat unter weit gewaltsameren Bedingungen, nämlich beim Erhitzen mit Phosphorsäure, schon früher Klages<sup>8)</sup> beobachtet, während für die Abspaltung des Formylrestes beim Kochen mit verd. Säuren verschiedene Beobachtungen vorliegen, die neusten von H. Fischer<sup>9)</sup> an Pyrrol-aldehyden. Auch der 10-Methoxy-anthracen-9-aldehyd spaltet unter diesen Bedingungen ebenfalls unter Bildung von Anthron seine Aldehydgruppe als Ameisensäure ab, worüber aber erst später berichtet werden soll. Wie weit in den vorliegenden Fällen die Natur des abgespaltenen Acylrestes seine Haftfestigkeit beeinflusst, wird zurzeit noch untersucht.

### Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit F. Branscheid.)

10-Methoxy-9-anthryl-methyl-ketimid (I, R = CH<sub>3</sub>).

27 g in trockenem Benzol gelöster Anthranol-methyläther werden unter Kühlung mit 27 g sublimiertem Aluminiumchlorid und ca. 50 ccm Acetonitril versetzt. Die eisgekühlte, dunkelgrüne Lösung läßt man in ca. 8 Stdn. unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff Zimmerwärme annehmen und erwärmt sie zum Schluß noch 1 Stde. auf ca. 35°. Beim Stehen über Nacht scheidet die nunmehr dunkelrote Lösung gelbrote Krystalle ab. Zur Aufarbeitung wird unter Zusatz von konz. Salzsäure mit möglichst wenig Eis zersetzt, worauf sich nach einigem Stehen das salzsaure Ketimid als hellgelber, krystalliner Niederschlag abscheidet; Ausbeute 11 g.

Bei nicht genügend konz. Lösung und zu geringer Säurekonzentration erfolgt keine Ausscheidung des salzsauren Salzes, in solchen Fällen wird nach dem Abtrennen vom Benzol durch Zusatz von Natronlauge das freie Ketimid gefällt.

Das salzsaure 10-Methoxy-9-anthryl-methyl-ketimid löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Ammoniak fällt aus dieser Lösung das freie Ketimid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol als fein krystallines, blaßgelbes Pulver vom Schmp. 145–146° erhalten wird. Sehr leicht löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Petroläther.

0.1354 g Subst.: 0.4058 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O. — 0.1710 g Subst.: 8.9 ccm N (22°, 744 mm. über Wasser).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 81.89, H 6.07, N 5.62. Gef. C 81.74, H 6.25, N 5.74.

Spaltversuche mit 10-Methoxy-9-anthryl-methyl-ketimid.

Nach 10-stdg. Kochen mit Wasser, 2-*n*. Natronlauge, wie auch mit konz. Na-Aethylat wurden von 1 g Ketimid 0.9 g unverändert wiedergewonnen.

Eine klare Lösung von 0.5 g Ketimid in 2-*n*. Salzsäure schied nach 10 Min. langem Kochen 0.25 g Anthron als farblosen, blättrigen Niederschlag ab. Aus dem gelben Filtrat hiervon fiel auf Zusatz von Ammoniak 0.2 g unverändertes Ketimid aus. Nach längerem Kochen waren nur noch Spuren von unverändertem Ketimid nachzuweisen.

<sup>7)</sup> Private Mitteilung. <sup>8)</sup> B. 32, 1551 [1899]; ferner auch Muhr, B. 28, 3217 [1895].

<sup>9)</sup> B. 55, 1943 [1922], 56, 521 [1923].

10-Methoxy-9-anthryl-methyl-keton (II,  $R = CH_3$ ).

Beim Kochen einer Lösung von 1.6 g salzsaurem 10-Methoxy-9-anthryl-methyl-ketimid schied sich allmählich im Verlauf von 7 Stdn. ein gelber, krystalliner Körper ab, der Spuren von Anthron enthielt. Eine weitere Menge wurde noch durch Kochen des Filtrats hiervon gewonnen (zusammen 1 g). Nach Entziehen des Anthrons mit Alkali und mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle hinterblieben schwach gelbliche, stark glänzende, quadratische Blättchen vom Schmp. 182—183°.

Am besten erhält man das 10-Methoxy-9-anthryl-methyl-keton durch Spaltung des Ketimids in stark essigsaurer Lösung. Zu einer Lösung von 1 g Ketimid in Eisessig setzt man soviel Wasser, daß die Lösung in der Wärme gerade noch klar bleibt. Nach 8-stdg. Sieden unter Rückfluß krystallisiert beim Erkalten das 10-Methoxy-9-anthryl-methyl-keton aus und ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

0.0726 g Sbst.: 0.2184 g  $CO_2$ , 0.0388 g  $H_2O$ . — 3.99 mg Sbst.: 11.96 mg  $CO_2$ , 2.03 mg  $H_2O$ <sup>10)</sup>.

$C_{17}H_{14}O_2$ . Ber. C 81.57, H 5.64. Gef. C 82.00, 81.80, H 5.98, 5.70.

Beim Erhitzen mit Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure wird die Acetylgruppe des 10-Methoxy-9-anthryl-methyl-ketons unter gleichzeitiger Verseifung und Bildung von Anthron abgespalten. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure färben sich die Krystalle des Ketons zunächst schön gelbstichig rot, verlieren diese Farbe aber beim Lösen. Die Lösung ist nur noch schwach gelb gefärbt, wie eine solche von Anthron in konz. Schwefelsäure. Leider stand nicht mehr genügend Material zur Verfügung, um etwa durch Spaltung unter diesen Bedingungen gebildetes Anthron zu isolieren.

Aus mit Natriumacetat versetzten wäßrigen Lösungen des salzsauren Ketimids kann man selbst nach 10-stdg. Kochen das gesamte Ketimid unverändert zurückgewinnen.

10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid (I,  $R = C_6H_5$ ).

20 g Anthranol-methyläther, 20 g Aluminiumchlorid und 40 ccm Benzonitril werden, wie oben beschrieben, verarbeitet. Bei der Zersetzung mit Eis und Salzsäure scheidet sich ein ziegelroter, salzsäurehaltiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Benzol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet wird (22 g). Die Zusammensetzung dieses Zwischenproduktes blieb vorläufig unermittelt, da das Produkt nicht ohne Veränderung gereinigt werden konnte. Es ist weder das salzsaure Salz des Ketimids, noch eine Molekülverbindung hiervon mit Benzonitril, über die erst später berichtet werden wird. Beim Behandeln mit 2-n. Natronlauge, der zum besseren Benetzen einige ccm Alkohol zugesetzt sind, erhält man das gelblich grüne 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol derbe, gelblich grüne Krystalle vom Schmp. 147—148°.

0.2361 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 756 mm, über Wasser).

$C_{22}H_{17}ON$ . Ber. N 4.50. Gef. N 4.46.

Salzsaures 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid: Fällt aus der salzsauren Lösung des Ketimids in Alkohol auf Zusatz von verd. Salzsäure als orange-

<sup>10)</sup> Für die Ausführung von Mikroanalysen bin ich Hrn. Priv.-Doz. Dr. Dieterle und Hrn. Dipl.-Ing. Oberlin zu bestem Dank verpflichtet.

farbener, krystalliner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure gut ausgebildete Nadeln.

0.1570 g Sbst.: 4.44 ccm  $n_{D,10}^2$ -AgNO<sub>3</sub> (nach Baubigny).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ONCl. Ber. Cl 10.20. Gef. Cl 10.03.

Spaltversuche mit 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid.

Beim Kochen mit Wasser, Natronlauge verschiedener Konzentration und mit Äthylal wird das Ketimid nicht verändert. Das salzsaure Ketimid erleidet beim Kochen seiner wäßrigen Suspension lediglich Hydrolyse. Auch nach 8-stdg. Kochen der Lösung des Ketimids in Eisessig findet keine Spaltung statt. Die Verbindung ist also wesentlich beständiger als das Ketimid aus Acetonitril, was mit den Beobachtungen von Moureu und Mignonac<sup>11)</sup> übereinstimmt, nach denen rein aromatische Ketimide beständiger sind als die gemischt fett-aromatischen Ketimide.

Von 1 g Ketimid, das in so viel 2-n. Salzsäure gelöst war, daß in der Wärme die dunkelrote Lösung klar blieb, wurde nach 4-stdg. Kochen unter Rückfluß 0.6 g Ketimid wiedergewonnen und daneben Anthron und Benzoesäure als Spaltstücke des zersetzten Teiles neben Spuren von Anthracbinon isoliert.

Beim Erhitzen von 1 g 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid mit konz. Salzsäure entsteht anfangs eine klare, dunkelrote Lösung, die nach einigen Minuten ein dunkelrotes Öl abscheidet, das bei weiterem Kochen in eine gelbe, blättrig krystallisierte Masse übergeht. Die Farbe der Lösung blaßt allmählich ab und ist nach 8-stdg. Kochen völlig verschwunden. Beim Erkalten scheidet die Lösung farblose Blättchen von Benzoesäure aus. Das Gemisch von Anthron und Benzoesäure trennt man durch Behandeln mit Sodälösung. Man erhält dann 0.6 g Anthron und 0.2 g Benzoesäure.

#### Spaltung des *ms*-Anthraphenons in Anthracen und Benzoesäure.

Die Darstellung des *ms*-Anthraphenons geschah nicht nach dem Verfahren von Lippmann<sup>12)</sup>, sondern nach der nachstehend beschriebenen Vorschrift von F. Schütz<sup>13)</sup>: 20 g Anthracen werden in 200 g Nitrobenzol gelöst und unter Kühlung mit 30 g Aluminiumchlorid versetzt. Der dunkelgrünen Lösung wird nach dem Abkühlen auf ca.  $-10^0$  in einem Guß 8 g Benzoylchlorid zugefügt, wobei die Farbe der Lösung in Tiefblau umschlägt. Bei beginnender Verfärbung des Reinblaus in ein trübes Grau, was nach etwa 5 Min. der Fall ist, wird sofort mit Eis zersetzt. Nach dem Abblasen des Nitrobenzols mit Wasserdampf gewinnt man aus dem Rückstand durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle ca. 25 g *ms*-Anthraphenon.

Nach 10-stdg. Kochen einer Lösung von *ms*-Anthraphenon in Eisessig unter Zusatz von konz. Salzsäure war keine Spaltung eingetreten. Wohl aber konnten Anthracen und Benzoesäure nach ½-stdg. Kochen einer mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzten Lösung von 2 g *ms*-Anthraphenon in der 10-fachen Menge Eisessig nachgewiesen werden.

Methylimid des 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketons (V).

Die Verbindung gewinnt man durch Methylieren einer alkoholisch-alkalischen Lösung des 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimids

<sup>11)</sup> a. a. O. <sup>12)</sup> B. 32, 2249 [1899], 33, 816, 3086 [1900], 34, 2766 [1901].

<sup>13)</sup> Hrn. Dr. F. Schütz bin ich für diese private Mitteilung zu bestem Dank verpflichtet.

mit Dimethylsulfat. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus mit Wasser verdünntem Aceton blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 127°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther.

0.1078 g Sbst.: 0.3364 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1522 g Sbst.: 5.6 ccm N (13°, 730 mm über Wasser).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 84.88, H 5.89, N 4.31. Gef. C 85.10, H 6.17, N 4.16.

Spaltung: 1.8 g Methylimid wurden mit der 10–15-fachen Menge konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Spaltung verlief unter den gleichen Erscheinungen wie beim 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid. Das ausgeschiedene Anthron wurde heiß abgesaugt (ca. 1 g). Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten ca. 0.5 g Benzoesäure aus. Aus dem Filtrat hiervon trieb man nach Versetzen mit Natronlauge das Methylamin in vorgelegte 2-n Salzsäure über. Nach dem Abdampfen hinterblieben ca. 0.15 g salzsaures Methylamin, das als solches nach Tsalapatani<sup>14)</sup> durch die Farbreaktion mit Tetrachlor-chinon nachgewiesen werden konnte.

Der »Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft« danke ich aufrichtigst für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit, den Farbwerken Höchst für die Darstellung des benutzten Anthrons.

Marburg, Chemisches Institut.

#### 403. A. Gutmann: Über ein merkwürdiges Verhalten organischer Schwefelverbindungen gegen tertiäres Natriumarsenit.

(Eingegangen am 15. Juni 1923.)

Bei gewissen organischen sauerstoff-haltigen Verbindungen<sup>1)</sup> habe ich festgestellt, daß sie glatt an tertiäres Natriumarsenit Sauerstoff abgeben, wiewohl das nach ihren sonstigen Reaktionen kaum zu erwarten war. Ich habe diese Eigenschaft damit erklärt, daß sie den betreffenden Sauerstoff in besonderer »lockerer« Bindung, etwa wie er im Wasserstoffperoxyd angenommen wird, enthalten.

Verbindungen nun, welche statt Sauerstoff den in seinem chemischen Verhalten ihm am meisten ähnelnden Schwefel enthalten, reagieren, wie aus dem Folgenden hervorgeht, auf zweierlei Art auf Arsenit ein: die einen geben 1 oder mehrere Atome Schwefel direkt als solchen ab, und zwar unter Addition Monosulfoxyarsenat bildend nach  $S + AsO_3Na_3 = SAsO_3Na_3$ . Ebenso verhalten sie sich gegenüber Kaliumcyanid Rhodanid gebend nach:  $S + KCN = KSCN$ . Die anderen geben an Arsenit Sauerstoff ab, wiewohl sie überhaupt keinen solchen enthalten. Sie zerfallen nämlich in zwei Teile mit Hilfe von Wasser, welches dabei in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Die Wasserstoff-Atome lagern sich an die Bruchstücke der betreffenden Verbindung an und der frei gewordene Sauerstoff an das Arsenit unter Entstehung von Arsenat. Dagegen geben diese an Kaliumcyanid weder Schwefel noch Sauerstoff ab etwa unter Bildung von Rhodanid bzw. Cyanat.

Für die ersteren, welche den Schwefel wie die anorganischen Polysulfide, Thiosulfate und Thionate enthalten, möchte ich die Bindung dieses

<sup>14)</sup> C. 1908, I 299.

<sup>1)</sup> B. 40, 2818 [1907]; 41, 1650, 2052 [1908]; 42, 3623 [1909]; 45, 821 [1912]; 46, 1475 [1913]; 48, 59 [1915].