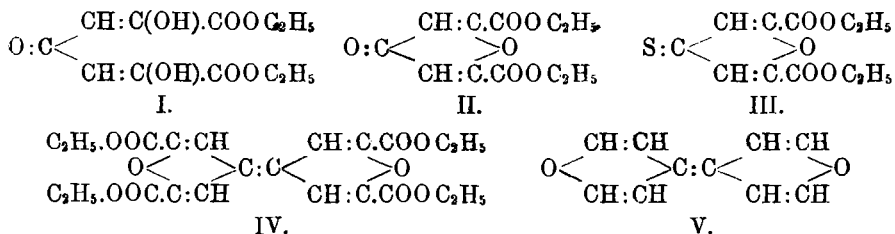


411. F. Arndt und P. Nachtwey: Über Dipyrylene.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1923.)

Kocht man Aceton-dioxalester (I oder Tautomere) in Benzol-Lösung mit Phosphorpentasulfid, so wird aus der eingedampften Lösung schließlich ein zinnoberroter Stoff gewonnen, der nach vollständiger Reinigung schwefelfrei und aus 2 Mol. Aceton-dioxalester durch Austritt von 2O und 2H₂O entstanden ist. Der gleiche Stoff wird sauberer und glatter auch aus Chelidonsäure-ester (II) erhalten, wobei die Benzol-Lösung smaragdgrün wird und der ölige Verdampfungsrückstand in der Wärme den hochschmelzenden roten Stoff liefert. Bei dessen Bildung aus Aceton-dioxalester bedeutet also der Austritt von H₂O Ringschluß zum gewöhnlichen Pyron-Ring. Danach lassen die bisher genannten Daten, namentlich auch die Farbe, für den roten Stoff nur die Formel IV zu. Interessant ist, daß der Sauerstoff-Gehalt an der Farbe nicht beteiligt ist, diese vielmehr nur auf dem System konjugierter Doppelbindungen beruht, welches dem der Fulvene ähnelt. Der — einstweilen hypothetische — Grundstoff V sei, in Anlehnung an das γ, γ' -Dipyridyl und zur Andeutung der Doppelbindung, als γ, γ' -Dipyrylen bezeichnet; dann ist Stoff IV Dipyrylen-tetracarbonester (γ, γ' -Dipyrylen- $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester).



Die Bildung von IV ist keine einfache Reduktion; sie erfolgt nur durch Phosphorsulfid, und das Rohprodukt enthält freien Schwefel, der durch fraktionierte Krystallisation teilweise zu isolieren und nur durch Ammoniumsulfid ganz zu entfernen ist. Das primäre Reaktionsprodukt, das die grüne Farbe der Lösung bewirkt, ist der 4-Thio-chelidonsäure-ester (III). Dieser läßt sich vom unveränderten Chelidonsäure-ester durch Krystallisation nicht trennen, erleidet andererseits bei zu langer Versuchsdauer schon in der Lösung teilweise Übergang in IV oder Verharzung. Er läßt sich aber isolieren über eine Additions-Verbindung mit Mercurichlorid; solche geben II und IV nicht. Der dunkelgrüne reine Thio-chelidonsäure-ester III spaltet sich in der Wärme, bei 100° in 8 Min., glatt in IV und freien Schwefel. Diese Umwandlung scheint, als freiwilliger Vorgang, ganz singulär zu sein; selbst konstitutionell so nahe-stehende Stoffe wie 4-Thio-pyron oder 4-Thio-dimethyl-pyron erleiden sie nicht einmal unter den Bedingungen, unter denen Thio-benzophenon in Tetraphenyl-äthylen übergeht, nämlich durch Einwirkung von Metallen in der Hitze.

Stoff IV ist im allgemeinen, z. B. gegen Säuren, sehr beständig. Brom wird sofort aufgenommen, wobei aber keine definierbaren Produkte ent-

stehen; ähnlich wirkt konz. Salpetersäure. Laugen greifen langsam an, wobei wahrscheinlich, wie bei anderen γ -Pyron-Derivaten, intermediäre Ring-Öffnung, und außerdem sukzessive Verseifung der Estergruppen eintritt. Zweifellos einheitlich ist nur das Endprodukt einer abwechselnden Behandlung mit Laugen und starker Säure, nämlich die braunrote γ, γ' -Dipyrylen- $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetracarbonsäure (entspr. IV). Von dieser sind die Alkalisalze schwer löslich, das Ammoniumsalz schön kristallisiert; Verhalten gegen Brom wie bei dem Ester. Abspaltung der Carboxylgruppen gelang weder bei den Salzen noch bei der Säure selbst; letztere geht schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur unter Ausstoßung von sehr wenig rotgelbem Rauch in schwarze Massen über. Vielleicht bewirkt hier das Doppelbindungs-System Polymerisation ins Uferlose zu »kohle«-artiger Substanz. Ein Übergang in die Dipyridyl-Reihe nach den für Pyron \rightarrow Pyridon bekannten Methoden ist nicht gelungen.

Beschreibung der Versuche.

4-Thio-chelidonsäure-diäthylester (III): 5 g Chelidonsäure-ester in 120 ccm trockenem Benzol werden unter Rückfluß mit 10 g reinem, gelbem, feingepulvertem Phosphorpentasulfid ca. $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, wobei die Lösung allmählich tiefgrün, zuletzt braunstichig grün wird. Nach Filtrieren wird das Benzol im Vakuum bei 30° fast völlig verjagt, der ölige Rückstand (Gemisch von II, III und sehr wenig IV) mit Äther aufgenommen und durch Zusatz von überschüssiger ätherischer Mercurichlorid-Lösung die Mercurichlorid-Additionsverbindung von III als sattgelber Niederschlag gefällt, der nach Isolierung nochmals mit ätherischer Mercurichlorid-Lösung geschüttelt und mit Äther gut gewaschen wird. Ausbeute 50—55% der Theorie, Schmp. $135\text{—}137^\circ$. Zur Freimachung des Thio-chelidonsäure-esters wird die Additions-Verbindung in Äther suspendiert und mit starker Kaliumjodid-Lösung durchgeschüttelt, welche das Quecksilbersalz aufnimmt, während die Ätherschicht die grüne Farbe des Thio-esters annimmt; sie wird getrocknet, der Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur verdampft, der Rückstand in Petroläther von 30° aufgenommen und in Kältemischung kristallisieren lassen. Bläulichgrüne, derbe Nadeln, Schmp. 51° . Löslichkeitsverhältnisse wie beim Chelidonsäure-ester.

0.1194 g Sbst.: 0.2822 g CO_2 , 0.0649 g H_2O , 0.1355 g BaSO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$. Ber. C 51.5, H 4.7, S 12.5. Gef. C 51.5, H 4.9, S 12.5.

Die Schmelze des Stoffes färbt sich in der Wärme tiefrot, scheidet dann rote Nadeln von IV aus und erstarrt schließlich vollständig zu einem Gemisch von IV und freiem Schwefel, die wie unten durch Ammoniumsulfid getrennt werden. Dauer bis zur völligen Erstarrung bei 155° 1—2 Min., bei 100° 8 Min. Bei ca. 20° beginnt die Umwandlung nach einigen Tagen, dauert im Dunklen jedoch Monate; Licht wirkt beschleunigend. In Lösungen hängt die Umwandlungszeit auch von der Konzentration ab; in verd. Lösungen ist sie auch in der Wärme sehr lang. Die gelbe Additions-Verbindung mit Mercurichlorid ist zunächst haltbarer. Ein monatelang aufbewahrtes Präparat war jedoch hellbraunrot gefärbt, gab an Chloroform etwas Ester IV ab und lieferte bei der Aufarbeitung mit Jodid-Lösung keinen Thio-chelidonsäure-ester, sondern langsam schwarzes Mercurisulfid.

γ, γ' -Dipyrylen- $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (IV): Darstellung ohne Isolierung des Thio-chelidonsäure-esters aus Chelidonsäure-ester oder direkt aus Aceton-dioxalester.

10 g Aceton-dioxalester in 150 ccm Benzol mit 20 g reinem Phosphorpentasulfid, Kochen etwa 1 Stde., bis Farbton über dunkeloliv in bräunlich übergegangen. Nach Filtrieren Benzol abdestillieren, Rückstand 1—2 Stdn. bei 100° stehen lassen; hierbei geht die viscose Flüssigkeit in einen dunklen Krystallkuchen über, dem durch gutes Verreiben und Waschen mit Äther die schwarzbraunen, harzigen und öligen Verunreinigungen entzogen werden. Die nunmehr rote Krystallmasse wird, nach Befeuchten mit Alkohol, mit konz. farbloser Ammoniumsulfid-Lösung verrieben und 5—10 Min. erwärmt, mit heißem Wasser gut gewaschen und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50—70% der Theorie.

Oder: 5 g Chelidonsäure-ester in 100 ccm Benzol mit 7—8 g reinem Phosphorpentasulfid etwa 2 Stdn. kochen, weiter wie oben; das Erstarrungsprodukt ist hier meist frei von braunen Harzen, enthält nur, je nach Einwirkungsdauer des Phosphorsulfids, mehr oder weniger an öligem unverändertem Chelidonsäure-ester. Ausbeute 60—70%.

Dipyrylen-tetracarbonsäure-ester bildet zinnober- bis carminrote, feine Nadeln aus Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol; Schmp. 203—204°. Unlöslich in wäßrigen Lösungsmitteln, kaum löslich in Äther, schwer in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, spielend in Chloroform. Reine konz. Schwefelsäure löst leicht mit tieferer Farbe, die nach einigem Stehen, sofort beim Erwärmen, in tiefgrün umschlägt. Bei einer etwas weniger reinen Schwefelsäure trat der Farbumschlag schon in der Kälte fast sofort ein. Er dürfte auf feineren konstitutiven Verschiebungen beruhen; denn mit Wasser wird auch aus der grünen Lösung der Ester im wesentlichen unverändert wieder ausgefällt. Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure findet teilweise Verseifung und tiefergreifende Zersetzung statt.

0.1222 g Sbst.: 0.2641 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.0194, 0.0242, 0.0200 g Sbst. in 0.0716, 0.0973, 0.1152 g Campher: $\Delta = 24^{\circ}, 22^{\circ}, 15.4^{\circ}$.

C₂₂H₂₄O₁₀. Ber. C 58.9, H 5.4, M 448. Gef. C 59.0, H 5.3, M 452, 451.

Wird der mit Alkohol befeuchtete Dipyrylen-tetracarbonsäure-ester mit Natronlauge gekocht, so tritt langsam Verseifung ein; das gebildete Natriumsalz bleibt beim Niederschlag, wird aus ihm durch siedendes Wasser herausgelöst und durch Natronlauge wieder ausgefällt. Die Analyse dieses hellbraunroten Salzes deutet auf ein neutrales Natriumsalz der Dipyrylen-tetracarbonsäure mit 3 H₂O, von denen 2 auf Ringöffnung entfallen können.

0.1093 g Sbst.: bei 110° 0.0127 g Gewichtsverlust, 0.0639 g Na₂SO₄.

C₁₄H₄O₁₀Na₄ + 3 H₂O. Ber. H₂O 11.3, Na 19.2. Gef. H₂O 11.6, Na 18.9.

Beim Kochen des Esters mit alkohol. Natronlauge tritt unter vorübergehender Lösung Ausscheidung eines roten, gelatinösen Niederschlages ein; beim Verdünnen mit Wasser entsteht dann eine klare rote Lösung. Wird diese — am besten mit mehr Natronlauge — gekocht, so scheidet sich bald das erwähnte schwer lösliche Tetranatriumsalz ab; wird sie jedoch in der Kälte mit verd. Salzsäure angesäuert, so entsteht ein zunächst gelatinöser, in der Wärme krystallin werdender Niederschlag, der natriumhaltig ist; nach Trocknen bei 110° könnte, der Analyse nach, das Natriumsalz des Dipyrylen-tetracarbonsäure-triäthylesters vorliegen, während in der alkalischen Lösung der Ring geöffnet sein dürfte.

0.1757 g Sbst.: 0.0292 g Na₂SO₄.

C₂₀H₁₈O₁₀Na. Ber. Na 5.2. Gef. Na 5.4.

γ, γ'-Dipyrylen-α, α', α'', α'''-tetracarbonsäure: Man schließt den Ester mit alkohol. Kalilauge auf, versetzt die nach Verdünnen mit Wasser erhaltene rote Lösung mit reiner, eisenfreier konz. Salzsäure in reichlichem Überschuß und kocht, löst den isolierten Niederschlag in verd. Ammoniak, behandelt mit Salzsäure wie vorher usw., bis der Niederschlag

frei von Anorganischem ist, und krystallisiert aus Alkohol im Extraktions-Apparat oder reinigt wie unten über das Ammoniumsalz. Bräunlich-rotes Pulver, unschmelzbar. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Mitteln. Mit Alkaliläugen Übergang in schwer lösliche Salze; in verd. Ammoniak leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.

0.1218 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0325 g H₂O.

C₁₄H₈O₁₀. Ber. C 49.9, H 3.0. Gef. C 49.9, H 3.0.

Ammoniumsalz, C₁₀H₄O₂(COONH₄)₄ + 2H₂O oder C₁₀H₈O₄(COONH₄)₄:

Man löst die Rohsäure in heißem Ammoniak, gibt konz. Ammoniumnitrat-Lösung bis zur beginnenden Krystallbildung zu und läßt erkalten; die ausgeschiedenen braunroten Nadeln werden mit Ammoniumnitrat-Lösung, Alkohol und Äther gewaschen. In Wasser leicht löslich.

0.1261 g Sbst.: 0.1770 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.3454 g Sbst.: 37.6 ccn N (19°, 757 mm).

C₁₄H₂₄O₁₂N₄. Ber. C 38.2, H 5.5, N 12.7. Gef. C 38.3, H 5.6, N 12.6.

Erhitzen auf 160° bis zur Gewichtskonstanz liefert unter Abspaltung von NH₃ und H₂O die wasserfreie Dipyrylen-tetracarbonsäure in etwas dunkelbrauner Farbe zurück: 0.1747 g Sbst. 0.0419 g = 24.0% Verlust; ber. 23.7%.

412. J. Böeseken: Notiz über die Konfiguration der cyclischen 1.2-Diole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Delft, Holland.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1923.)

Die Mitteilungen von Nametkin und seinen Mitarbeitern über die Methyl-1- und Phenyl-1-cyclohexandiole im Septemberheft dieser Zeitschrift¹⁾ veranlassen mich, auf Untersuchungen über Polyhydroxylverbindungen hinzuweisen, welche schon seit 1911 im hiesigen Laboratorium im Gange sind. In dieser Zeitschrift habe ich 1913²⁾ über den damaligen Stand dieser Untersuchungen eine Übersicht gegeben; man sieht daraus, daß die Polyhydroxylverbindungen die elektrische Leitfähigkeit der Borsäure erhöhen und daß diese Erhöhung eng zusammenhängt mit der Lagerung der an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppen im Raum.

Seitdem sind die Untersuchungen in verschiedenen Richtungen fortgesetzt worden, wobei auch mehrere cyclische 1.2-Diole in das Untersuchungsgebiet einbezogen worden sind; eine Übersicht über diese Arbeiten und ihre wichtigsten Folgerungen ist im Recueil des Trav. Chim. des P.-B.³⁾ veröffentlicht worden. Ohne hierauf näher einzugehen, möchte ich nur hervorheben, daß dabei bewiesen wurde, daß das Hydrindendiol, das durch Hydratation des Inden-oxyds gewonnen wurde, nicht das erwartete *cis*-Diol-1.2, sondern hauptsächlich das *trans*-Diol war. Auch das Cyclopentenoxyl gab ausschließlich *trans*-Cyclopentandiol-1.2 (bewiesen durch die Spaltung in die optischen Antipoden mittels *L*-Menthylisocyanats und das Fehlen einer positiven Wirkung auf die Leitfähigkeit der Borsäure). Das isomere Cyclopentandiol-1.2, aus Cyclopenten durch Oxydation mittels KMnO₄, veranlaßte dagegen eine Erhöhung der Leitfähigkeit und hat also die Hydroxylgruppen in günstiger Lage, d. i. in *cis*-Stellung. Diese Konfigurationsbestimmung wurde noch erhärtet durch das Verhalten Aceton gegenüber: Das

¹⁾ B. 56, 1803—1810 [1923]. ²⁾ B. 46, 2612—2628 [1913]. ³⁾ R. 40, 553—568 [1921].