

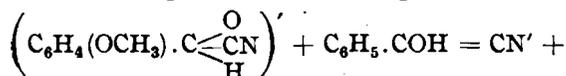
401. K. Brass, E. Willig und R. Hanssen: Über 1-Oxy-phenanthrenchinon.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie Stuttgart-Reutlingen u. aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 22. September 1930.)

Die Synthese von 1-Oxy-phenanthrenchinon hat der eine von uns schon vor einigen Jahren gelegentlich seiner Studien über einfache Farbstoffe der Phenanthren-Reihe beabsichtigt¹⁾. Nachdem sie gelungen war, konnte äußerer Umstände wegen erst im vergangenen Jahre eine vorläufige Mitteilung darüber erfolgen²⁾. Nicht lange nachher veröffentlichte L. F. Fieser³⁾ die Darstellung von 1-Oxy-phenanthrenchinon, ausgehend von der Phenanthrenchinon-1-sulfonsäure. Wir haben die Verbindung mittels der Schollischen Reaktion durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Methoxy-benzil erhalten. Letzteres war noch nicht bekannt. Das entsprechende *o*-Methoxy-benzoin wurde von uns in der gemischten Acyloin-Kondensation aus Benzaldehyd und *o*-Methoxy-benzaldehyd in einer Rohausbeute von 70% d. Th. gewonnen.

Der Grund für die reichliche Bildung des unsymmetrischen Acyloins liegt in der Kinetik der Acyloin-Synthese, worauf auch in einer Arbeit von Ch. Hörbye⁴⁾ hingewiesen wird. In der ersten Stufe der Cyan-ionen-Katalyse geht die Addition des Cyan-Ions an den Methoxy-benzaldehyd vor sich, und zwar mit viel größerer Geschwindigkeit als an den Benzaldehyd. Denn die Methoxygruppe schwächt den sauren Charakter des Aldehyds und erleichtert so den Additionsvorgang. Die zweite Stufe aber ist jene, wo der Benzaldehyd wieder leichter reagiert, und da er noch fast vollständig vorhanden ist, so verfällt er jetzt der Kondensation mit dem in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Zwischenprodukt:



Da schon Ch. Hörbye zeigte, daß in unsymmetrisch substituierten Benzoinen die sekundäre Alkoholgruppe dem unsubstituierten Phenyl, die Carbonylgruppe dem substituierten Phenyl benachbart ist, so wird für das *o*-Methoxy-benzoin Formel I angenommen. Bei dem Versuch, das rohe *o*-Methoxy-benzoin zu reinigen, stellte sich heraus, daß es in einer farblosen, festen und in einer gelben, flüssigen Modifikation vorkommt.

Versuche, zu *o*-Oxy-benzoin zu gelangen, sind gescheitert. Aus *o*-Aminobenzaldehyd erhält man in der gemischten Acyloin-Kondensation mit Benzaldehyd überhaupt kein gemischtes Benzoin.

Die Oxydation des rohen Methoxy-benzoins in alkalischer Permanganatlösung ergab reines *o*-Methoxy-benzil in 60-proz. Ausbeute. Die gute Ausbeute zeigt, daß schon das rohe Methoxy-benzoin recht rein ist.

Läßt man auf *o*-Methoxy-benzil Aluminiumchlorid einwirken, so wird nicht nur aromatischer Wasserstoff intermolekular abgespalten, wie es

¹⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. **37**, 67 [1924].

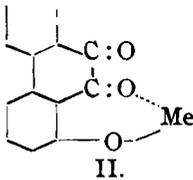
²⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. **42**, 602 [1929].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2460 [1929].

⁴⁾ Dissertation, Dresden 1917; siehe dort die einschlägige Literatur.

R. Scholl und G. Schwarzer⁶⁾ bei gewöhnlichem Benzil zeigen konnten, sondern es tritt auch Entalkylierung der Methoxygruppe ein⁶⁾. Man erhält also 1-Oxy-phenanthrenchinon. Die Ausbeute beträgt jedoch nur 1%, trotzdem Hydroxylgruppen im allgemeinen diese Aluminiumchlorid-Reaktion fördern. Die schlechte Ausbeute dürfte auf die Nebenprodukte der gleichzeitig vor sich gehenden Äther-Spaltung zurückzuführen sein.

1-Oxy-phenanthrenchinon ist dunkelrot. Es ist in wäßrigem Alkali nur schwer löslich, weil wohl der Wasserstoff seiner Hydroxylgruppe innerkomplex an den Carbonyl-Sauerstoff gebunden und dadurch der saure Charakter der Hydroxylgruppe geschwächt ist, ähnlich wie bei den α -ständigen Hydroxylen der Oxy-anthrachinone. 1-Oxy-phenanthrenchinon reagiert mit Pyroboracetat, gibt mit Zinn(IV)-chlorid ein inneres Komplexsalz und hat Farbstoff-Charakter. Gebeizte Faserstoffe werden violett gefärbt. Die Echtheit seiner Färbungen ist aber schlecht. Es liegen ihnen ohne Zweifel komplexe Metallsalze (II) zugrunde.



Wir haben anschließend auch die färberischen Eigenschaften der drei anderen Monoxy-phenanthrenchinone untersucht. Das Ergebnis ist bemerkenswert: Ihre Färbungen auf gebeizter Baumwolle sind durchwegs nur sehr schwach und vollkommen unecht. Die Färbungen auf mit Chromoxyd gebeizter Schafwolle (2- rötlichviolett, 3- und 4- rotbraun) dagegen sind von gleicher Tontiefe, wie jene von 1-Oxy-phenanthrenchinon, zum Unterschied von letzterer aber sind sie echt.

Diese Tatsachen überraschen, weil von 1-Oxy-phenanthrenchinon in dieser Hinsicht Besseres zu erwarten gewesen wäre⁷⁾. Vielleicht ist die Erklärung dafür darin zu suchen, daß die stärker sauren 2-, 3- und 4-Oxy-phenanthrenchinone sich der Schafwolle gegenüber als saure Wollfarbstoffe verhalten und außerdem mit dem vorhandenen Metalloxyd gewöhnliche Metallsalze bilden, die beständiger sind, als die 6-gliedrigen Nebervalenzringe der innerkomplexen Metallsalze des 1-Oxy-phenanthrenchinons. Das gute Färbevermögen von 1,4-Dioxy-phenanthrenchinon⁸⁾ erklärt sich nun aus einer 2-fachen Salzbildung dieser Verbindung: Komplexsalz an dem 1-Hydroxyl und gewöhnliches Salz an dem 4-Hydroxyl.

Beschreibung der Versuche.

o-Methoxy-benzoin.

15 g o-Methoxy-benzaldehyd⁹⁾ und 15 g destillierter Benzaldehyd in 45 ccm Alkohol werden mit 9 g Cyankalium in 20 ccm Wasser 1.5 Stdn. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, die unveränderten Aldehyde mit Wasserdampf abgeblasen und der Kolbenrückstand ausgeäthert. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen ein zähes braunes Öl (Farbe wie Coniferen-Honig), Ausbeute 21 g = 70% d. Th.

⁶⁾ B. 55, 324 [1922]. Unsubstituiertes Benzil gibt in der Aluminiumchlorid-Reaktion reines Phenanthrenchinon in einer Ausbeute von 25%.

⁷⁾ Analog der Entalkylierung des Alizarin-methyläthers mit Zinn(IV)-chlorid nach P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913]. ⁸⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. 37, 68 [1924].

⁹⁾ K. Brass u. J. Stadler, B. 57, 131 [1924].

⁹⁾ A. Katschalowsky u. St. v. Kostanecki, B. 37, 2347 [1904].

Aus dem Rohprodukt krystallisiert nach mehrtägigem Stehen oder unter Eiskühlung Benzoin. Nach dessen Entfernung ist auch nach längerer Zeit und bei tiefer Temperatur (-20°) keine weitere Krystallisation zu erzielen. 40 g des Öles wurden in Stickstoff-Atmosphäre bei vermindertem Druck (16 mm) destilliert. Bei 200° Innentemperatur geht ein Vorlauf über, aus dem sich farblose Krystalle, die methoxyl-frei waren und bei 123° schmolzen, isolieren ließen. Bei 235° destilliert reines *o*-Methoxy-benzoin (30 g) als helles orangegelbes Öl über, das bei gewöhnlicher Temperatur sehr viscos ist und unangenehm riecht. Im Kolben hinterbleibt ein dunkelbrauner Rest, aus dem sich mit Methylalkohol noch etwas Benzoin (Schmp. 133°) herausholen läßt.

Aus der Hauptfraktion schieden sich nach wenigen Tagen farblose Krystalle ab, die durch Absaugen getrennt und rasch mit wenig Äther gereinigt wurden (7 g). Mehrmals aus Äther und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, schmelzen sie unter vorherigem Erweichen bei $56-57^{\circ}$.

4.700 mg Sbst.: 12.855 mg CO_2 , 2.45 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 74.38, H 5.78. Gef. C 74.60, H 5.83.

Krystallisiertes *o*-Methoxy-benzoin bildet meistens farblose, derbe Krystalle, seltener Nadelchen. Es ist in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht löslich, in Ligroin erst in der Wärme. Konz. Schwefelsäure löst mit hellgelber Farbe die nach grün umschlägt. Seine methylalkohol. Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man *o*-Methoxy-benzil vom Schmp. $71-72^{\circ}$. Der Schmelzpunkt seiner Mischung mit aus rohem Benzoin hergestelltem Benzil gab keine Depression.

Auch die flüssige Form, die selbst nach wochenlangem Stehen bei tiefer Temperatur und Impfen nicht krystallisierte, ergab bei der Oxydation mit Permanganat das gleiche Benzil vom Schmp. $71-72^{\circ}$. Der Schmelzpunkt des Gemisches von Benzil aus krystallisiertem Methoxy-benzoin und von Benzil aus flüssigem Methoxy-benzoin ergab keine Depression.

o-Methoxy-benzil.

Zu 80 g rohem *o*-Methoxy-benzoin in 800 ccm Alkohol wird nach J. C. Irvine und A. M. Moodie¹⁰⁾ in 4 Anteilen je eine Lösung von 100 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser und 200 ccm einer 10-proz. Natronlauge allmählich hinzugefügt. Das Gemisch erwärmt sich stark, bleibt über Nacht stehen und wird dann ausgeäthert. Der Äther hinterläßt ein braunes Öl, das bald zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Ausbeute 52 g = 65% d. Th. Aus 50-proz. Alkohol blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. $71-72^{\circ}$. Aus Äther kann man auch sehr große Krystalle erhalten. Es ist schwer löslich in Petroläther und in warmem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

0.2041 g Sbst.: 0.5582 g CO_2 , 0.0921 g H_2O . — 0.2710 g Sbst.: 0.2675 g AgJ.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 74.97, H 5.04, OCH_3 12.9. Gef. C 74.60, H 5.14, OCH_3 13.0.

2.4-Dinitrophenyl-hydrazon: Durch 10-stdg. Kochen des Gemisches der Lösungen der Komponenten in absol. Alkohol. Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eis-

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **91**, 541 [1907]; C. **1907**, II 65.

essig ergibt das Hydrazon in gelben Nadeln (Schmp. 176—177°), die sich in konz. Schwefelsäure orangerot lösen.

0.0763 g Subst.: 9.3 ccm N (18.5°, 716.5 mm).

$C_{21}H_{18}O_8N_4$. Ber. N 13.34. Gef. N 13.44.

Tetranitro-osazon: 1 g *o*-Methoxy-benzil, 1.7 g 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, 350 ccm absol. Alkohol und einige Tropfen konz. Salzsäure werden wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt ist ein Gemisch von feinen verfilzten Nadeln (α -Osazon) mit wenig prismatischen Plättchen (β -Osazon). Aus Eisessig krystallisiert zunächst das β -Osazon in ziegelroten Kryställchen vom Schmp. 295°, aus der Mutterlauge krystallisiert das α -Osazon in orangefarbenen verfilzten Nadelchen, die sich bei 227—228° unter Sintern und Rotfärbung in das β -Osazon umlagern und dann bei 295° schmelzen. Auch kochender Eisessig bewirkt die Umlagerung. 0.0652 g α -Osazon gaben nach Erhitzen im Paraffinbad auf 240° bis zur Umwandlung 0.0651 g β -Osazon.

α -Osazon. 0.1133 g Subst.: 19.1 ccm N (22°, 731 mm).

$C_{27}H_{20}O_9N_8$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.76.

β -Osazon. 0.1330 g Subst.: 22.2 ccm N (22°, 738 mm).

$C_{27}H_{20}O_9N_8$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.76.

1-Oxy-phenanthrenchinon.

2 g *o*-Methoxy-benzil werden mit 2 g wasser-freiem Aluminiumchlorid innig verrieben, das Gemisch in einem starkwandigen, mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Reagirrohr in ein zuvor auf 120° erhitztes Glycerinbad getaucht, wobei alsbald unter Aufblähen lebhaft Chlorwasserstoff-Entwicklung einsetzt. Wir erhitzen 1 Stde., vereinigten die Backschmelzen mehrerer Versuche und verarbeiteten sie so, wie es R. Scholl u. G. Schwarzer¹¹⁾ angegeben haben. Dabei erhielten wir z. B. aus 8 g *o*-Methoxy-benzil nur 84 mg 1-Oxy-phenanthrenchinon (= 1% d. Th.), und wir sind in zahlreichen Versuchen niemals darüber hinausgekommen. 1-Oxy-phenanthrenchinon krystallisiert aus Alkohol in roten Nadelchen, schmilzt bei 218—219° und gibt ein violettes Sublimat. Es ist leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Methylalkohol, sowie in heißem Wasser. Wäßriges Alkali wird schwach rot violett angefärbt, ohne daß sich die Verbindung löst. Alkohol. Alkali dagegen gibt eine klare, rotviolette Lösung. Konz. Schwefelsäure löst dunkel olivgrün.

3.004 mg Subst.: 8.220 mg CO₂, 1.07 mg H₂O.

$C_{14}H_8O_3$. Ber. C 75.00, H 3.60. Gef. C 74.63, H 3.99.

1-Oxy-phenanthrenchinon läßt sich mit Hydrosulfit verküpen. Die Küpe ist gelb. Das Chinon färbt mit Chromoxyd gebeizte Baumwolle oder Schafwolle violett bis braunviolett, ungebeizte Schafwolle bräunlichrot. Die Echtheit seiner Färbungen ist aber gering. Mit Pyroboracetat gibt seine gelbe Lösung in Essigsäure-anhydrid schon in der Kälte eine violette Färbung, die beim Erwärmen in gelbbraun umschlägt.

Auch mit Zinn(IV)-chlorid tritt Reaktion ein: 1-Oxy-phenanthrenchinon, in heißem absoluten Benzol gelöst, wurde mit wenig Tropfen Zinn(IV)-chlorid versetzt. Die Lösung färbt sich dunkelgrün und scheidet schwarze Nadeln ab.

84.3 mg Subst.: 27.5 mg SnO₂, 78.8 mg AgCl.

$C_{14}H_7O_3SnCl_3$. Ber. Sn 26.47, Cl 23.72. Gef. Sn 25.71, Cl 23.12.

Sn : Cl = 1 : 3.02.

¹¹⁾ loc. cit.