

227. Roland Scholl: Über die *peri*-Pyrrolino-anthrano-l-azyle, eine neue Art stickstoff-haltiger, freier organischer Radikale (5. Mitteilung über freie organische Radikale¹); bearbeitet mit Hans Semp und Edmund Stix.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 20. April 1927.)

I. Entstehung und Radikal-Natur.

Wenn man die gelbe alkoholische Lösung eines Aryl- α -anthrachinonyl-ketoxims (I) mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, dann entsteht die blaue Lösung einer sehr schwachen Säure, die beim Einleiten von Kohlenstoffdioxid als violettblauer Niederschlag ausfällt und leicht in tief violettblauen Nadeln rein erhalten werden kann.

Analysen-Befund und Molekulargewichts-Bestimmung, sowohl in geschmolzenem Campher (176°), als auch in gefrierendem Nitro-benzol (6°) weisen für die Verbindung aus *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketoxim²), C₂₃H₁₇O₃N, hin auf die Formel C₂₃H₁₇ON.

Durch überschüssiges Permanganat und verd. Schwefelsäure werden die Lösungen des Körpers sofort entfärbt. Wird die tief blauviolette nitro-benzolische Lösung durch Schütteln mit angesäuertem Permanganat auf Nitro-benzol-gelb titriert, so verbrauchen 323.26 g Sbst. 24 g oder 1 $\frac{1}{2}$ g-At. Sauerstoff. Dieser Befund würde bei Annahme der Formel C₂₃H₁₇ON (= 323.26) bedeuten, daß eine Verbindung mit gerader Valenzzahl eine ungerade Zahl Äquiv. Sauerstoff verbrauchte, und wäre mit dieser Formel nur vereinbar, wenn die Produkte der Titration durch Verknüpfung mehrerer Molekülreste entstanden oder von radikalischer Natur wären. Beides ist aber nicht der Fall. Die Titration verläuft vielmehr unter Bildung von nur monomeren, nicht-radikalischen Oxydationsprodukten, weit überwiegend *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-keton, daneben äußerst geringen Mengen zweier stickstoff-haltiger Körper, die durch Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolytisch unter Bildung des gleichen Ketons gespalten werden. Mit diesem Befunde ist die Formel C₂₃H₁₇ON schlechterdings nicht vereinbar. Zum gleichen Ergebnis führt die Titration mit Brom.

Wir haben es also zweifellos mit einer Verbindung mit anomaler Valenzzahl, d. h. mit einem freien Radikale, zu tun. Die Formel C₂₃H₁₇ON muß mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Elementaranalyse und die Entstehung der Verbindung in einem Reduktionsvorgange ersetzt werden durch C₂₃H₁₈ON.

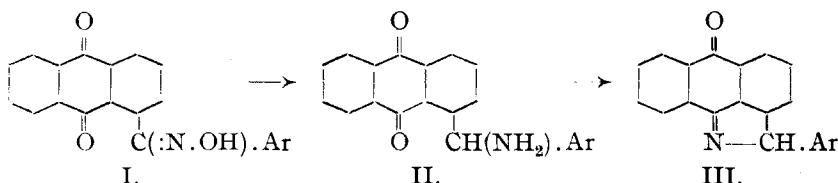
Die Verbindung zeigt in der Tat typische Eigenschaften eines, allerdings ungewöhnlich beständigen, Radikales. In krystallisierter Form auch an der Luft von großer Haltbarkeit, noch haltbarer als die sog. Aroyl-ox-anthronyle, in ihren tieffarbigen, vielfach durch wundervolle Fluorescenz ausgezeichneten Lösungen im Dunkeln auch unter Sauerstoff tagelang beständig, wird sie in diesen Lösungen am Lichte rasch, in grellem Sonnenlichte nach wenigen Minuten, verfärbt.

¹⁾ 4. Mitteilung: B. 56, 1633 [1923].

²⁾ Wir benutzten dieses Oxim zur eingehenden Untersuchung, weil *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-keton besonders leicht zugänglich ist.

II. Konstitutionsfragen.

a) Vorfragen. Zur Beantwortung der Frage nach der Konstitution des Radikals hat man von folgenden Tatsachen auszugehen: Unter den Darstellungsbedingungen des Radikals, durch Zinkstaub und alkoholisches wässriges Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird Anthrachinon nur langsam angegriffen, Benzophenon-oxim dagegen, wie wir festgestellt haben (s. Fußnote 26), verhältnismäßig leicht zu Benzhydrylamin reduziert. *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketoxim gibt unter diesen Bedingungen fast sofort die tiefblaue Radikal-Lösung. Danach kann man sich Rechenschaft geben vom Verlaufe der Reduktion in den zwei ersten Phasen. Das Ketoxim $C_{23}H_{17}O_3N$ (I) wird zunächst zum *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-carbinamin, $C_{23}H_{19}O_2N$ (II), reduziert, das nicht isolierbare Amin geht durch Verlust von Wasser über in Xylyl-1,9-pyrrolenino-antron³⁾, $C_{23}H_{17}ON$ (III)⁴⁾.



Aus diesem hier nicht isolierten Xylyl-pyrrolenino-antron entsteht dann durch Hinzutritt von 1 At. Wasserstoff das Radikal $C_{23}H_{18}ON$. Für die Aufnahme dieses Wasserstoffs kommt der Sauerstoff oder Stickstoff oder eines der *meso*-Kohlenstoffatome in Frage.

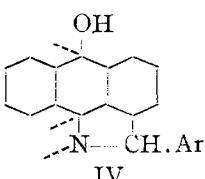
b) Das Radikal in festem Zustande. Dem Radikal im festen Zustand, d. h. den im festen Zustand durch Molekularvalenzen bzw. Gitterkräfte zusammengehaltenen Radikalmolekülen („Individualgruppen“ nach M. Bergmann⁵⁾) kann von den nach Vorstehendem möglichen Formeln nur die eines *Py*-1-Aryl-1,9-(*N*)-pyrrolino-anthrano \cdot azyls⁶⁾ (IV) mit zweiwertigem Amin-Stickstoff zukommen. Denn es hat ausgesprochen

³⁾ Nomenklatur siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. II, 3, 155—156 [1920].

⁴⁾ Der zweite Vorgang entspricht hinsichtlich seines raschen Verlaufes dem Übergang von *Bz*-1-Amino-1,2-benzanthrachinon in das sog. Indolo-antron (Scholl, B. 44, 2370 [1911]; Scholl, Tritsch, Monatsh. Chem. 32, 1000, 1011 [1911]) und von Di-amino-1,1'-bianthrachinonyl in Flavanthren (Scholl, B. 40, 1699 [1907]; Scholl, Dischendorfer, B. 51, 452 [1918]).

⁵⁾ B. 59, 2973 [1926].

⁶⁾ Um die eindeutige Bezeichnung solch komplizierter Verbindungen zu ermöglichen, nennen wir alle Radikale mit zweiwertigem Amin-Stickstoff Azyle, der Bezeichnung „Oxyle“ nachgebildet. Sie dürfte trotz der wenig folgerichtigen Nomenklatur in der Stickstoff-Chemie (Azine, Hydrazine, Azole, Azo-, Azoxy-Verbindungen) kaum zu Mißdeutungen Veranlassung geben. Wir bilden den Namen der um 1 Wasserstoffatom reicherer Verbindung, in unserem Falle „Aryl-pyrrolino-anthrano \cdot azyl“ (VIII), und hängen ihm „-azyl“ als Charakteristik an. Die Wielandschen Diarylstickstoffe könnte man danach auch bezeichnen als Diarylamin-azyle oder abgekürzt Diarylazyle.



phenolische Eigenschaften, wie *meso*-Amino-anthranol⁷⁾. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser amorph gemacht, geht es in kaltem, wäßrigem Ammoniak sofort in tiefblaue, fluoreszenzlose Lösung. Allerdings geht es auch schon beim Auswaschen mit Wasser durch das Filter; aber dieses tiefblaue, fluoreszenzlose Filtrat ist kolloidal, denn es zeigt das Tyndall-Phänomen. Die blaue ammoniakalische Lösung des Filterrückstandes zeigt dagegen das Tyndall-Phänomen nicht, sie ist optisch leer. Erst nach etwa 1 Stde. können bei ultramikroskopischer Betrachtung das Tyndall-Phänomen und die Brownsche Bewegung beobachtet werden, bei längerem Stehen in zunehmendem Maße. Ähnlich verhält sich der Niederschlag gegen verd. Natronlauge, nur tritt die Lösung etwas weniger rasch ein als mit Ammoniak. Versetzt man die blaue alkoholische, im ultravioletten Lichte (schwach) fluoreszierende Lösung des Radikals mit alkohol. Natriumäthylat, so verschwindet die Fluoreszenz, und die optische Analyse zeigt das Auftreten eines neuen, im Ultrarot verlaufenden Bandes (Fig. in späterer Abhandlung). Es handelt sich also zweifellos um die Entstehung von Salzen. Da die Lösung des Niederschlages in kaltem Ammoniak sofort erfolgt, andererseits z. B. Oxanthron durch kaltes wäßriges Alkali nicht enolisiert wird⁸⁾, muß in dem festen Radikale ein echtes Phenol vorliegen, die tautomeren Formeln V, VI und VII sind auszuscheiden.

Im Einklang mit dieser Formulierung des Radikals als Aryl-pyrrolino-anthrano-azyls (IV) stehen folgende Tatsachen:

1. Das Radikal verbraucht beim Titrieren mit angesäuertem Permanganat oder mit Brom 3 Hydroxyle bzw. 3 Atome Brom. Eines dient offenbar zur Absättigung des zweiwertigen Stickstoffs, die beiden anderen zur Absättigung der *meso*-Kohlenstoffatome. Bekanntlich verbrauchen Anthranol, auch das unserem Radikal näherstehende *meso*-Anilino-anthrano, und Anthrahydrochinon zur Absättigung der *meso*-Kohlenstoffatome beim Titrieren 2 Atome Halogen, während Oxanthron durch kaltes Brom nicht angegriffen wird⁹⁾.

2. Durch Stickoxyd werden die Lösungen des Radikals in kürzester Zeit entfärbt. Diese Wielandsche Reaktion ist kennzeichnend für Radikale mit zweiwertigem Stickstoff¹⁰⁾.

3. Die hohe Luft- bzw. Sauerstoff- und geringe Licht-Beständigkeit des Radikals. Die Beständigkeit des krystallisierten Radikals ist so groß, daß man glauben könnte, eine Verbindung bzw. Moleküle mit normaler Valenzzahl vor sich zu haben.

4. Das Radikal ist eine schwache Anhydrobase. Die rote, stark fluoreszierende Lösung in Xylol wird durch trocknen Chlorwasserstoff grünstichig blau, beim Erwärmen oder Versetzen mit Wasser sofort wieder rot und fluoreszierend.

c) Das Radikal in Lösung. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Äthyläther, Tetrachlor-methan, Dimethyl-anilin, Chinolin,

⁷⁾ K. H. Meyer, Sander, A. **396**, 145 [1913].

⁸⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 45 [1911].

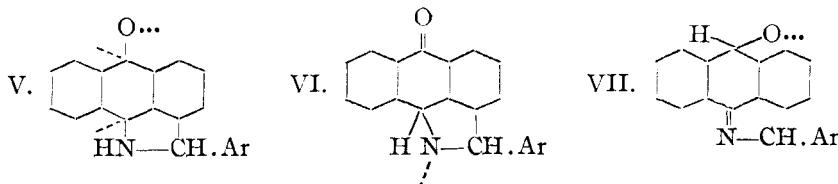
⁹⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 60, 64, 65 [1911]; K. H. Meyer, Sander, A. **396**, 141, 147 [1913].

¹⁰⁾ Ausnahmen siehe St. Goldschmidt, Renn, B. **55**, 628 [1922].

Pyridin, Nitro-benzol geben Lösungen von carminroter bis rot- oder blau-violetter Farbe mit mehr oder weniger starker, zum Teil leuchtender orange-farbener bis roter Fluorescenz. Beim Erwärmen der Lösungen nimmt die Fluorescenz stark zu, während gleichzeitig die Lösungsfarbe auffallend heller wird. Lösungsmittel mit Amino-gruppen, mit alkoholischem oder phenolischem Hydroxyl und mit Carboxyl (Anilin, Alkohol, Phenol, Eisessig) lösen mit blauvioletter bis blauer Farbe und zeigen bei gewöhnlicher Beleuchtung keine Fluorescenz. Näheres s. Tab. im Vers.-Teile. Im ultravioletten Lichte der Quarz-Quecksilber-Lampe oder des Eisenbogens zeigen auch die Lösungen in Alkohol und Eisessig orange-farbene bis rote Fluorescenz. Die rein blauen Lösungen in Eisessig und Phenol zeigen beim Erwärmen keine Aufhellung der Farbe. Beim Wiedererkalten stellen sich in allen Fällen Farbe und Fluorescenz in der ursprünglichen Beschaffenheit wieder ein.

Die roten fluoreszierenden Lösungen werden am Lichte rasch, im grellen Sonnenlicht in wenigen Minuten verfärbt. Etwas langsamer vollzieht sich die Verfärbung der blauen Lösungen. In allen Fällen verläuft die Reaktion unter Luft rascher als unter Stickstoff. Im Dunkeln sind die Lösungsfarben unter Stickstoff sehr beständig, auch unter Sauerstoff tritt erst nach Tagen Verfärbung ein.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung der Verschiedenheiten in der Farbe der Lösungen und in ihrer Beständigkeit gegen Licht ist, daß es sich um allelotrope Gemische mit verschiedener Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln im Sinne der Anthrahydrochinon-Oxanthron- oder Anthranol-Antron-Desmotropie handelt, um Gemische des Aryl-pyrroline-anthranoxy-azyls (IV) mit der *meso*-Amino-anthroxy-Form V und den Keton- bzw. Keton-imid-Formen VI und VII.



Die fluoreszierenden Lösungen würden hiernach vorwiegend die Amino-anthranoxy-Formen IV und V, die nicht fluoreszierenden die Keto- bzw. ketoiden Formen VI und VII enthalten.

Die folgenden Gründe schließen aber eine solche Annahme aus und sprechen dafür, daß sämtliche Lösungen nur die Form IV des festen Radikals enthalten.

i. Die unmittelbar nach dem Auflösen des Radikals in den verschiedenen Mitteln in der Kälte zu beobachtenden verschiedenen Lösungsfarben sind bei gleichbleibender Temperatur unveränderlich. Also müßten, falls es sich um die Einstellung von Gleichgewichten verschiedenfarbiger Desmotropen handelte, diese Gleichgewichte sich augenblicklich gebildet haben, die Isomerisations-Geschwindigkeiten unmeßbar groß sein. Das würde aber unseren Erfahrungen auf dem Gebiete der Anthranol-Antron-, Anilino-anthranoxy-, Anilino-antron- und Anthrahydrochinon-Oxanthron-Isomerie zuwiderlaufen, wonach sich die Gleichgewichte beim ersten und zweiten Paare in kalten

Lösungsmitteln ohne Katalysator langsam, beim dritten Paare sogar unendlich langsam einstellen¹¹⁾.

2. Die Form der Absorptionskurven für das Sichtbare ist für die roten, fluoreszierenden und die blauen, nicht fluoreszierenden Lösungen dieselbe. Die Kurven sind nur in der Koordinate der Schwingungszahlen verschoben (s. u.). Beim Vorliegen allelotroper Gemische mit verschiedener Gleichgewichtslage in den verschiedenen Lösungsmitteln müßten erhebliche Verschiedenheiten in den Absorptionskurven vorhanden sein¹²⁾.

3. Die rasche, in Bruchteilen einer Minute eintretende Entfärbung der Lösungen durch Stickoxyd macht das Vorliegen von Mischungen unter Beteiligung der Formen V und VII höchst unwahrscheinlich, die Geschwindigkeit der Nachbildung der Formen IV bzw. VI müßte denn wiederum unmeßbar groß sein.

4. Der momentane Verbrauch von 3 Hydroxylen aus angesäuertem Permanganat bis zur Entfärbung der blauvioletten, schwach fluoreszierenden Nitro-benzol-Lösungen schließt das Vorhandensein der Ketoformen VI und VII aus.

Das Radikal kann also auch in Lösungen nur als Aryl-pyrrolino-anthrano-azyl (IV) vorhanden sein.

III. Die Ursache der Verschiedenfarbigkeit der Lösungen in organischen Mitteln.

Mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit des Radikals in seinen Lösungen bleiben zur Erklärung der Verschiedenfarbigkeit dieser Lösungen nur noch zwei Annahmen zu erörtern:

a) Es handelt sich um kolloide Lösungen mit verschiedenen Dispersitätsgraden der gelösten Substanz. Diese Annahme trifft, wenn man absieht von den zweifellos kolloidalen wäßrigen Lösungen des Radikals (s. o.) höchstwahrscheinlich nicht zu. Sowohl die roten, schon im Tageslichte stark fluoreszierenden, als auch die blauen, erst im Lichte des Eisenbogens oder der Quarz-Quecksilber-Lampe fluoreszierenden Lösungen in organischen Mitteln erweisen sich im Ultramikroskop als optisch leer.

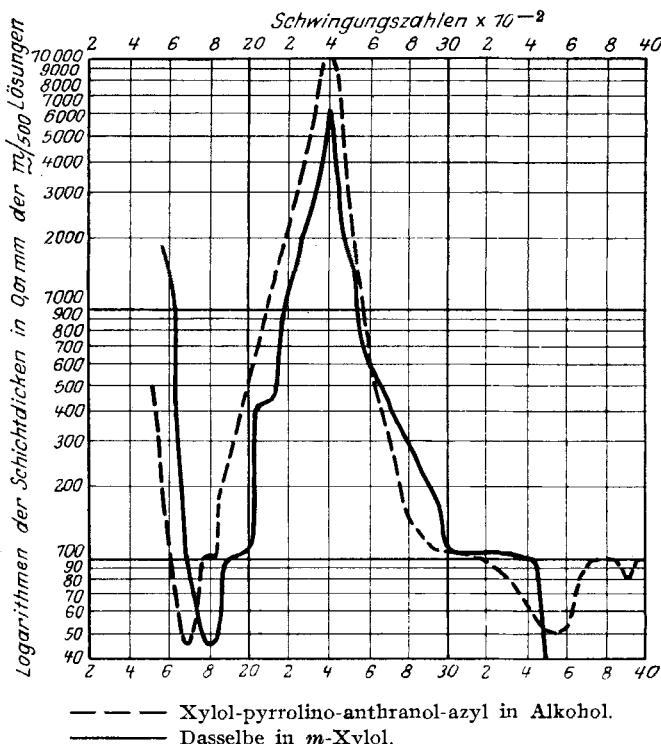
b) Es bleibt somit allein die Annahme übrig, daß die Ursache der Verschiedenheit der Lösungsfarben in der Bildung von Solvaten liegt. Nach Hantzsch sind die Absorptionsspektren einer Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln bei Ausschluß wesentlicher Änderungen der Konstitution nur dem Grade nach verschieden¹³⁾. In der Tat zeigen die Absorptionskurven der roten, fluoreszierenden und der blauen, nicht bzw. nur im ultravioletten Lichte fluoreszierenden Lösungen des Radikals, wie schon erwähnt, eine sehr weitgehende Übereinstimmung in der Form. Der Boden des Absorptionsbandes der roten, fluoreszierenden Lösung in *m*-Xylo ist gegen den der blauen, nicht fluoreszierenden Lösung in Alkohol nur in der Koordinate der Schwingungszahlen um 108 rez. Å.-E. nach kürzeren Wellen verschoben.

¹¹⁾ K. H. Meyer, A. 379, 37 [1911], 396, 136, 147 [1913].

¹²⁾ vergl. z. B. die Absorptionsspektren des Acetessigesters in verschiedenen Lösungsmitteln: Hantzsch, B. 43, 3049 [1910].

¹³⁾ z. B. B. 52, 526 [1919], 55, 974 [1922].

Es ist etwa derselbe Unterschied wie zwischen den Absorptionskurven im Sichtbaren bei den violetten und braunen Jodlösungen¹⁴⁾.



Im Ultraviolett ist ein Vergleich wegen der Eigenabsorption des Xylools nicht möglich.

Farben, Absorptions-Maxima und -Minima in rez. Å.-E. (Mittelwerte) von $m/500$ -Lösungen des *m*-Xylo-pyrrolino-anthranoil-azyls in verschiedenen Solvenzien enthält folgende Tabelle.

Lösungsmittel	Xylool	Nitro-benzol	Pyridin	Eisessig	Alkohol
Lösungsfarbe ...	carminrot	blauviolett	rotviolett	blau	blau
Absorpt.-Max... ,, -Min.	1786 2410	1709 2208	1695 2381	1681 2353	1678 2392

Daß die verschiedenen Lösungs- und Fluoreszenz-Farben des Radikals bei gleichbleibender Konzentration und Temperatur von Anfang an unveränderlich sind, mit anderen Worten, ebenso rasch erscheinen als man es in Lösung bringen kann, entspricht der Auffassung, daß sich die Dissoziations-Gleichgewichte bei Molekülverbindungen¹⁵⁾ und Solvaten¹⁶⁾ augenblicklich einstellen.

¹⁴⁾ Ley, v. Engelhardt, Ztschr. anorgan. Chem. **72**, 55 [1911].

¹⁵⁾ Dimroth, A. **438**, 68, 90 [1924].

¹⁶⁾ vergl. Scheibe, B. **58**, 596 [1925].

Bei den roten fluoreszierenden Lösungen nimmt, wie schon erwähnt, beim Erwärmen die Fluoreszenz stark zu, während gleichzeitig die Lösungsfarbe auffallend heller wird, der bei farbigen Lösungen meist zu beobachtenden Erscheinung gerade entgegengesetzt, aber wiederum in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Jodlösungen¹⁷⁾. Beim Erkalten stellen sich Fluoreszenz und Farbe in der ursprünglichen Stärke sofort wieder ein. Offenbar handelt es sich dabei um eine Verringerung der Solvatation mit steigender Temperatur, und zwar in um so stärkerem Maße, je geringer die Bindekraft der Lösungsmittel-Moleküle ist. Die Erscheinung ist in der Tat besonders deutlich zu beobachten an den Lösungen in Ligroin, Äther, Benzol, Xylol und Tetrachlormethan, das sind Solvenzien mit geringer Bindekraft. Die blaue Lösung in Alkohol ist im Tageslicht fluoreszenzlos und gewinnt beim Erwärmen nur eine ganz schwache Fluoreszenz. Die blauen Lösungen in Phenol und Eisessig bleiben beim Erwärmen unverändert. Alkohol, Phenol und Eisessig sind Lösungsmittel von großer Bindekraft bzw. großer Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen. Die roten, fluoreszierenden Lösungen des Radikals werden durch geringe Mengen dieser Solvenzien, z. B. 1 Tropfen auf 1—2 ccm, fluoreszenzlos blau. Die Löslichkeit des Radikals in den blau lösenden Mitteln ist durchwegs größer als in den rot lösenden Mitteln.

Die roten, fluoreszierenden Lösungen enthalten danach vorwiegend freie Radikalmoleküle, die blauen, nicht fluoreszierenden vorwiegend solvatisierte Radikalmoleküle. Die anderen Lösungen zeigen zwischen diesen Grenzfällen liegende Eigenschaften. Dem entspricht auch die größere Unbeständigkeit der roten, fluoreszierenden Lösungen gegen Stickoxyd und gegen Licht.

Das feste Radikal entspricht in Farbe und Fluoreszenzlosigkeit den blauen Solvaten. Das monomere, nicht solvatisierte (bzw. gasförmige) Radikal würde wahrscheinlich durch besonders leuchtende Fluoreszenz und rote Farbe ausgezeichnet sein.

Vorstehende Darlegungen stimmen in manchen Punkten überein mit den Anschauungen, die Walden¹⁸⁾ über die Ursache der Verschiedenheit der Farbintensitäten von Triaryl-methyl-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen entwickelt hat.

IV. Oxydation, Reduktion und Verhalten des Radikals gegen Brom.

a) Versetzt man die tiefblaue, alkoholisch-wäßrig-ammoniakalische Lösung des Radikals mit Ferricyankalium, so wird sie weinrot, und es fällt das Xylyl-pyrrolino-antron (III) als roter, mikrokristalliner Niederschlag. In organischen Lösungsmitteln geht dieses Produkt durch Autoreduktion schon bei Zimmer-Temperatur wieder in das Radikal über, desgl. mit heißer verd. Salzsäure oder Natronlauge, sofort mit kaltem Phenylhydrazin.

b) Ähnlich unbeständig ist das dem Radikal am nächsten stehende Reduktionsprodukt. Wird das Radikal in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Ammoniak unter Stickstoff auf dem Wasserbade behandelt, so wird die blaue Lösung entfärbt, beim Filtrieren unter Luft-Zutritt aber

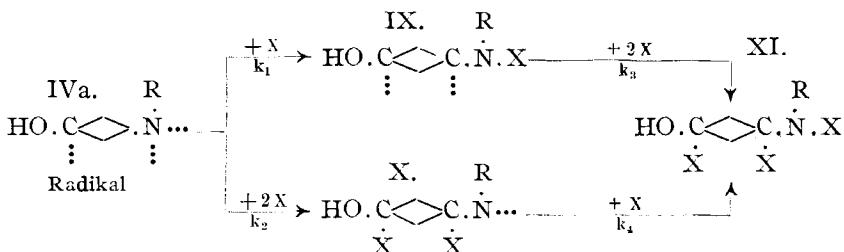
¹⁷⁾ Waentig, Ztschr. physikal. Chem. **68**, 513 [1910].

¹⁸⁾ Chemie der freien Radikale, S. 201 [1924].

sofort wieder blau. Die entfärbte Lösung enthält zweifellos das von uns nicht isolierte Amino-phenol, Xylo1-pyrrolino-anthrano1 (VIII).

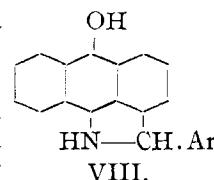
Vor 15 Jahren hat der eine von uns in einer Arbeit über das Auftreten chinoider Eigenschaften bei Anthrachinon-Derivaten in den sog. Indolo- (besser „Indolenino“-)anthronen¹⁹⁾ Verbindungen beschrieben, die sich von allen bisher bekannten Anthrachinon-Derivaten dadurch unterscheiden, daß sie wie Benzochinon durch Phenyl-hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Stickstoff-Entwicklung reduziert werden. Sie gehen dabei in grüne, nicht-kryallisierbare Verbindungen, sog. Dihydro-indolo-anthrone, mit amino-phenolischen Eigenschaften über, deren Lösungen braune bis braunrote Farbe und grüne Fluorescenz aufweisen, und aus denen, namentlich in alkalischer Lösung, die Indolo-anthrone durch Luft-Sauerstoff zurückgebildet werden. Das einzigartige chinoide Verhalten der Indolo-anthrone erinnert an das des eben angeführten, so außerordentlich leicht reduzierbaren Xylyl-pyrroleno-anthrone (III). Beide Körper haben analoge Struktur. Die grüne Farbe der Dihydro-indolo-anthrone und die Fluorescenz ihrer Lösungen legen die Vermutung nahe, daß auch diese Produkte ganz oder zum Teil aus freien Azyl-Radikalien bestehen.

c) Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften des Radikals ist der Verbrauch von 3 Hydroxylen bzw. Brom-Atomen bei der Titration auf Farblosigkeit mit Übermangansäure bzw. Brom. Die Aufnahme der 3 Äquivalente kann über zwei parallele Zwischenstufen IX und X:



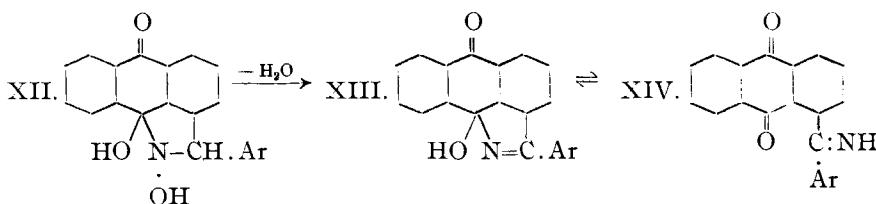
erfolgen, die für einen normalen Verlauf der Titration soviel langsamer entstehen müssen, als sie in das Endprodukt XI übergehen, daß bis unmittelbar vor dem Verbrauch von 3 X noch Radikal vorhanden und die Radikalfarbe der Lösung deutlich sichtbar bleibt. Im entgegengesetzten Falle muß die Radikalfarbe vor Zusatz von 3 X verschwinden, und es müssen die Farben der Zwischenprodukte mehr oder weniger rein zutage treten, im äußersten Falle — Reaktionskonstanten k_3 und k_4 sehr klein gegenüber k_1 und k_2 — schon mit dem Verbrauch von 1 bzw. 2 X. Das ist z. B. der Fall bei alkalischem Ferricyankalium, wo nach Verbrauch von 1 Hydroxyl Zwischenstufe IX oder ein Isomeres mit beiden Hydroxylen am Kohlenstoffatom 10 und weiter durch Wasser-Abspaltung das Chinon-imid III (weinrot) entsteht; ferner bei Chromsäure in Eisessig, wo nach Verbrauch von 2 Äqu. Sauerstoff die

¹⁹⁾ B. 44, 2370 [1911]; Scholl, Tritsch, Monatsh. Chem. 32, 1000, 1011 [1911]; Meyer-Jacobson, Organ. Chem., II, 3, 343 [1920].



radikalische Zwischenstufe X oder ein hydrazinisches Dimeres davon, oder schließlich durch Anlagerung des Sauerstoffs an den Stickstoff ein Radikal mit vierwertigem Stickstoff, vergleichbar den Wielandschen Diarylstickstoff-oxyden, entsteht. Die letzte Annahme verträgt sich indessen nicht mit der Tatsache, daß die stickstoff-freien sog. Aroyl-oxanthronyle gegen Chromsäure das gleiche Verhalten zeigen.

Der Versuch, das Produkt der Permanganat-Titration XI ($X = OH$) zu fassen (auf das Produkt der Brom-Titration haben wir nicht gefahndet), war erfolglos, wir erhielten fast ausschließlich Xylyl- α -anthrachinonyl-keton, $C_6H_4[CO]_2C_6H_3(\alpha).CO.C_6H_3(CH_3)_2$, daneben in sehr geringen Mengen zwei Vorstufen des Ketons von der Zusammensetzung $C_{23}H_{17}O_2N$, die durch Säuren schon in der Kälte — die eine rasch, die andere langsam — zu Ammoniak und Keton hydrolysiert werden, andererseits aus letzterem mit Chlorzink-Ammoniak bei 120° erhalten werden können. Beide Substanzen werden durch Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte zum blauen Radikal bzw. dessen Hydroverbindung, dem Amino-phenol VIII, reduziert. Auf die nähere Untersuchung der beiden Stoffe mußte wegen zu geringer Ausbeuten verzichtet werden. Es darf aber aus den analytischen Daten und dem Verhalten geschlossen werden, daß es sich um die zwei Verbindungen XIII, *Py*-Xylyl-1.9-pyrrolenino-9-oxanthron-(10) (schwach gelb, in Eisessig relativ beständig) und XIV, Xylyl- α -anthrachinonyl-ketonimid (farblos, in Eisessig rasch in das Keton übergehend) handelt, die durch das hypothetische Zwischenprodukt XII mit dem Titrationsprodukt XI verbunden sind:



V. Charakteristik der Aryl-pyrrolino-anthranoil-azyle.

Die Aryl-pyrrolino-anthranoil-azyle²⁰⁾ sind stickstoff-haltige, freie organische Radikale, die durch das Fehlen jeglicher Neigung zur Dimerisation und ungewöhnliche Beständigkeit gegen Luft, Säuren und Alkalien²¹⁾ an gewöhnliche Farbstoffmoleküle mit normaler Valenzzahl erinnern. So groß ihre Luft-Beständigkeit, so gering ist ihre Licht-Beständigkeit. Ihre Lösungen werden durch direktes Sonnenlicht in kürzester Zeit verfärbt, durch Stickoxyd wie die Wielandschen Diarylstickstoffe entfärbt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bilden tiefviolettblaue Krystalle und lösen sich in nicht oder schlecht solvatisierenden organischen Mitteln (Ligroin, Benzol) rot mit lebhafter Fluorescenz, in gut solvatisierenden Mitteln (Phenol, Eisessig, Alkohol) blau ohne bzw. mit nur im ultravioletten Lichte beobacht-

²⁰⁾ Bisher sind dargestellt: *Py*-Phenyl-, -*p*-Chlorphenyl-, -*p*-Tolyl-, -*m*-Xylyl-, -Anisyl-1.9-pyrrolino-anthranoil-azyl, sowie *Py*-Phenyl- und -*m*-Xylyl-1.9-pyrrolino-2-methyl-anthranoil-azyl.

²¹⁾ Sie bilden mit Säuren und Alkalien Salze von radikalischer Natur, worüber Näheres in einer späteren Mitteilung.

barer Fluorescenz. In diesen Lösungen erzeugen sie ein Spektrum mit scharf abgegrenztem Streifen im Sichtbaren bei starker Verdünnung.

Sie sind Abkömmlinge des in reinem Zustande unbekannten *meso*-Amino-anthranois, in denen der Stickstoff zweiseitig ist und einem in *peri*-Stellung angegliederten Pyrrolin-Ring angehört (IV), der wahrscheinlich die Ursache ihrer großen Beständigkeit ist. Die durch Zuführung von 1 Wasserstoffatom entstehende nächste Reduktionsstufe (VIII) wird durch Luft, die durch Wegnahme von 1 Wasserstoffatom entstehende nächste Oxydationsstufe (III) durch Autoreduktion leicht in das Radikal zurückverwandelt. Hinsichtlich Beständigkeit steht ihnen am nächsten das Diphenyltrinitrophenyl-hydrazyl von St. Goldschmidt und Renn²²⁾.

Ihre bemerkenswertste Eigenschaft, durch die sie sich wie die ihnen in vielen Eigenschaften nahe verwandten sog. Aroyl-oxanthronyle von allen anderen bekannten freien Radikalen unterscheiden, ist, daß sie, auf Farblosigkeit titriert, von Übermangansäure und Brom 3 OH bzw. 3 Br verbrauchen, davon eines für die Absättigung des Radikal-Stickstoffs, die zwei anderen für die Absättigung der *meso*-Kohlenstoffatome, wie Anthranol und Anthrahydrochinon. Mit Übermangansäure gehen sie dabei über mehrere Zwischenprodukte über in Aryl- α -anthrachinonyl-ketone. Bei der Titration mit Chromsäure werden von 1 Radikalmoleköl nur 2 Äqu. Sauerstoff verbraucht.

Wie aus vorstehender Charakteristik ersichtlich, zeigen die Aryl-pyrrolino-anthranoil-azyle — abgesehen von ihren phenolischen Eigenschaften und ihrer Stickoxyd-Empfindlichkeit — in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit den sog. Aroyl-oxanthronylen, die sie übrigens an Beständigkeit noch übertreffen. Aus gleichem Verhalten muß auf gleiche Ursachen geschlossen werden. Das ist uns Veranlassung gewesen, die Auffassung von der Konstitution der Oxanthronyle einer Nachprüfung zu unterziehen, über deren Ergebnis demnächst berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

m-Xylyl-*syn*- α -anthrachinonyl-ketoxim.

Die Oximierung des *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketons²³⁾ wurde in alkoholisch-alkalischer, soda-alkalischer und essigsaurer Lösung ausgeführt; auch wurde das mit alkalischem Hydrosulfit zur Hydrochinon-Stufe reduzierte Xylyl-anthrachinonyl-keton alkalisch oximierte, dann durch Luft-Sauerstoff wie im ersten Falle die Anthrachinon-Stufe wieder hergestellt. In allen Fällen entsteht dasselbe Ketoxim, in größter Menge bei alkalischer Oximierung, auch hier jedoch wegen eines schwer entfernbaren Gesellschafters nur in einer Reinausbeute von 25% d. Th. Am besten arbeitet man in soda-alkalischer Lösung.

Man kocht 4 g Keton in 600 ccm Alkohol mit 1.5 g salzaurem Hydroxylamin und 2 g calcin. Soda 6 Stdn. unter Rückfluß, destilliert die Hauptmenge des Alkohols ab, versetzt mit Wasser, übersäuert kalt mit Salzsäure, filtriert, wäscht mit verd. Salzsäure, zieht das Oxim unter Durchleiten von Luft mit heißer verd. Natronlauge aus und fällt es aus dem alkalischen Filtrat mit Salzsäure. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Benzol ist es in der Regel rein. Schwach gelbe Balken, die von 195° ab gelb werden und nach vorherigem Sintern bei 212—213° schmelzen. Ausbeute 30% der Theorie.

²²⁾ B. 55, 628 [1922].

²³⁾ B. 56, 1634 [1923].

4.461 mg Sbst.: 12.746 mg CO₂, 1.809 mg H₂O. — 5.073 mg Sbst.: 0.1862 ccm N (21°, 745 mm).

C₂₃H₁₇O₃N (355.27). Ber. C 77.72, H 4.82, N 3.94. Gef. C 77.95, H 4.54, N 4.18.

Das Oxim ist gegen Salzsäure äußerst widerstandsfähig. Erst bei mehrtagigem Kochen mit dieser spaltet es nachweisbare Mengen Hydroxylamin ab. Versuche, es nach Schotten-Baumann oder bei Gegenwart von Pyridin zu benzoxylieren, waren erfolglos.

Beckmannsche Umlagerung zum Anthrachinon-1-carbonsäure-m-xylidid.

0.2 g Oxim wurden, in wenig Alkohol gelöst, mit konz. Salzsäure 2 Stdn. im Bombenrohr auf 150° erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein Gemisch von gelben Krystallen (unverändertes Oxim) mit fast farblosen Balken ab. Die Balken konnten durch Auslesen mit der Lupe, Entfernen anhaftender Verunreinigungen durch kurzes Erwärmen mit Eisessig und Abwaschen mit Äther leicht in reinem Zustand erhalten werden. Ausbeute sehr gering. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 297°, der Misch-Schmelzpunkt mit dem unten beschriebenen, aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und m-Xylidin erhaltenen Anthrachinon-1-carbonsäure-xylidid gleichfalls bei 297°. Es ließ sich durch alkalisches Hydrosulfit wie das synthetisierte Produkt schon bei gewöhnlicher Temperatur rot verküpen und wurde durch 3/4-stdg. Kochen mit einer Mischung von Eisessig mit konz. Schwefelsäure (1 : 2) zu Anthrachinon-1-carbonsäure verseift.

Aus diesem Verlaufe der Beckmannschen Umlagerung ergibt sich nach Meisenheimer²⁴⁾, daß das Oxim-Hydroxyl die *syn*-Stellung zum Anthrachinon-Rest (= Ach) einnimmt:



Ein stereomeres Oxim haben wir nicht auffinden können. Das Anthrachinon-Carbonyl übt anscheinend auf das Oxim-Hydroxyl eine Anziehung aus wie das Carbonyl in den γ-Ketoxim-carbonsäuren, z. B. dem von Meisenheimer untersuchten Oxim der 2.4-Dimethyl-benzophenon-2'-carbonsäure (a. a. O.).

Anthrachinon-1-carbonsäure-m-xylidid aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und m-Xylidin.

Durch 1 1/2-stdg. Kochen von 5 g Säurechlorid mit 6 g m-Xylidin im 100 ccm Benzol. Das nach dem Erkalten Ausgeschiedene wurde mit Alkohol, Äther und Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Fast farblose, feine Balken. Schmp. 297°.

0.2003 g Sbst.: 0.5709 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.2240 g Sbst.: 7.80 ccm N (14°, 759 mm).

C₂₃H₁₇O₃N (355.27). Ber. C 77.72, H 4.82, N 3.94. Gef. C 77.76, H 5.14, N 4.14.

Py-1-m-Xylyl-1.9-(N)-pyrrolino-anthranoil-(10)-azy1 (IV).

Man löst 0.2 g ganz reines m-Xylyl-1-anthrachinonyl-ketoxim²⁵⁾ in 15 ccm siedendem Alkohol und fügt zur erkalteten Lösung 8 ccm 15-proz.

²⁴⁾ z. B. B. 57, 291 [1924].

²⁵⁾ Aus unreinem Oxim erhält man kein krystallisierbares Radikal.

Ammoniak und 0.4 g Zinkstaub²⁶⁾. Die Lösung über dem Zinkstaub wird sofort tiefblau. Man läßt unter zeitweisem Schütteln im verschlossenen, luftgefüllten Gefäß 1 Stde. im Dunkeln stehen, filtriert, versetzt das Filtrat mit 3 Raumteilen Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Nach wenigen Minuten fällt aus der noch deutlich ammoniakalischen Lösung ein tiefblauer Niederschlag des Radikals, der auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und auf porösem Ton kurz getrocknet wird. Man löst in dämmerigem Lichte rasch in 25 ccm heißem Alkohol, filtriert und versetzt das heiße Filtrat mit 20 g Wasser. Nach wenigen Minuten krystallisiert das Radikal in schön ausgebildeten, feinen, zum Teil wimper-artig gebogenen, tief violettblauen Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz. Ausbeute: 0.15 g = 82% d. Th. Das Radikal ist so gut wie rein. Bei erneutem Umkrystallisieren beträgt der Verlust jeweils 10—15%. Die Verbindung sintert bei 230° und scheint sich über 290° zu zersetzen.

2.945 mg Sbst.: 9.233 mg CO₂, 1.486 mg H₂O. — 4.220 mg Sbst.: 13.234 mg CO₂, 2.070 mg H₂O. — 4.126 mg Sbst.: 0.1578 ccm N (16°, 756 mm).

C₂₃H₁₈ON (324.27). Ber. C 85.15, H 5.59, N 4.32.
Gef., 85.53, 85.56, „, 5.65, 5.49, „, 4.49.

Statt mit Zinkstaub und Ammoniak, kann man das Ketoxim auch mit alkalischem Hydrosulfit zum Radikal reduzieren. Hierzu löst man 0.2 g Xylyl-anthrachinonylketoxim in 15 ccm Alkohol und erhitzt mit 5 ccm einer etwa 30-proz. Natronlauge, 0.5 g Natriumhydrosulfit und der zur homogenen Lösung erforderlichen Menge Wasser 20 Min. zum Sieden. Es wird filtriert, die grünblaue, ein gelbes Nebenprodukt enthaltende Lösung mit Wasser versetzt, Kohlendioxyd eingeleitet und das gefällte Radikal wie oben aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist aber auf diesem Wege schwer, ein reines, schön krystallisierendes Produkt zu erhalten.

Molekulargewicht bei 176° in Campher nach Rast²⁷⁾.

Wegen der Undurchsichtigkeit der dunklen Lösungen des Radikals war mit den üblichen Konzentrationen in Campher das Verschwinden der letzten Krystall-Skelette nicht zu beobachten. Indem wir das Licht einer elektrischen Birne durch einen Spalt auf das Schmelzpunkts-Röhrchen warfen und an Stelle des gewöhnlichen Thermometers (Rast) ein Beckmannsches benutzten, konnte bei Konzentrationen gearbeitet werden, die etwa Δ = 2° bewirkten. Die Ablesungen gaben dabei übereinstimmende Werte.

0.0150 g Sbst. in 1.03 g Campher (k = 400): Δ = 1.85°.

C₂₃H₁₈ON. Ber. M.-G. 324. Gef. M.-G. 315.

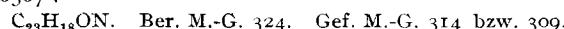
²⁶⁾ Zum Vergleich haben wir die Reduktion von Benzophenon-oxim mit Zinkstaub und Ammoniak untersucht. Wir versetzten 1.5 g Benzophenon-oxim in 50 ccm Alkohol mit etwas konz. Ammoniak und 3 g Zinkstaub, ließen 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen, filtrierten und ätherisierten das Filtrat nach Zusatz von konz. Ätzkali aus. Aus der mit Wasser gewaschenen und getrockneten, ätherischen Flüssigkeit fielen beim Einleiten von Chlorwasserstoff 0.3 g salzaures Benzhydrylamin aus, d. s. 18% d. Th. Erhitzt man 1.5 g Benzophenon-oxim mit 150 ccm konz. Ammoniak und 2 g Zinkstaub 3/4 Std. zum Sieden und verarbeitet in gleicher Weise wie oben, dann erhält man 1.3 g salzaures Benzhydrylamin oder 78% d. Th. Bei längerem Erhitzen würde die Ausbeute zweifellos quantitativ.

²⁷⁾ B. 55, 1051 [1922].

Molekulargewicht bei 6° in Nitro-benzol.

Nitro-benzol löst beim Schmelzpunkt erhebliche Mengen Kohlendioxyd, so daß der Schmelzpunkt reinsten Nitro-benzols in einem stark benutzten Laboratoriumsraume in 40 Min. leicht um 0.008° sinken kann, was in unserem Fall 25—30% der durch die gelöste Substanz bewirkten Gefrierpunkts-Erniedrigung entsprochen hätte. Es wurden daher ähnliche Vorsichtsmaßregeln getroffen, wie seinerzeit bei der Bestimmung des Molekulargewichts des 1-p-Chlorbenzoyl-oxanthronyls²⁸⁾. Die Ablesungsfehler betragen dann nicht mehr als 0.001—0.002°. Die feingepulverte Substanz wurde sofort nach Bestimmung des Erstarrungspunktes des reinen Nitro-benzols eingetragen und bei 30° innerhalb weniger Minuten gelöst.

0.0146 g bzw. 0.0240 g Sbst. in 14.937 g bzw. 17.898 g Nitro-benzol ($k = 70.7$):
 $\Delta = 0.0225^\circ$ bzw. 0.0307°.



Das Radikal löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Ligroin, Chloroform und Tetrachlor-methan, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht und zeigt rein eine große Krystallisationsfähigkeit. Über Farbe und Fluorescenz dieser Lösungen s. die Tabelle.

Lösungsmittel mit Siedepunkten	Lösungsfarbe		Fluorescenz im Tageslicht
	kalt	beim Siedepunkt	
Ligroin	carminrot	carminrot	orangegelb
Äther 34°	"	"	leuchtend orange
Xylol 139°	"	"	"
Benzol 80°	violett	rotviolett	"
Perchlor-methan 76° ..	"	"	"
Aceton 56°	"	"	leuchtend rot
Schwefelkohlenstoff 47°	"	"	"
Chloroform 61°	"	"	rot
Essigsäure-anhydrid 137°	blauviolett	violett	"
Dimethyl-anilin 192° ..	rotviolett	rot	rot (sehr schwach)
Chinolin 239°	weinrot	"	"
Pyridin 115°	blauviolett	violett	rot (schwach)
Nitro-benzol 209°	"	weinrot	"
Anilin 184°	violettstichig-blau	violett	fast keine
Alkohol 78°	blau	blau (Spur violett)	beim Erwärmen sehr geringe
Phenol 183°	"	blau	keine
Eisessig 118°	"	"	"

Das Radikal hat Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen in wäßrigen Flüssigkeiten. Mit Phenyl-hydrazin entbindet es auch bei 100° keinen Stickstoff. Mit Benzochinon gibt es im Gegensatz zu den Aroyl-oxanthronylen²⁹⁾ k in farbloses Additionsprodukt.

Einwirkung von Stickoxyd.

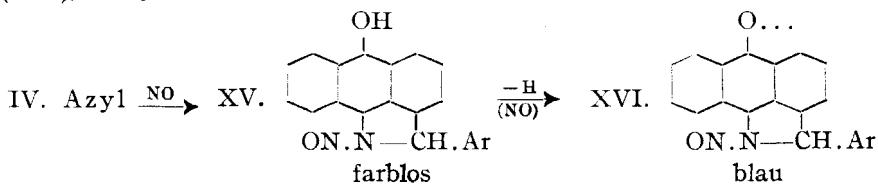
Das Azyl reagiert leicht mit Stickoxyd, im Gegensatz zu den gegen Stickoxyd unempfindlichen, sogen. Aroyl-oxanthronylen³⁰⁾. Die durch Aus-

²⁸⁾ B. 56, 931 [1923]. ²⁹⁾ Scholl, B. 56, 927, 935 [1923].

³⁰⁾ Scholl, B. 56, 935 [1923].

kochen von Luft befreiten Radikal-Lösungen wurden durch reines Kohlendioxyd in die vorher mit Stickoxyd gefüllten Reaktionsgefäße hineingedrückt. Die roten, fluoreszierenden Lösungen werden schon bei Zimmer-Temperatur (Glühlampen-Licht) rasch — z. B. 50 ccm der verdünnten xylolischen Lösung durch einen Stickoxyd-Strom von 1—2 Blasen in der Sekunde nach etwa 1 Min. —, die blauen, nicht-fluoreszierenden, mit vorwiegend solvatisierten Molekülen etwa in der doppelten Zeit entfärbt.

Bei weiterem Einleiten von Stickoxyd in die entfärbten alkoholischen Lösungen, bisweilen auch schon vor Eintritt völliger Entfärbung, werden diese nach einigen Minuten wieder intensiv blau. Daß diese merkwürdige Erscheinung etwa durch die Addition von 2 NO an die *meso*-Kohlenstoffe und Bildung echter Nitroso-Verbindungen bedingt sei, ähnlich der Addition von 2 NO an die Enolformen des Acetessigesters, wobei als Endprodukt (wohl erst durch Umlagerung) Isonitramin-acetessigester entsteht³¹⁾, ist sehr unwahrscheinlich, da Anthrahydrochinon-dimethyläther, wie wir festgestellt haben, kein Stickoxyd addiert. Eine einleuchtende Annahme scheint uns dagegen zu sein, daß das aus dem Azyl primär entstehende farblose Nitrosamin (XV) ähnlich unbeständig ist wie das Aryl-pyrrolino-anthranoI (VIII), als dessen Nitrosamin es erscheint. Wie Aryl-pyrrolino-anthranoI durch Luft-Sauerstoff sofort zum Azyl-Radikal dehydriert wird, so wird wahrscheinlich das Nitrosamin durch Stickoxyd zu einem Radikal mit einwertigem Sauerstoff, Aryl-nitroso-pyrrolino-anthroxyI (XVI), dehydriert:



Wir sind dabei, diese Annahme zu prüfen.

Verhalten des Radikals gegen Oxydationsmittel und Brom.

1. Luft-Sauerstoff beschleunigt die Verfärbung der unter Stickstoff im Dunkeln sehr beständigen Radikal-Lösungen nach gelbbraun (in Alkohol). Selbst verdünnte Lösungen verfärbten sich aber im Dunkeln erst im Verlaufe von Tagen. Die Verfärbung vollzieht sich noch langsamer als bei den sogen. Aroyl-oxanthronylen³²⁾. Auch Natronlauge oder Natriumäthylat beschleunigen die Verfärbung der alkoholischen Lösungen, indem sie wahrscheinlich disproportionierend wirken (s. unten bei Ferricyankalium).

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die wäßrige Suspension nicht merklich verändert, die violette pyridinische Lösung langsam entfärbt.

Durch konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) wird auch das krystallinische Radikal in wenigen Minuten gelbbraun und geht dann langsam in Lösung, die violette nitro-benzolische Lösung wird über grün (Nitratbildung) in wenig Sekunden entfärbt.

2. Bei tropfenweisem Zusatz von Ferricyankalium zu einer verdünnten alkalisich-alkoholischen Lösung des Radikals tritt nach Verbrauch von etwas

³¹⁾ Traube, A. 300, 89 [1898].

³²⁾ Scholl, B. 56, 922 [1923].

mehr als 1 Äquiv. Sauerstoff Umschlag der blauen Farbe in weinrot ein. Das Blau stellt sich aber alsbald wieder her. Diese rückläufige Erscheinung ist nur dann nicht zu beobachten, wenn so viel Ferricyankalium zugesetzt war, als dem Verbrauch von nahezu 3 (beobachtet 2.7) Äquiv. Sauerstoff entspricht. Offenbar entsteht zunächst durch Wegnahme von 1 Atom Wasserstoff das in Lösung unbeständige, in Konstitution und Farbe an das Anthrachinon-anil³³⁾ erinnernde Xylyl-pyrroleno-antron (s. unten), aus diesem aber, soweit es durch das alkalische Ferricyankalium nicht zerstört wird, durch die alkoholische Natronlauge wieder das Radikal. Die vorhin unter 1. angeführte Beschleunigung der Entfärbung der alkoholischen Radikal-Lösung durch Natronlauge (an der Luft) ist daher, wie dort angenommen, nicht als Beschleunigung der Oxydation, sondern als Disproportionierung aufzufassen.

Py-m-Xylyl-1,9-pyrroleno-antron (III).

Man trägt eine Lösung von 0.5 g reinem Azyl in 60 ccm Alkohol und 60 ccm 10-proz. wäßrigem Ammoniak ein in die konz. Lösung von 0.8 g (ber. 0.51 g) Ferricyankalium in 50-(Vol.-)proz. Alkohol. Das Xylyl-pyrroleno-antron fällt sofort als rötlicher, mikrokristalliner Niederschlag. Gründlich mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure und wieder mit Wasser ausgewaschen ist es asche-frei und analysenrein.

0.1144 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₂₃H₁₇ON (323.26). Ber. C 85.40, H 5.30. Gef. C 84.90, H 5.39.

Es löst sich in organischen Mitteln rot ohne Fluorescenz, lässt sich aber nicht umkristallisieren, da es in diesen Lösungen, z. B. Alkohol, Ligroin, Xylol, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen durch Autoreduktion wieder in das Radikal übergeht, desgl. mit heißer verd. Salzsäure oder heißer verd. Natronlauge. Mit kaltem Phenyl-hydrazin übergossen, gibt es sofort unter schwacher Stickstoff-Entwicklung wieder die blaue Lösung des Radikals.

3. Titration mit Chromsäure in Eisessig³⁴⁾.

Chromsäure bringt die Lösungsfarbe des Radikals in Eisessig augenblicklich zum Verschwinden. Für die Titration war der Eisessig durch 4-stdg. Kochen mit Chromsäure und 2-maliges Destillieren gereinigt. Man titriert die blaue Lösung nach Zusatz von etwas 20-proz. Schwefelsäure mit Bichromat in Eisessig auf schwach grün.

0.0169 g Sbst. in 50 ccm Eisessig verbrauchten 10.34 ccm *n*/₁₀₀-Chromsäure, entspr. 0.000827 g oder (auf 1 Mol. C₂₃H₁₇ON = 324.27) 1.98 Äquiv. Sauerstoff. — 0.0371 g Sbst. in 100 ccm Eisessig: 22.58 ccm *n*/₁₀₀-Chromsäure, entspr. 0.0018063 g oder 1.97 Äquiv. Sauerstoff.

4. Titration mit Brom.

Brom wirkt augenblicklich auf die Radikal-Lösungen ein, unter Bildung von Bromwasserstoff, der mit überschüssigem Radikal ein grünes Salz gibt, das in gewissen Lösungsmitteln bzw. bei erhöhter Temperatur dissoziert. Aus dem Grunde sind die Erscheinungen bei der Titration abhängig vom Lösungsmittel und von der Reaktions-Temperatur. Alkoholische und ätherische Lösungen werden leicht entfärbt, pyridinische nur in der Hitze.

³³⁾ K. H. Meyer, Sander, A. 396, 136 [1913].

³⁴⁾ Die Oxydation in Nitro-benzol verläuft für die Titration zu langsam.

Die Lösung in Xylool und Nitro-benzol wird über blau grün, beim Erwärmen rot, beim Erkalten wieder grün. In der Tetrachlor-methan-Lösung erzeugt Brom einen hellblauen Niederschlag, der sich bei längerem Kochen schmutzig-bräun löst.

Die Titration wurde in pyridinischer Lösung ausgeführt, weil das Radikal in Alkohol und Äther zu wenig löslich ist. Die Titration muß in der Wärme vorgenommen werden, weil in der Kälte kein scharfer Farbenumschlag eintritt. Wir erhitzten die ungefähr 0.08-proz. pyridinische Lösung des Radikals zum Sieden und titrierten ohne weitere Wärme-Zufuhr mit der stets frisch bereiteten³⁵⁾, etwa 0.2-proz. pyridinischen Brom-Lösung. Nach dem Verbrauch von 2 Atomen Brom ist die Lösung noch tief dunkel mit starker Fluorescenz. Bei etwa $2\frac{1}{2}$ Atomen Brom fängt sie an, sich aufzuhellen. Man titriert, bis die Farbe über rotbraun in rein gelb übergegangen ist.

0.0184 g Sbst. in 20 ccm Pyridin verbrauchten 0.013703 g Brom in 8.28 g Pyridin, d. i. auf 1 Mol C₂₃H₁₈ON 3.02 g-At. Brom. — 0.0186 g Sbst. in 20 ccm verbrauchten 0.013902 g Brom in 8.40 g Pyridin, d. i. auf 1 Mol C₂₃H₁₈ON 3.03 g-At. Brom.

5. Titration mit Übermangansäure.

Durch Permanganat und verd. Schwefelsäure werden die Lösungen des Radikals in Eisessig und Nitro-benzol augenblicklich entfärbt.

a) In Nitro-benzol. Die Versuche wurden bei Gegenwart von 20-proz. Schwefelsäure wie seinerzeit bei den Aroyl-oxanthronylen³⁶⁾ ausgeführt. Die violetten Lösungen wurden auf Nitro-benzol-gelb titriert.

0.0149 g Sbst. in 25 g Nitro-benzol verbrauchten 14.13 ccm n/100-Kaliumpermanganat, entspr. 0.00113 g oder auf 1 Mol. C₂₃H₁₈ON (324.27) 3.08 Äquiv. Sauerstoff. — 0.0086 g Sbst. in 7.79 ccm n/100-Kaliumpermanganat, entspr. 0.0006232 g oder 2.94 Äquiv. Sauerstoff.

b) In Eisessig. Der Eisessig war durch mehrstündiges Kochen mit Kaliumpermanganat und folgende 2-malige fraktionierte Destillation gereinigt. Man löst die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur, gibt auf etwa 50 ccm Lösung 5 ccm 20-proz. Schwefelsäure zu und titriert die blaue Lösung mit n/100-Kaliunpermanganat auf die Endfarbe schwach grün. Der Umschlag ist nicht so leicht festzustellen wie in Nitro-benzol, doch ist die Lösung nach Verbrauch von 2.5 Äquiv. Hydroxyl noch tief blau, so daß sich ein Fehler nur auf die letzten Zehntel erstrecken kann.

0.0267 g Sbst. in 60 ccm Eisessig verbrauchten 23.57 ccm n/100-Kaliumpermanganat, entspr. 0.001886 g oder auf 1 Mol. C₂₃H₁₈ON (324.27) 2.86 Äquiv. Sauerstoff. — 0.0176 g Sbst. in 50 ccm Eisessig verbrauchten 16.89 ccm n/100-Kaliumpermanganat, entspr. 0.001351 g oder 3.11 Äquiv. Sauerstoff.

6. Die Oxydationsprodukte des Radikals mit Übermangansäure.

a) m-Xylyl-anthrachinonyl-keton.

Wir oxydierten das Radikal in Eisessig durch Zugabe von verd. Schwefelsäure und der 3 Äquiv. Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, versetzten mit 4 Tln. Wasser, schüttelten den Niederschlag mit Äther aus, trockneten und ließen den Äther verdunsten. Dabei krystallisierte m-Xylyl-anthrachinonyl-keton, verunreinigt durch ein blaues Nebenprodukt,

³⁵⁾ Eine frisch bereitete Brom-Lösung in Pyridin geht im Verlaufe von 20 Std. im Dunkeln bei Zimmer-Temperatur im Titer um etwa 20% zurück.

³⁶⁾ Scholl, B. 56, 933 [1923]. 20-proz. Schwefelsäure hat etwa das gleiche spez. Gew. wie Nitro-benzol.

wahrscheinlich rückgebildetes Radikal, von dem es durch Auswaschen mit Äther, leicht befreit werden kann. Ausbeute bis 70 %. Das Keton wurde durch Schmp. (192°), Misch-Schmp. mit synthetisiertem reinem Keton (192°) und Analyse identifiziert.

b) Oxydations-Zwischenprodukte.

Py-m-Xylyl-1,9-pyrrolenino-9-oxanthron-(10) (XIII).

Man oxydiert das Radikal in Eisessig wie vorstehend mit Permanganat und Schwefelsäure, versetzt mit 4 Tln. Wasser, filtriert erst von dem sich ausscheidenden Xylyl-anthrachinonyl-keton ab, neutralisiert das Filtrat mit festem Natriumcarbonat, äthert aus und läßt den Äther, nachdem er getrocknet, verdunsten. Das Xylyl-pyrrolenino-oxanthron bleibt dabei in hellgelben Nadeln zurück, aber in so geringer Menge (nur wenige Prozente des Ausgangsmaterials), daß es nicht umkristallisiert werden konnte. Schmp. wechselnd zwischen 150° und 160°. Nur ab und zu wurde es sofort in reinem Zustande erhalten. Es löst sich dann in konz. Schwefelsäure hellgelb, beginnt bei 150° dunkel zu werden und schmilzt bei 160°.

2.116 mg Sbst.: 0.0823 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$ (339.15). Ber. N 4.13. Gef. N 4.56.

In Eisessig ist das Oxanthron auch nach mehreren Stunden noch unzersetzt. Durch Zinkstaub wird diese Lösung schwach braun (Xylyl-pyrrolino-anthrano-l der Formel VIII?), bei darauffolgendem Luft-Zutritt blau (Rückbildung des Radikals).

m-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketonimid (XIV).

In den meisten Fällen ist das vorstehend beschriebene Oxanthron behaftet mit Spuren des Xylyl- α -anthrachinonyl-ketonimids (XIV), was den Schmelzpunkt herunterdrückt und zur Folge hat, daß sich ersteres in konz. Schwefelsäure blaugrün löst. Seine Anwesenheit in der durch Permanganat und Schwefelsäure oxydierten Lösung des Radikals in Eisessig verrät sich auch dadurch, daß diese Lösung unmittelbar nach der Entfärbung durch Zinkstaub wieder tiefblau wird, diese Erscheinung aber schon nach kurzem Stehen der Lösung kaum mehr zu beobachten ist (s. unten).

In Substanz haben wir das Ketonimid hier nicht fassen können. Indessen erhält man es bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-keton. Zu diesem Zwecke erhitzt man 0.5 g Xylyl-anthrachinonyl-keton mit 15 ccm ammoniak-gesättigtem Alkohol und 0.3 g Chlorzink 7 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120°, filtriert von dem beim Erkalten auskrystallisierten unveränderten Keton (mit wenig Ketonimid) ab und füllt das Filtrat mit Wasser. Den Niederschlag löst man nach dem Trocknen in wenig Benzol und versetzt mit Ligroin. Nach einiger Zeit scheidet sich unverändertes Keton aus. Aus dem Filtrat davon krystallisiert beim Eindunsten das Xylyl-anthrachinonyl-ketonimid in farblosen Nadeln und ist nach 2-maligem Umkristallisieren aus heißem oder verdunstem Benzol rein. Es schmilzt unt. Zers. oberhalb 160°.

3.021 mg Sbst.: 0.1010 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$ (339.15). Ber. N 4.13. Gef. N 3.83.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, in konz. Salzsäure gelb, doch tritt in letzterer beim Erwärmen Entfärbung ein unter

Rückbildung von sich ausscheidendem Keton³⁷⁾). Die Lösung in Eisessig wird durch Zinkstaub sofort tiefblau, eine Erscheinung, die nach kurzer Zeit nicht mehr zu beobachten ist, denn auch die Lösung in Eisessig ist, wie die in Salzsäure, nach kurzer Zeit unter Rückbildung von Keton zersetzt.

Neben dem Ketonimid entstehen im Einschmelzrohre auch Spuren von Xylyl-pyrrolino-oxanthron (XIII). Löst man das durch Wasser gefällte Rohprodukt in Eisessig und läßt die Lösung mehrere Stunden stehen, dann ist das Ketonimid zu Keton hydrolysiert. Beim nunmehrigen Fällen mit Wasser bleibt das gegen Eisessig beständige Oxanthron gelöst und kann aus dem Filtrat nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat durch Ausäthern gewonnen werden. Die erhaltenen Spuren erlaubten hier nur Reaktionen, aber keine Reinigung und Analyse.

Reduktion des Radikals zum Py-m-Xylyl-1.9 (N)-pyrrolino-anthranoL-(10) (VIII).

Die blaue Lösung des Radikals in Natronlauge wird durch Natriumhydrosulfit auch in der Hitze nicht verändert. Reduziert man das Radikal in Alkohol mit Zinkstaub und Ammoniak unter Stickstoff auf dem siedenden Wasserbade, so wird die blaue Lösung nach kurzer Zeit entfärbt und enthält nun das Xylyl-pyrrolino-anthranoL. Bei Luft-Zutritt wird aber die Lösung sofort wieder blau, selbst wenn 8 Stdn. mit Zinkstaub und Ammoniak gekocht worden war, und scheidet dann beim Erkalten das Radikal in den bekannten tief violetten Nadeln wieder aus.

Diese Erscheinungen erinnern an die Eigenschaften der blauen Dihydro-Küpen von Indanthren³⁸⁾ und Flavanthren³⁹⁾, deren weitere Reduktion zu den gelben, durch hohe Wasserstoff-Spannung ausgezeichneten Tetrahydro-Küpen nur mit Zinkstaub und Ammoniak unter Stickstoff gelingt.

Hrn. Dr. Max Boetius sagen wir für die Ausführung der Mikro-analysen unseren Dank.

228. Julius v. Braun und Lotty Brauns: Zur Kenntnis der pharmakologisch maßgebenden konstitutiven Momente des Atophans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. April 1927.)

Die eigenartige und wichtige, Harnsäure ausschwemmende Wirkung des Atophans (I) hat in den letzten zwei Jahrzehnten eine lange Reihe von Untersuchungen hervorgerufen, deren Ziel die Beantwortung der Frage war, welche Bausteine des Moleküls für das Zustandekommen der physiologischen Wirkung notwendig sind. Die Antwort, die sich aus dem Vergleich einer großen Anzahl von Atophan-Derivaten und von dem Atophan strukturell ähnlichen Stoffen ergab, lautet dahin¹⁾, daß die ihrem Wesen nach noch nicht restlos geklärte Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung die Gegenwart eines Chinolinkerns, eines in 2-Stellung befindlichen Arylrestes und

³⁷⁾ siehe das gleichartige Verhalten des Imino-benzophenons: Hantzsch, Kraft, B. 24, 3517 [1891].

³⁸⁾ Scholl, B. 36, 3416 [1903]; Scholl, Steinkopf, Kabacznik, B. 40, 390, 393 [1907].

³⁹⁾ Scholl, B. 41, 2305, 2308 [1908].

¹⁾ vergl. insbesondere Impens, C. 1914, I 563.