

derivat gewonnen werden. Man erhitzte zunächst das Keton mit Hydrazinhydrat (1.2 Mol.) im Rohr 8 Stdn. auf 180°, zog den Rohrinhalt mit Äther aus und trocknete die Lösung des Hydrazons scharf. Erhitzte man dann den Äther-Rückstand mit Na-Äthylat und wenig absol. Alkohol nochmals im Rohr 12 Stdn. auf 220—230°, so zeigte sich diesmal beim Öffnen des Rohrs erheblicher Druck. Das Reaktionsprodukt, im Vakuum destilliert, ging unter 15 mm Druck bei 180—185° über, war völlig stickstoff-frei und stellte das gesuchte Benzyl-cumaron dar. Gegen Permanganat war es stark ungesättigt im Gegensatz zum Benzyl-cumaran.

0.2249 g Subst.: 0.7140 g CO₂, 0.1194 g H₂O.

C₁₅H₁₂O. Ber. C 86.54, H 5.77. Gef. C 86.58, H 5.94.

Wir versuchten, die gleiche Verbindung auch noch aus dem obigen Cumaryl-phenyl-carbinol darzustellen, indem wir es zunächst mittels Thionylchlorids in Benzol-Lösung in das Cumaryl-phenyl-chlor-methan überführten und dies dann der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig unterwarfen. Aber die Reaktion verlief anders; denn das Reaktionsprodukt war gegen Permanganat gesättigt und erwies sich als bimolekular. Aus Amylalkohol umkrySTALLISIERT, zeigte es den Schmp. 98°.

0.2246 g Subst.: 0.7137 g CO₂, 0.1118 g H₂O. — 0.4224 g in 29.34 g Benzol: Siedepunktserhöhung 0.10°.

C₃₀H₂₂O₂. Ber. C 86.95, H 5.31, Mol.-Gew. 414.

C₃₀H₂₆O₂. Ber. C 86.12, H 6.2, Mol.-Gew. 418. Gef. C 86.66, H 5.57, Mol.-Gew. 389.

Danach ist die Verknüpfung zweier Benzylreste im Sinne der Wurtz-schen Synthese weniger wahrscheinlich, und wir halten es für möglich, daß zwei Cumaron-Reste in Stellung 2 sich miteinander verbunden haben, ähnlich wie bei der Reduktion ungesättigter Ketone zu gesättigten bimolekularen Ketonen. Es könnte also ein 1.1'-Dibenzyl-2.2'-biscumaran, C₃₀H₂₆O₂, sich gebildet haben, doch reichte die Substanz zu weiteren Analysen und Untersuchungen nicht aus.

Rostock, im Oktober 1923.

12. Roland Scholl und Peter Dahll: Über die Einwirkung von Ferricyankalium auf Purpurin in alkalischer Lösung.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1923.)

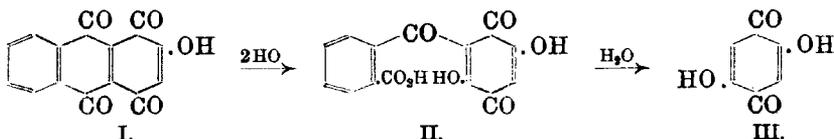
Es ist schon lange bekannt, daß alkalische Purpurin-Lösungen außerordentlich leicht, z. B. durch Luft-Sauerstoff¹⁾ oder Ferricyankalium, unter Bildung von Phthalsäure²⁾ oxydiert und entfärbt werden. Zu einem näherstehenden Oxydationsprodukte ist Dimroth³⁾ mit alkalischem Hydroperoxyd gelangt, dem 3-Aceto-2-oxy-1.4-naphthochinon. Dieses Naphthochinon-Derivat könnte auch im Falle 1 und 2 als Vorläufer der Phthalsäure entstanden, andererseits könnte es in allen 3 Fällen der Nachläufer einer Säure C₁₀H₄O₂(OH).CO.CH:C(OH).CO₂H bzw. C₁₀H₄O₂(OH).CO.CH₂CO.CO₂H sein, die, von gleicher C-Atomzahl wie Purpurin, zu diesem in derselben genetischen Beziehung stehen würde, wie die Oxynaphtho-

1) Schunck und Römer, B. 10, 175 [1877].

2) Dralle, B. 17, 376 [1884]. 3) A. 411, 339 [1916].

chinono-vinylglyoxylsäure⁴), $C_{10}H_4O_2(OH) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CO_2H$, zum Alizarin oder die Oxynaphthochinonoyl-acrylsäure, $C_{10}H_4O_2(OH) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ ⁵), zum Chinizarin. Diese Annahme zu prüfen, brachten wir Ferricyankalium in solcher Menge mit alkalischen Purpurin-Lösungen zusammen, daß 2 At. aktiven Sauerstoffs auf 1 Mol. Purpurin zur Wirkung kommen konnten. Wir erhielten dabei aber nicht die erwartete Säure, überhaupt kein Naphthochinon-Derivat, sondern 2.5-Dioxy-1.4-benzochinon in einer Ausbeute von etwa 70% der theoretisch möglichen Menge.

Über den inneren Verlauf dieser Reaktion kann in den wesentlichen Zügen kaum ein Zweifel bestehen. Das Purpurin wird zunächst unter Verbrauch von 1 At. O in ein Oxy-anthrachinon (I)⁶) verwandelt, das Oxy-anthrachinon durch das zweite O-Atom (und Wasser) unter Aufspaltung des mittleren Chinon-Kernes zu einer *o*-[Dioxy-chinonoyl]-benzoesäure (II) oxydiert, und diese 1.3-Diketon-carbonsäure in Phthalsäure und 2.5-Dioxy-1.4-benzochinon (III) hydrolysiert⁷):



Die erste Oxydationsphase würde somit beim Purpurin von derselben Art sein, wie für die Oxydation von Alizarin und Chinizarin mit alkalischem Ferricyankalium angenommen⁸), die folgenden Phasen aber verschieden, insofern als die Dichinone bei Alizarin und Chinizarin im seitlichen, bei Purpurin im mittleren Kerne⁹) aufgespalten würden, so daß im ersten Falle 1.4-Naphthochinon-Derivate entstehen, im zweiten Falle ein 1.4-Benzochinon-Derivat.

Das längst bekannte und auf mancherlei Wegen erhaltene 2.5-Dioxy-1.4-benzochinon existiert außer in der bekannten orangegelben stabilen in einer bisher unbekanntem, nur bei Gegenwart von Eisessig beständigen metastabilen hellgelben Form, die beim Verdünnen oder Entfernen des Eisessigs in wenigen Minuten in die stabile Form übergeht. Auch ist es, wie wir weiter fanden, dadurch ausgezeichnet, daß es mit größter Leichtigkeit mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in seinen bisher nur auf anderen Wegen erhaltenen Dimethyläther übergeht.

Die vorstehenden und früheren Mitteilungen über das Verhalten von Alizarin, Chinizarin und Purpurin lassen erkennen, daß die Oxy-anthrachinone in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydativ aufgespalten werden, Alizarin und Chinizarin

⁴) Scholl und Zinke, B. 51, 1419 [1918], 52, 1142 [1919].

⁵) Scholl, Dahl und Hausgirt, B. 56, 2548 [1923].

⁶) Wir formulieren der Einfachheit halber *para*-chinoid.

⁷) Auch die umgekehrte Reihenfolge, erst hydrolytische Aufspaltung des Dichinons (I) zu einer *o*-[Monooxy-chinonoyl]-benzoesäure, dann oxydative Aufspaltung dieser Säure zu Phthalsäure und Dioxy-chinon liegt innerhalb des Bereiches der Möglichkeit.

⁸) Scholl, Dahl und Hausgirt, B. 56, 2549 [1923].

⁹) Über ähnliche Spaltungen siehe Fries und Auffenberg, B. 53, 23 [1920]. — W. Hartmann, Untersuchungen in der Reihe des Anthrachinons (Dissertat., Braunschweig 1921).

im hydroxylierten, Purpurin in mittleren Kerne. Durch weitere Versuche haben wir festgestellt, daß Dioxy-anthrachinone mit Verteilung der Hydroxyle auf die beiden seitlichen Kerne (wir prüften 1.5- und 2.6-Dioxy-anthrachinon) in alkalischer Lösung von Ferricyankalium bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert werden. Von den beiden Mono-oxy-anthrachinonen ist ein solch indifferentes Verhalten schon von Pummerer¹⁰⁾ festgestellt worden. Die eingangs aufgestellte Hypothese, daß die oxydative Aufspaltung des Alizarins, Chinizarins und Purpurins über die Dichinone führt, stimmt mit diesen Feststellungen gut überein. Sie wird überdies durch die Tatsache gestützt, daß, wie wir qualitativ festgestellt haben, auch Hystazarin, von dem theoretisch ein Dichinon, das 2.3.9.10-Anthradichinon, abgeleitet werden kann, in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium bei gewöhnlicher Temperatur sofort zerstört wird. Die blaue Farbe der Lösung schlägt in rotbraun um.

Beschreibung der Versuche.

2.5-Dioxy-1.4-benzochinon (III) aus Purpurin.

Man versetzt eine heiß bereitete und auf 15° abgekühlte Lösung von 1 g (1 Mol.) über das Triacetylderivat gereinigtem Purpurin in 100 ccm 3-proz. Kalilauge rasch mit 5.2 g Ferricyankalium (d. s. 4 Mol., entspr. 2 At. O) in 30 g Wasser. Die purpurrote Lösung wird sofort orangegelb. Man säuert mit 7 ccm konz. Salzsäure an, wobei sich ein geringfügiger brauner Niederschlag (0.01 g) ausscheidet, aus dem keine reine Verbindung herausgeholt werden konnte, und äthert das Filtrat aus. Beim Eindampfen des Äthers auf dem Wasserbade bleiben 0.4 g einer orangegelben, krystallinischen Masse zurück. Aus viel Eisessig erhält man hellgelbe, lange Prismen mit schräg abgeschnittenen Enden oder rhomboedrische Tafeln. Diese Krystalle sind nur in Eisessig oder Eisessig-Atmosphäre beständig und gehen an der Luft oder beim Benetzen mit Wasser oder Äther in wenigen Minuten in die von Nietzki und Schmidt¹¹⁾ beschriebenen »dunkelgelben«, besser gesagt orangegelben gezackten Nadeln über. Die trockene Verbindung sublimiert leicht und unzersetzt bei 110—150°, (nach älteren Angaben erst gegen oder über 200°) in großen, orangegelben Rhomboedern, die bei 211° unter Bräunung und Zersetzung anfangen zu schmelzen. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser. Beim Einengen der alkohol. Lösung krystallisiert sie in orangegelben, durchsichtigen Tafeln. Bei längerem Kochen der wäßrigen Lösung wird sie, wie schon Nietzki und Schmidt angeben, zersetzt.

Aus »technischem« Purpurin erhält man dieselbe Verbindung in etwas geringerer Ausbeute (aus 10 g Purpurin 3 g Substanz), daneben etwas mehr, aus den Verunreinigungen des Purpurins stammende, beim Ansäuern der alkalischen Oxydationsflüssigkeit sich ausscheidende, braune Produkte.

Zum Nachweis der Identität des Abbauproduktes mit 2.5-Dioxy-*p*-benzochinon dienen:

1. Analyse: 0.0991 g Sbst.: 0.1865 g CO₂, 0.0264 g H₂O.

C₆H₄O₄ (140.06). Ber. C 51.43, H 2.88. Gef. C 51.34, H 2.98.

2. Mikro-Mol.-Gew.-Bestimmung¹²⁾: 0.0085 g Sbst. in 0.2516 g Campher: Δ 9.0° (Konstante 400).

C₆H₄O₄. Ber. M 140.06. Gef. M 150.1.

¹⁰⁾ B. 47, 2966 [1914]. ¹¹⁾ B. 21, 2375 [1888]. ¹²⁾ Nach Rast, B. 55, 1051 [1922].

3. Titration: 0.160 g Sbst. in Wasser verbrauchten mit Phenol-phthalein als Indicator 21.0 ccm $n/_{10}$ -NaOH. Ber. für 2NaOH 22.7 ccm.

4. Sek. Kaliumsalz: Erhalten als orangeroter Niederschlag durch Zusatz von alkohol. Kaliumhydrat zur alkohol. Lösung der Substanz und Waschen des Niederschlages mit Alkohol.

0.2125 g Sbst.: 0.1680 g K_2SO_4 . — $C_8H_8O_4K_2$ (216.24). Ber. K 36.16. Gef. K 35.48.

5 Dimethyläther: Dargestellt durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Substanz (1:50) mit Chlorwasserstoff. Der sich rasch in Krystallblättern ausscheidende Äther war sofort rein.

0.1005 g Sbst.: 0.2101 g CO_2 , 0.0139 g H_2O .

$C_8H_8O_4$ (168.1). Ber. C 57.13, H 4.80. Gef. C 57.29, H 4.91.

0.0211 g Sbst. in 1.225 g Phenol¹³): d 0.8000.

Ber. M 168.1. Gef. M 155.0 ($K = 72$).

Der zuerst von Nietzki und Schmidt¹⁴) aus Dioxychinon-Silber und Jodmethyl erhaltene Äther krystallisiert aus Eisessig in goldglänzenden Prismen, sublimiert bei etwa 200°, unter Verbreitung des bekannten vanilleartigen Geruches und zersetzt sich zwischen 210—220°. In alkalischem Hydrosulfit geht er mit grüner Farbe¹⁵) in Lösung, woraus Essigsäure den bekannten 1.4-Dimethyläther des 1.2.4.5-Tetraoxy-benzols (2.5-Dimethoxyhydrochinon) in farblosen, glänzenden Krystallblättern ausscheidet, löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Wir fanden dessen Schmp. zu 167°¹⁶) (unkorr.).

Die bisher nicht bekannte Eigenschaft des 2.5-Dioxy-*p*-benzochinons, aus viel Eisessig in hellgelben, nadelartigen Prismen anzuschließen, die, nur in Eisessig beständig, beim Verdünnen oder Entfernen des Eisessigs in die bekannten orangegelben, gezackten Nadeln übergehen, ist zur Kennzeichnung der Substanz verwendbar. Die Umwandlung läßt sich unter dem Mikroskop schön beobachten. Die hellgelben, eisessig-feuchten Krystalle werden vom Rande aus durch die ganze Masse orangegelb. Unter kaltem Eisessig sind sie tagelang beständig. Gießt man den größten Teil des Eisessigs ab, und erhitzt nun mit dem zur Lösung nicht hinreichenden Eisessig vorsichtig im Wasserbad, so gehen sie bei etwa 45° in die orangegelben Krystalle über. Aus den anderen, nicht sauren organischen Lösungsmitteln erhält man nur die orangegelbe Form.

Ob es sich bei den beiden Formen um Dimorphie oder um Isomerie handelt, haben wir noch nicht entscheiden können, halten aber Dimorphie für wahrscheinlicher. Daß die metastabile hellgelbe Form eine Molekülverbindung des Dioxychinons mit Essigsäure darstelle, ist wegen ihrer hellen Farbe nicht anzunehmen.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik danken wir auch an dieser Stelle für die Förderung unserer Arbeit durch Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial.

¹³) Im Eijkmanschen Depressimeter. ¹⁴) B. 21, 2376 [1888].

¹⁵) vergl. dazu Luther und Leubner, J. pr. [2] 85, 233 [1912].

¹⁶) Nietzki und Rechberg (B. 23, 1217 [1890]): 166°; Schüler (Ar. 245, 262 [1907]): 170°.