

## 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 Acridin<sup>1)</sup> 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. Tanasescu<sup>2)</sup> 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 Tanasescus Untersuchungen<sup>3)</sup> hingewiesen habe. Damit ist wohl meine Priorität bewiesen.

Ursprünglich hat Tanasescu<sup>4)</sup> eine Reaktionsfolge für die Umsetzung des 2,4-Dinitro-benzaldehyds mit Benzol entworfen, die ich als unrichtig nachgewiesen habe<sup>5)</sup>, und die auch von Tanasescu aufgegeben worden ist<sup>6)</sup>. Wie ich früher<sup>7)</sup> schon erwähnte, hat Tanasescu später<sup>8)</sup> 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 zustandekommt<sup>9)</sup>. Diese bildet sich aus dem 2,4-Dinitro-benzaldehyd stets durch Zersetzung unter den Bedingungen des Versuchs<sup>10)</sup>. Bei der Kondensation dieses Aldehyds mit Benzol will Tanasescu<sup>11)</sup> stets das 6-Nitro-C-phenyl-anthranil (I)<sup>11a)</sup> 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  $-12^{\circ}$  in einigen Sekunden umgelagert<sup>12)</sup>, während Tanasescu das Gemisch 1 Tag bei Zimmer-Temperatur stehen läßt<sup>13)</sup>!

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

<sup>1)</sup> B. **65**, 834 [1932].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 381 [1933].

<sup>3)</sup> s. S. 338.

<sup>4)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 528 [1927].

<sup>5)</sup> B. **65**, 999 [1932].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 382 [1933].

<sup>7)</sup> B. **65**, 836, 1002 [1932].

<sup>8)</sup> I. Tanasescu, M. Macarovici, Bull. Soc. chim. France [4] **49**, 1295 [1931].

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

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

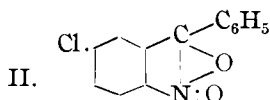
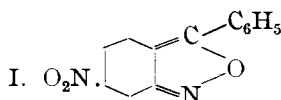
<sup>11)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 372 [1933]; die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

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

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

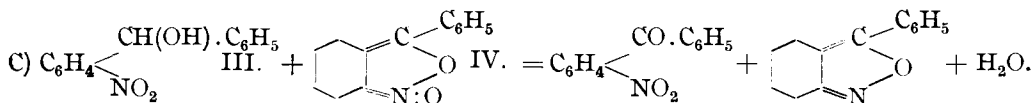
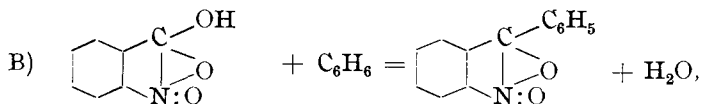
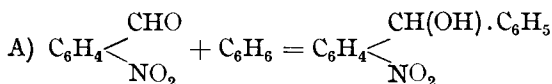
<sup>13)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 528 [1927].

*N*-Oxo-*C*-phenyl-anthranil (II) sein soll. Dieser Verbindungs-Typ ist bisher noch nicht bekannt<sup>14)</sup>. 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 zugibt<sup>15)</sup> — nicht erbracht worden. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid wurden nämlich aus II und dessen Methyl-Homologen (aus Toluol) keine *C*-Phenyl-anthranile oder *o*-Amino-benzophenone<sup>16)</sup>, sondern Acridone erhalten<sup>17)</sup>.

Trotz der Unsicherheit über die Struktur des Kondensationsproduktes  $C_{13}H_8O_2NCl$  baut Tanasescu auf Formel II eine neue Theorie der Anthranil-Bildung auf<sup>18)</sup>: 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-anthranil vereinigen. Diese beiden Verbindungen (III und IV) sollen dann nach (C) im Sinne der Wielandschen



Theorie *o*-Nitro-benzophenon und *C*-Phenyl-anthranil 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 Acridons<sup>19)</sup>, entstehen.

Nun werden bei meinen Synthesen<sup>1)</sup> durchweg höhere Ausbeuten an Acridonen erzielt, als nach Tanasescus neuer Annahme überhaupt möglich sind, während die Mengen der Benzophenone sehr gering sind<sup>20)</sup>. Nach dem Deutschen Reichs-Patent 494821 Tanasescus soll eine Ausbeute

<sup>14)</sup> 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]).

<sup>15)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 53, 382 [1933].

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

<sup>17)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 49, 1295 [1931], 53, 374 [1933].

<sup>18)</sup> l. c. 53, 376 [1933].

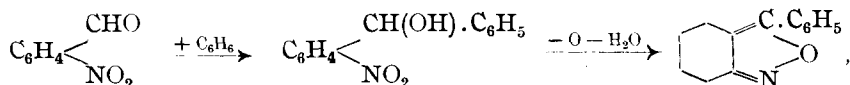
<sup>19)</sup> Bei Anwesenheit von salpetriger Säure.

<sup>20)</sup> K. Lehmsstedt, 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-benzol<sup>21)</sup> 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 ist<sup>22)</sup>.

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.

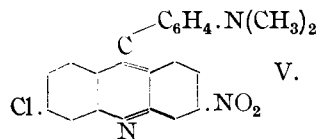
Bei dem jetzigen Stande der Forschung erscheint es demnach am besten, die Bildung der *C*-Aryl-anthranile nach dem von A. Kliegl<sup>23)</sup> aufgestellten Schema auszudrücken:



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-anthranilen 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  $HF$ <sup>24)</sup>.

*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<sup>25)</sup>.

Tanasescu hat durch Kupplung des 3-Nitro-6-chlor-acridons mit *N*-Dimethyl-anilin das 3-Nitro-6-chlor-9-[*p*-dimethylaminophenyl]-acridin (V) erhalten<sup>26)</sup>. Er gibt für diese Verbindung den Schmp. 235° an. Das erschien sehr auffällig, da die von mir schon früher<sup>27)</sup> hergestellte Diäthyl-Verbindung bei 236° schmilzt. Deshalb bereitete ich V nach der seinerzeit<sup>27)</sup> mitgeteilten Vorschrift und fand den Schmp. bei 250°.



30.43 mg Subst.: 74.29 mg  $CO_2$ , 11.45 mg  $H_2O$ . — 3.156 mg Subst.: 0.300 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{21}H_{16}O_2N_3Cl$  (377.7). Ber. C 66.73, H 4.27, N 11.13.

Gef. „ 66.58, „ 4.21, „ 11.09.

<sup>21)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 53, 373 [1933].

<sup>22)</sup> l. c. S. 373.

<sup>23)</sup> A. Kliegl, A. Fehrle, B. 47, 1630 [1914].

<sup>24)</sup> K. Lehmstedt, B. 65, 835, 1001 [1932]; s. a. A. Kliegl, B. 41, 1845 [1908].

<sup>25)</sup> I. Tanasescu, l. c., S. 384.

<sup>26)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 53, 378 [1933].

<sup>27)</sup> B. 65, 1005 [1932].

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

Die von Tanasescu für seine Theorien immer wieder angeführte „Tautomerie“ des o-Nitro-benzaldehyds ist bereits durch mehrere Forscher<sup>28)</sup> 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-xanthin<sup>1)</sup>,  $C_{40}H_{56}O$ , und Zea-xanthin,  $C_{40}H_{56}O_2$ , stimmen spektroskopisch genau überein mit  $\beta$ -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  $\alpha$ -Carotin zuzuordnen. Im folgenden berichten wir über das erste Xanthophyll, das spektroskopisch mit  $\gamma$ -Carotin<sup>2)</sup> übereinstimmt.

Der neue Farbstoff findet sich in den Hagebutten, wo er von bedeutenden Mengen Lycopin<sup>3)</sup> 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  $\gamma$ -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-Gemischen<sup>4)</sup> gemachten Erfahrungen.

<sup>28)</sup> 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.

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

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

<sup>3)</sup> H. H. Escher, Helv. chim. Acta **11**, 752 [1928].

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