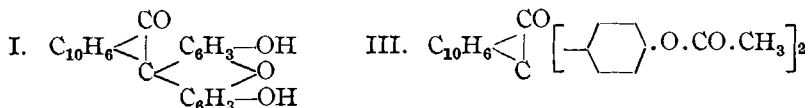


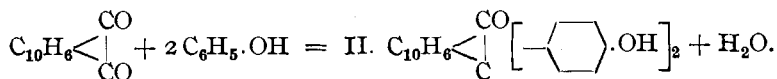
333. **Ilie Matei:****Über die Kondensation von Acenaphthenchinon mit Phenolen.**

(Eingegangen am 20. Juni 1929.)

Die Kondensation des Acenaphthenchinons mit Phenolen ist zum erstenmal von M. Zsuffa¹⁾ ausgeführt worden. Durch Einwirkung von Resorcin auf Acenaphthenchinon erhielt er das Anhydro-diresorcin-acenaphthenon (I). Die Reaktion verlief in Gegenwart von Chlorzink oder



Zinnchlorid als Kondensationsmittel bei 2-stdg. Erhitzen auf 180°. Was die Kondensation mit Phenol anbetrifft, so hat Zsuffa das Reaktionsprodukt nicht isolieren und analysieren können. Durch Abänderung der Arbeits-Bedingungen, nämlich durch Arbeiten in Gegenwart von konz. Schwefelsäure, ist es uns gelungen, Acenaphthenchinon fast quantitativ mit überschüssigem Phenol zu kondensieren. Die Komponenten reagieren bei gewöhnlicher Temperatur in dem Maße, wie man die Schwefelsäure zufügt. Das Reaktionsprodukt ist in Analogie mit dem von Zsuffa erhaltenen und nach den Daten der Analyse „Diphenol-acenaphthenon“. Mit Rücksicht darauf, daß im Phenol das *p*-ständige Wasserstoffatom das beweglichste ist, kann man annehmen, daß die Reaktion nach folgendem Schema verläuft, und daß das Produkt die Struktur II hat: 1.1-Bis-[4'-oxyphenyl]-2-oxo-acenaphthen:



Diese Reaktion verläuft mithin analog der des Phenols mit Phthalsäureanhydrid, die zum Phenol-phthalein führt, wo die Hydroxylgruppen in *p*-Stellung zu den Wasserstoffatomen des Benzolkerns, die in Reaktion getreten sind, stehen.

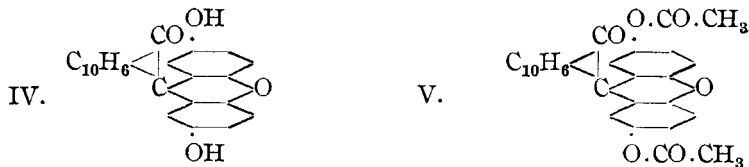
Die Verbindung II löst sich in der Kälte in Alkalien mit rötlicher Farbe und fällt bei Zusatz verd. Säuren wieder aus. Sie reagiert in der Kälte mit Acetylchlorid; mit Essigsäure-anhydrid verläuft die Reaktion in der Wärme. Da die Verbindung nach ihren Eigenschaften und den Analysen-Resultaten zwei freie Hydroxylgruppen hat, so führt die Einwirkung von Acetylchlorid oder Acetanhydrid zu dem Acetyl-Derivat III.

Die Kondensation des Acenaphthenchinons mit den festen Diphenolen gibt beim Arbeiten in Eisessig-Lösung die besten Resultate; zu dem Gemisch der Komponenten wurde konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Dabei gehen in kurzer Zeit die festen Anteile in Lösung. Mit Resorcin wurde ein Produkt erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem von Zsuffa hergestellten identisch ist.

Die Reaktion zwischen Acenaphthenchinon und Hydrochinon führte zu einem kristallinen Produkt IV. Die Analysen dieses Produktes und

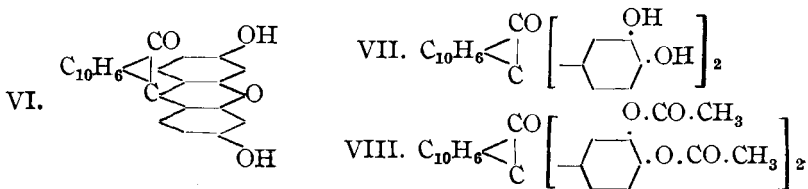
¹⁾ B. 43, 2915 [1910].

seines Acetyl-Derivates V., sowie Eigenschaften dieser Verbindungen zeigen, daß das Produkt IV. nur zwei freie Hydroxylgruppen besitzt; die beiden anderen spalten ein Mol. Wasser ab unter Bildung einer Anhydroverbindung:



Um die Bildung dieser Anhydroverbindung zu erklären, muß man annehmen, daß ein Sauerstoffatom des Acenaphthenchinons mit zwei Wasserstoffatomen in *o*-Stellung zu einer Hydroxylgruppe des Hydrochinons austritt unter Bildung des Xanthenringes, wie beim Fluorescein. Verbindung IV wäre demnach Anhydro-dihydrochinon-acenaphthenon oder Anhydro-[1.1-bis-(2'.5'-dioxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen].

Analog muß das Kondensationsprodukt mit Resorcin die Struktur VI haben. In diesem Fall ist es das *p*- resp. *o*-ständige Wasserstoffatom des Resorcins, welches mit dem Carbonyl-Sauerstoff reagiert. Das Produkt ist demnach Anhydro-[1.1-bis-(2'.4'-dioxy-phenyl)-2-oxo-acenaphthen].



Bei der Kondensation des Acenaphthenchinons mit Brenzcatechin wurde ein krystallinisches Produkt VII erhalten. Die Analysen dieses Produktes und seines Acetyl-Derivates VIII erweisen die Gegenwart von 4 Hydroxylgruppen im Molekül. Zieht man in Betracht, daß das Wasserstoffatom in *p*-Stellung zu einer der Hydroxylgruppen des Brenzcatechins am beweglichsten ist, und daß das Reaktionsprodukt kein Wasser abspaltet, wie es beim Resorcin und Hydrochinon stattfindet, so ist nur die Annahme der Strukturformel VII möglich. Die Verbindung ist also Dibrenzcatechin-acenaphthenon oder 1.1-Bis-[3'.4'-dioxy-phenyl]-2-oxo-acenaphthen. Versuche, die freie Carbonylgruppe nachzuweisen, haben zu keinem Resultat geführt.

Beschreibung der Versuche.

Diphenol-acenaphthenon (II).

Man löst in der Wärme 5 g Acenaphthenchinon in 15 ccm Phenol, läßt dann abkühlen und fügt, sobald das Acenaphthenchinon auszufallen beginnt, tropfenweise 3 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, wobei die Lösung eine blaue Farbe annimmt. Die unter Wärme-Entwicklung verlaufende Reaktion ist beendet, wenn eine Probe des Gemisches sich fast vollständig in verd. Natronlauge löst (schwach opalisierend). Nach dem Abkühlen gießt man das Gemisch in Wasser, filtriert den gebildeten blauen Niederschlag ab, wäscht ihn zur Entfernung des unverändert gebliebenen Phenols.

mit viel Wasser aus und löst die erhaltene Verbindung dann in kalter verd. Ätzlauge. Eine geringe Menge Acenaphthenchinon, die nicht in Reaktion getreten ist, wird durch Filtrieren entfernt, da es in Alkalien unlöslich ist. Zu dem Filtrat wird verd. Schwefelsäure hinzugefügt, der Niederschlag abfiltriert und auf porösem Ton getrocknet. Um das Produkt zu reinigen, löst man es in Alkohol und fügt kochendes Wasser hinzu bis zur schwachen Opaleszenz. Nach einiger Zeit scheiden sich rötlichgelbe, nadelförmige Krystalle ab, Schmp. 257—258°. Ausbeute 6.5 g.

0.1796 g Sbst.: 0.5387 g CO₂, 0.0729 g H₂O.
C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 81.8, H 4.5. Gef. C 81.8, H 4.54.

Acetyl-Derivat (III): Man erhitzt 3 g Diphenol-acenaphthenon in 10 ccm Acetanhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden. Nach dem Abkühlen setzt man 10 ccm Essigsäure zu und fällt die Verbindung durch Wasser aus. Das gelbweiße Produkt wird aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiert und bildet dann weiße, nadelförmige Krystalle, Schmp. 141°. Es ist in verd. Alkalien unlöslich, während es durch konz. Alkali langsam verseift wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1748 g Sbst.: 0.4927 g CO₂, 0.0716 g H₂O.
C₂₈H₂₀O₆. Ber. C 77.1, H 4.6. Gef. C 76.87, H 4.58.

Anhydro-dihydrochinon-acenaphthenon (IV).

Man vermischt 3 g Acenaphthenchinon mit 4 g Hydrochinon und 30 ccm Eisessig. Hierauf werden unter Rühren 8 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Bei Beginn der Reaktion geht alles in Lösung, worauf $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt wird, wobei die Flüssigkeit eine intensiv rote Färbung annimmt. Die Reaktion ist beendet, wenn eine Probe des Gemisches sich in verd. Alkali löst. Das Produkt wird in sehr viel Wasser gegossen, wobei sich ein reichlicher, blaßrosa Niederschlag abscheidet, der sich bei schwachem Erwärmen zusammenballt und dann filtriert wird. Zur Reinigung löst man das Produkt in verd. Alkalihydroxyd und fällt mit Säuren wieder aus. Hierauf löst man in Alkohol (100 ccm) und fügt so lange kaltes Wasser zu, bis die entstehende Emulsion ihre Farbe nicht mehr ändert. Nach einiger Zeit scheidet sich ein Produkt von krystallinischem Aussehen ab. Durch nochmaliges Umlösen aus Alkohol-Wasser erhält man nadelförmige Krystalle, Schmp. 281°. Ausbeute 3.5 g.

0.1304 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.0474 g H₂O.
C₂₄H₁₄O₄. Ber. C 78.68, H 3.82. Gef. C 78.49, H 4.06.

Acetyl-Derivat (V): Wird ebenso dargestellt, wie das entsprechende Derivat des Diphenol-acenaphthenons. Man reinigt das weiß-rosa, amorphe Pulver durch aufeinander folgendes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Das Produkt ist unlöslich in verd. Alkalihydroxyden; konz. Ätzalkalien dagegen verseifen es langsam. Beim Erhitzen in der Capillare beginnt es bei 110° zu erweichen und schmilzt vollständig bei 125°.

0.1744 g Sbst.: 0.4791 g CO₂, 0.0641 g H₂O.
C₂₈H₁₈O₆. Ber. C 74.66, H 4.0. Gef. C 74.86, H 4.1.

Anhydro-diresorcin-acenaphthenon (VI).

Das Produkt wird in derselben Weise dargestellt, wie das Derivat des Hydrochinons. Bei dieser Kondensation kann man sogar die Schwefelsäure

entbehren, doch muß man dann die doppelte Menge Eisessig nehmen und unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzen. Nach dem Abkühlen wird das Produkt aus der essigsäuren Lösung durch Wasser ausgefällt. Zur Reinigung löst man es nacheinander in verd. Natronlauge und fällt durch verd. Schwefelsäure wieder aus. Nach sorgfältigem Waschen mit Wasser trocknet man auf porösem Ton. Das amorphe Produkt ist rötlichgelb, löslich in Essigsäure, Alkohol, Pyridin, Piperidin und Chloroform, ohne daraus zu kristallisieren. Die alkalischen Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz; die Eigenschaften stimmen mit denen des von Zsuffa erhaltenen Produktes überein. Schmp. 266—268⁰ (unt. Zers.). Die Ausbeute ist quantitativ.

Dibrenzcatechin-acenaphthenon (VII).

Zu einem Gemisch von 3 g Acenaphthenchinon und 4 g Brenzcatechin in 30 ccm Eisessig fügt man unter Rühren 10 ccm konz. Schwefelsäure und erhitzt auf dem Wasserbade, bis alles in Lösung gegangen ist, was etwa $\frac{1}{2}$ Stde. erfordert. Die Flüssigkeit wird intensiv rot. Nach dem Abkühlen fügt man noch 30 ccm Essigsäure hinzu und läßt einige Zeit stehen. Unverändertes Acenaphthenchinon wird durch Filtrieren entfernt; zum Filtrat setzt man Wasser zu, bis die Lösung schwach opalisiert. Nach einigen Stunden scheiden sich schwach gelbe Krystalle aus. Das durch Umlösen aus Essigsäure oder einem Gemisch von Alkohol und Wasser gereinigte Produkt besteht aus makroskopischen Krystallen, die sich im Capillarrohr oberhalb 200⁰ zu zersetzen beginnen und zwischen 250⁰ und 270⁰ schmelzen. Ausbeute 4 g.

0.1657 g Sbst.: 0.4550 g CO₂, 0.0569 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₅. Ber. C 75.00, H 4.16. Gef. C 74.88, H 3.83.

Acetyl-Derivat (VIII): Wird wie das analoge Diphenol-acenaphthenon-Derivat dargestellt; das amorphe, rötlichweiße Produkt reinigt man durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser. Es ist in verd. Alkalien unlöslich und wird durch konz. Alkalien langsam unter Verseifung gelöst. Schmp. 97—98⁰.

0.1698 g Sbst.: 0.4316 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₃₂H₂₄O₉. Ber. C 69.59, H 4.34. Gef. C 69.32, H 4.37.

Die Untersuchungen sind in dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Jassy, Rumänien, ausgeführt worden. Ich spreche Hrn. Prof. Dr. Anastase Obregia auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für seine Unterstützung und seine mir im Verlauf dieser Arbeit gegebenen Ratschläge.
