

67. Kurt Lehmstedt: Die Bildung von C-Phenyl-anthranilen und Acridonen aus o-Nitro-benzaldehyden und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 24. Januar 1934.)

In meiner 9. Mitteilung über Acridin¹⁾ habe ich über den Aufbau von Acridonen aus o-Nitro-benzaldehyd und aromatischen Kohlenwasserstoffen berichtet, der in Schwefelsäure-Lösung in Gegenwart salpetriger Säure vor sich geht. Eine Abhandlung von I. Tanasescu²⁾ könnte nun den Anschein erwecken, als ob ich diese Synthese von ihm entlehnt hätte. Auf mein Verfahren ist mir aber das Deutsche Reichs-Patent 581328 erteilt worden, obwohl ich darin ausdrücklich auf Tanasescu Untersuchungen³⁾ hingewiesen habe. Damit ist wohl meine Priorität bewiesen.

Ursprünglich hat Tanasescu⁴⁾ eine Reaktionsfolge für die Umsetzung des 2,4-Dinitro-benzaldehyds mit Benzol entworfen, die ich als unrichtig nachgewiesen habe⁵⁾, und die auch von Tanasescu aufgegeben worden ist⁶⁾. Wie ich früher⁷⁾ schon erwähnte, hat Tanasescu später⁸⁾ die Möglichkeit angedeutet, daß bei seiner Synthese Phenyl-anthranile als Zwischenprodukte auftreten könnten. Er war offenbar der Meinung, daß sich Aryl-anthranile in konz. Schwefelsäure leicht in Acridone umlagern. Den Kernpunkt der Reaktion hat er nicht erkannt, nämlich, daß die Acridon-Bildung erst durch katalytische Umlagerung der Anthranile mittels salpetriger Säure zustandekommt⁹⁾. Diese bildet sich aus dem 2,4-Dinitro-benzaldehyd stets durch Zersetzung unter den Bedingungen des Versuchs¹⁰⁾. Bei der Kondensation dieses Aldehyds mit Benzol will Tanasescu¹¹⁾ stets das 6-Nitro-C-phenyl-anthranil (I)^{11a)} erhalten haben. Das dürfte nicht stimmen, da die Umlagerungen der Aryl-anthranile in Acridone bei Gegenwart salpetriger Säure viel zu schnell verlaufen; wird doch das C-Phenyl-anthranil bei -12° in einigen Sekunden umgelagert¹²⁾, während Tanasescu das Gemisch 1 Tag bei Zimmer-Temperatur stehen läßt¹³⁾!

Durch Kondensation des 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyds mit Benzol hat Tanasescu eine Substanz $C_{13}H_8O_2NCl$ erhalten, welche ein

¹⁾ B. **65**, 834 [1932].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 381 [1933].

³⁾ S. S. 338.

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 528 [1927].

⁵⁾ B. **65**, 999 [1932].

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 382 [1933].

⁷⁾ B. **65**, 836, 1002 [1932].

⁸⁾ I. Tanasescu, M. Macarowici, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1295 [1931].

⁹⁾ E. Bamberger, B. **42**, 1716 [1909]; K. Lehmstedt, B. **65**, 834, 1000 [1932].

¹⁰⁾ K. Lehmstedt, B. **65**, 1003 [1932]. — In der von Tanasescu angeführten Arbeit S. Secareanus (B. **64**, 837 [1931]) findet sich kein Hinweis, daß kalte konz. Schwefelsäure den 2,4-Dinitro-benzaldehyd unter Nitrose-Bildung zersetzt.

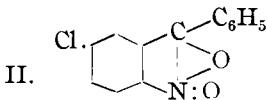
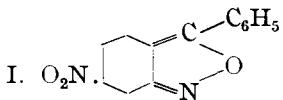
¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 372 [1933]; die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

^{11a)} Die Formeln, mit Ausnahme der von Tanasescu übernommenen, sind nach der Formulierung von K. v. Auwers u. H. Leuchs, B. **58**, 1452 [1925], geschrieben.

¹²⁾ E. Bamberger, B. **42**, 1717 [1909]; s. a. K. Lehmstedt, B. **65**, 1001 [1932].

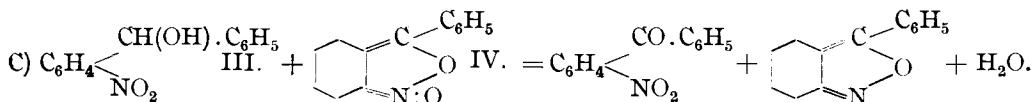
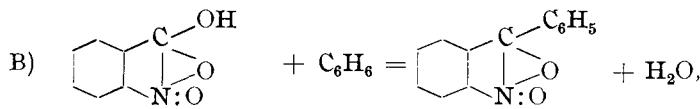
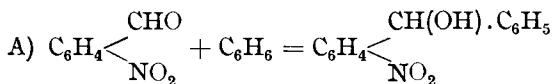
¹³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 528 [1927].

N-Oxo-*C*-phenyl-anthraniil (II) sein soll. Dieser Verbindungs-Typ ist bisher noch nicht bekannt¹⁴⁾. Um so nötiger erschien es, erst einmal nach-



zuweisen, daß in der Verbindung wirklich ein Isoxazol-Ring vorhanden ist. Dieser Nachweis ist von Tanasescu — wie er selbst zugibt¹⁵⁾ — nicht erbracht worden. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid würden nämlich aus II und dessen Methyl-Homologen (aus Toluol) keine *C*-Phenyl-anthraniile oder *o*-Amino-benzophenone¹⁶⁾, sondern Acridone erhalten¹⁷⁾.

Trotz der Unsicherheit über die Struktur des Kondensationsproduktes $C_{13}H_8O_2NCl$ baut Tanasescu auf Formel II eine neue Theorie der Anthranil-Bildung auf¹⁸⁾: Der *o*-Nitro-benzaldehyd soll sich mit Benzol einerseits (A) zum *o*-Nitro-benzhydrol und andererseits (B) in seiner „tautomeren“ Form zum *N*-Oxo-*C*-phenyl-anthraniil vereinigen. Diese beiden Verbindungen (III und IV) sollen dann nach (C) im Sinne der Wielandschen



Theorie *o*-Nitro-benzophenon und *C*-Phenyl-anthraniil ergeben, indem IV als Acceptor wirkt. Auf den ersten Blick sieht diese Hypothese bestechend aus, sie stimmt aber nicht mit den Versuchs-Ergebnissen überein. Es müßten ja immer äquimolare Mengen eines Benzophenons und eines Anthranils, bzw. eines Acridons¹⁹⁾, entstehen.

Nun werden bei meinen Synthesen¹⁾ durchweg höhere Ausbeuten an Acridonen erzielt, als nach Tanasescuss neuer Annahme überhaupt möglich sind, während die Mengen der Benzophenone sehr gering sind²⁰⁾. Nach dem Deutschen Reichs-Patent 494821 Tanasescus soll eine Ausbeute

¹⁴⁾ A. Kliegl u. A. Fehrle haben ihn als Zwischenprodukt bei der Bildung des *N*-Oxy-acridons aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Benzol angenommen (B. **47**, 1631 [1914]).

¹⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 382 [1933].

¹⁶⁾ Th. Zincke, W. Prenntzell, B. **38**, 4117 [1905]; ders. u. K. Siebert, B. **39**, 1931 [1906]; A. Kliegl, B. **41**, 1846 [1908].

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1295 [1931], **53**, 374 [1933].

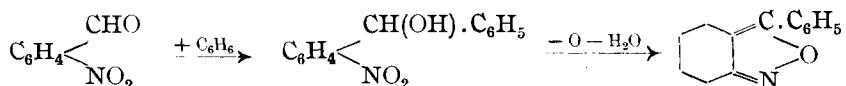
¹⁸⁾ I. c. **53**, 376 [1933]. ¹⁹⁾ Bei Anwesenheit von salpetriger Säure.

²⁰⁾ K. Lehmstedt, B. **65**, 836 [1932]; A. Kliegl, B. **41**, 1846 [1908].

von 80 % Nitro-acridon (aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd und Benzol) erhalten werden, was natürlich im Widerspruch zu Gleichung C steht. Hinzu kommt noch, daß Tanasescu selbst betont, bei der Kondensation des 2,4-Dinitro-benzaldehyds mit Toluol und Chlor-benzol und offenbar auch mit Brom-benzol²¹⁾ keine Spur von Benzophenonen erhalten zu haben. Dagegen hat sich in diesen Fällen eine „hygroskopische Verbindung vom Schmp. 105°“ gebildet, deren Zusammensetzung aber noch nicht ermittelt worden ist²²⁾.

Leider hat Tanasescu nicht versucht, seine Theorie praktisch nachzuprüfen und die Verbindung $C_{13}H_8O_2NCl$ nach Gleichung C in ein *C*-Phenyl-anthranil überzuführen. Mit dem Gelingen des Versuchs wäre allerdings auch noch kein Beweis für den Verlauf der *C*-Aryl-anthranil-Bildung erbracht, da eben die nach C berechnete Ausbeute an Benzophenonen bisher niemals erreicht worden ist.

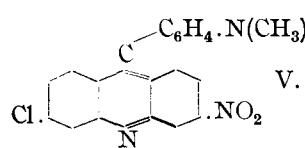
Bei dem jetzigen Stande der Forschung erscheint es demnach am besten, die Bildung der *C*-Aryl-anthranile nach dem von A. Kliegl²³⁾ aufgestellten Schema auszudrücken:



wobei die Frage der Zwischenprodukte offen bleibt. — Diese Reaktionsfolge ist natürlich nicht so auszulegen, daß gasförmiger Sauerstoff entsteht, sondern sie soll andeuten, daß neben der Bildung von Aryl-antranilen starke Oxydations-Vorgänge einherlaufen. So werden die entstehenden *o*-Nitro-benzhydrole teilweise zu *o*-Nitro-benzophenonen dehydriert; wenn man Fluor-benzol mit *o*-Nitro- oder 2.4-Dinitro-benzaldehyd kuppelt, wird ein Teil des leicht oxydierbaren Fluor-benzols zerstört; es entstehen CO_2 und $\text{HF}^{24})$.

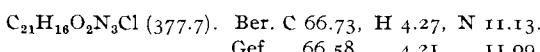
o-Nitro-benzaldehyde kondensieren sich nach unserer heutigen Kenntnis nur mit Benzol und Benzol-Derivaten, welche einen Substituenten erster Ordnung tragen, während sie mit Nitro-benzol, Benzoesäure usw. nicht reagieren. Selbstverständlich hat das nichts mit dem Vorhandensein „aktiven“ Wasserstoffs nach Zerewitinoff zu tun^{25).}

Tanasescu hat durch Kupplung des 3-Nitro-6-chlor-acridons mit *N*-Dimethyl-anilin das 3-Nitro-6-chlor-9-[*p*-dimethylamino-



phenyl]-acridin (V) erhalten²⁶). Er gibt für diese Verbindung den Schmp. 235° an. Das erschien sehr auffällig, da die von mir schon früher²⁷) hergestellte Diäthyl-Verbindung bei 236° schmilzt. Deshalb bereitete ich V nach der seinerzeit²⁷) mitgeteilten Vorschrift und fand den Schmp. bei 250°.

30.43 mg Sbst.: 74.29 mg CO₂, 11.45 mg H₂O. — 3.156 mg Sbst.: 0.300 ccm N (20°, 761 mm).



²¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 53, 373 [1933].

22) 1. C. S. 373

²³⁾ A. Krieg, A. Fehrle, B. **47**, 1639 [1914].

²⁴⁾ K. Lehmstedt, B. 65, 835, 1901 [1932]; s. a. A. Kliegl, B. 41, 1845 [1908].

25) I. Tanasescu, *loc. cit.* 384.

²⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 53 378 [1933].

27) B 65 1005 [1032]

Weder die Lösung des Methyl-Derivates (V), noch die der Äthyl-Verbindung in konz. Schwefelsäure zeigt Fluoreszenz. Tanasescu ist offenbar eine Verwechslung unterlaufen.

Die von Tanasescu für seine Theorien immer wieder angeführte „Tautomerie“ des *o*-Nitro-benzaldehyds ist bereits durch mehrere Forscher²⁸⁾ so überzeugend widerlegt worden, daß es sich erübrigt, noch näher darauf einzugehen.

68. Richard Kuhn und Christoph Grundmann: Über Rubixanthin, ein neues Xanthophyll der Formel $C_{40}H_{56}O$.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Die sauerstoff-ärmeren Xanthophylle lassen sich nach der Lage ihrer Absorptionsbanden in einfacher Weise den Kohlenwasserstoffen der Carotin-Reihe zuordnen. Krypto-xanthin¹⁾, $C_{40}H_{56}O$, und Zea-xanthin, $C_{40}H_{56}O_2$, stimmen spektroskopisch genau überein mit β -Carotin, von dem sie sich anscheinend durch Eintritt von 1 und 2 Hydroxylgruppen ableiten. Das Lutein, $C_{40}H_{56}O_2$, ist in entsprechender Weise dem α -Carotin zuzuordnen. Im folgenden berichten wir über das erste Xanthophyll, das spektroskopisch mit γ -Carotin²⁾ übereinstimmt.

Der neue Farbstoff findet sich in den Hagebutten, wo er von bedeutenden Mengen Lycopin³⁾ und Carotinen begleitet wird. Für die Darstellung besonders günstig sind die reifen Früchte von *Rosa rubinosa*. Diese lassen sich durch die weichere, stark behaarte Fruchthaut leicht von den gewöhnlichen Hagebutten, den Früchten von *Rosa canina*, unterscheiden. Die Abtrennung des Xanthophylls, für das wir nach seinem Vorkommen den Namen Rubixanthin vorschlagen, ist auf dem Wege der chromatographischen Adsorptions-Analyse möglich gewesen.

Rubixanthin wird von allen epiphasischen Carotinoiden an Aluminiumoxyd am leichtesten adsorbiert. Auf Grund dieser Eigenschaft läßt es sich von γ -Carotin ebenso leicht wie von Lycopin und den anderen Carotinen trennen. Das Adsorptions-Verhalten ist dem des Krypto-xanthins besonders ähnlich. Künstliche Gemische von Rubixanthin und Krypto-xanthin ließen sich weder durch Aluminiumoxyd, noch durch Calciumcarbonat quantitativ zerlegen: in der einheitlich braunrot erscheinenden Adsorptions-Zone war oben das Rubixanthin, unten das Krypto-xanthin angereichert. Die Verhältnisse erinnern an die bei der Trennung von Lutein-Zeaxanthin-Genischen⁴⁾ gemachten Erfahrungen.

²⁸⁾ F. Arndt, B. **62**, 1167 [1929]; H. Gilman, R. E. Fothergill, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 1132 [1929]; I. I. Postowsky, B. K. Uparow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 719 [1929]; C. **1931**, II 427.

¹⁾ R. Kuhn u. Chr. Grundmann, B. **66**, 1746 [1933].

²⁾ R. Kuhn u. H. Brockmann, B. **66**, 407 [1933].

³⁾ H. H. Escher, Helv. chim. Acta **11**, 752 [1928].

⁴⁾ R. Kuhn, A. Winterstein u. E. Lederer, Ztschr. physiol. Chem. **197**, 141 [1931], u. zw. S. 158.