

402. K. Brass und R. Stroebel:

Über unsymmetrisch *o*-disubstituierte Benzile und ihre Überführung in ebensolche Phenanthrenchinone.

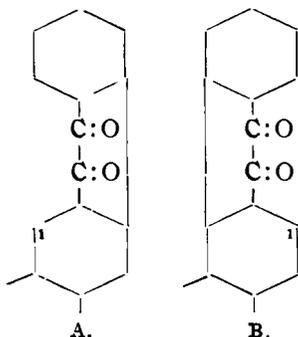
[Aus d. Chem. Laborat. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textil-Industrie Stuttgart-Reutlingen u. aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 22. September 1930.)

Nach der Synthese von 1-Oxy-phenanthrenchinon (siehe die voranstehende Abhandlung) sollte versucht werden, das schwer zugängliche Morpholchinon (3.4-Dioxy-phenanthrenchinon) mit Hilfe der Aluminiumchlorid-Reaktion aus einem passenden Benzil zu erhalten. Unsymmetrisch *o*-disubstituierte Benzile sind aber nicht bekannt, und von den entsprechenden Benzoinen ist nur Benzpiperoin von Ch. Hörbye¹⁾ beschrieben worden. Dieses haben wir zunächst als Ausgangspunkt gewählt.

Die Darstellung von Benzpiperoin konnten wir verbessern und durch seine Oxydation mit Fehlingscher Lösung²⁾ zu Benzpiperil in sehr guter Ausbeute gelangen³⁾. Weniger glücklich waren wir bei der Gewinnung von *o*-Dimethoxy-benzil (2.3- oder 3.4- oder *m,p*-Dimethoxy-benzil), wobei nur eine Reinausbeute von 13% erzielt werden konnte. Das entsprechende Benzoin (aus Veratrumaldehyd und Benzaldehyd) enthält nämlich stets auch etwas symmetrisches Tetramethoxy-benzoin. Diese beiden lassen sich nur sehr schwer trennen. Wir oxydierten daher das Rohprodukt der Acyloin-Kondensation und erhielten ein Gemisch von Dimethoxy- und Tetramethoxy-benzil (14:1). Letzteres läßt sich zwar infolge seiner Schwerlöslichkeit leicht abtrennen, jedoch haften die letzten Anteile dem Dimethoxy-benzil sehr hartnäckig an. Von dem vollkommen reinen *o*-Dimethoxy-benzil konnten zwei Formen festgelegt werden, nämlich gelbe Nadeln und farblose Rauten. Es ist möglich, daß in der ersten die „Keto-Form“, in der letzteren die „Superoxyd-Form“ vorliegt⁴⁾.

Für das Verhalten der beiden neuen Benzile dem Aluminiumchlorid gegenüber kamen zwei Fälle (A, B) in Betracht, die sich schematisch wie nebenstehend darstellen lassen: Fall A führt zu 2.3-, Fall B zu 3.4-Dimethoxy- (bzw. -Methylendioxy-) phenanthrenchinon. Natürlich können A und B auch gleichzeitig eintreten. Die Entalkylierung



der gebildeten Alkoxy-phenanthrenchinone würde entweder 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon⁵⁾, oder Morpholchinon (3.4-Dioxy-phenanthrenchinon), oder ein Gemisch beider ergeben. Diese Entalkylierung konnte aber auch in der Aluminiumchlorid-Schmelze selbst eintreten, vollkommen oder teilweise, so daß im ungünstigsten Fall mit einer noch größeren Zahl von Reaktionsprodukten zu rechnen war.

¹⁾ Dissertation, Dresden 1917.

²⁾ M. Bösler, B. 14, 327 [1881].

³⁾ Benzpiperoin wurde in der Folge noch sehr häufig dargestellt, weil es, wie sich später herausstellte, das am leichtesten zugängliche Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Dioxy-benzil ist (siehe die auf S. 2621 folgende Abhandlung).

⁴⁾ A. Schönberg u. W. Bleyberg, B. 55, 3753 [1922].

⁵⁾ K. Brass, E. Ferber u. J. Stadler, B. 57, 121 [1924].

Das Ergebnis war folgendes: *o*-Dimethoxy-benzil unterliegt in der Aluminiumchlorid-Reaktion dem Verknüpfungsfall A. Man erhält daher — bestenfalls in einer Ausbeute bis zu 6% — das gleiche 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon, welches R. Pschorr und W. Buckow⁶⁾ früher schon synthetisierten. Daneben ist jedoch die Bildung von 2.4-Dioxy-phenanthrenchinon⁷⁾ beobachtet worden. Es ist also unter der Wirkung des Aluminiumchlorids neben der Kernverknüpfung auch eine teilweise Entalkylierung des Benzils eingetreten, das so entstehende Dioxy-benzil zu Morpholchinon kondensiert und letzteres umgelagert worden.

Benzpiperil ergibt beim Verbacken mit Aluminiumchlorid ebenfalls ein Phenanthrenchinon (Ausbeute höchstens 3—4%). Es ist anzunehmen, daß auch hier der Verknüpfungsfall A eingetreten ist, und man wird es demnach mit 2.3-Methyldioxy-phenanthrenchinon zu tun haben. Sicher ist es aber nicht, weil Methyldioxy-phenanthrenchinon sich auch bei Anwendung der schärfsten Mittel nicht entalkylieren ließ. So war es z. B. unmöglich, seine Methyldioxy-Gruppe mit Phosphorpentachlorid aufzuspalten, trotzdem diese Reaktion bei Benzpiperil sehr glatt vor sich geht⁷⁾ und durch entsprechende Versuche festgestellt wurde, daß auch Phenanthrenchinon selbst, unter den Bedingungen der Wegscheiderschen Reaktion, von Phosphorpentachlorid (abgesehen von der Bildung seines Ketochlorids) nicht weiter verändert wird.

Übrigens waren auch alle Versuche der Entalkylierung von 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon völlig erfolglos, während doch die Methoxygruppen des Dimethoxy-benzils, z. B. von Aluminiumchlorid, verseift werden (siehe oben). Meistens erhielten wir das unveränderte (z. B. bei Anwendung von Aluminiumchlorid, von Chlorzink und Acetylchlorid, von konz. Schwefelsäure und anderen Mitteln) oder ein in unerwünschter Weise verändertes (z. B. bei Anwendung von Bromwasserstoffsäure) Ausgangsmaterial zurück.

Beschreibung der Versuche.

Benzpiperoin.

Die Methode von Ch. Hörbye haben wir in folgender Weise verändert: 80 g Pi-peronal (Heliotropin, Schmp. ungefähr 32°, von E. Merck), 150 ccm Methylalkohol, 56 g frisch destillierter Benzaldehyd und 18 g Cyankalium in 60 ccm Wasser. Das Ganze wird in einer braunen Pulverflasche 36 Stdn. geschüttelt, wobei das Benzpiperoin in der tief orangen Lösung zu kristallisieren beginnt. Das mit 50-proz. Methylalkohol gewaschene und 2-mal aus ihm umkristallisierte Benzpiperoin (46 g = 32% d. Th.) zeigt den Schmp. 115°. Hörbye erzielte nur eine Ausbeute von 12%. Wir konnten in einigen Fällen sogar 40% erreichen. Benzpiperoin löst sich olivgrün in konz. Schwefelsäure.

Benzpiperil.

Zu einer siedenden Lösung von 2.5 g Benzpiperoin (Schmp. 115°) in 10—20 ccm Alkohol werden nach M. Böslers 100 ccm Fehlingsche Lösung so rasch tropfenweise zugegeben, daß jene gerade noch gelinde weiterkocht. Dauer 15 Min. Mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnen und nach dem Erkalten das Gemisch von Benzpiperil und Kupferoxydul 2-mal mit 60 ccm siedendem Alkohol behandeln. Daraus kristallisieren 1.7 g bräunlichgelber Prismen. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 117—118°. Ausbeute = 70% d. Th. In diesem Reinheitsgrad wurde es zu allen weiteren Reaktionen verwendet.

⁶⁾ B. 33, 1832 [1900].

⁷⁾ siehe die auf S. 2621 folgende Abhandlung.

Reinstes Benzpiperil (Schmp. 120⁰) zeigt unter dem Mikroskop Lamellen aus dicken Stäbchen. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol. Lösungen stark gelb. Konz. Schwefelsäure löst grünstichig gelb. Gegen kaltes 10-proz. Alkali beständig. Der Methylendioxy-Ring läßt sich nicht aufspalten mit konz. Schwefelsäure, mit siedender 10-proz. Chlorwasserstoffsäure oder mit konz. Jodwasserstoffsäure, wohl aber mit Phosphorpentachlorid, wobei man o-Dioxy-benzil (siehe die folgende Abhandlung) erhält.

0.3297 g Sbst.: 0.8538 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₄. Ber. C 70.85, H 3.96. Gef. C 70.65, H 3.97.

In trockenem Benzol mit Zinn(IV)-chlorid versetzt, tritt Rotfärbung auf, später krystallisiert die Molekülverbindung in dunkelroten Prismen aus. Beim Erwärmen tritt Lösung und unter Dissoziation der Verbindung Aufhellung der Farbe ein. Läßt man abkühlen, so wird die Farbe der Lösung wieder dunkler, und die Molekülverbindung krystallisiert wiederum aus.

2,4-Dinitrophenyl-hydrazon: In absol.-alkohol. Lösung hergestellt, kreßrote Blättchen, Schmp. 183—184⁰, Lösung in konz. Schwefelsäure orange gelb.

0.1118 g Sbst.: 13.0 ccm N (17⁰, 732 mm). — C₁₁H₁₄O₇N₄. Ber. N 12.91. Gef. N 13.18.

2,4,2',4'-Tetranitro-osazon: In absol.-alkohol. Lösung nach Zugabe von einigen Tropfen konz. Salzsäure hergestellt. Rote Krystalle aus Eisessig, Schmp. 270⁰ (Zers.). Konz. Schwefelsäure löst ziegelrot.

0.1520 g Sbst.: 24.7 ccm N (20⁰, 736 mm). — C₂₇H₁₈O₁₀N₈. Ber. N 18.25. Gef. N 18.33.

o-Dimethoxy-benzil.

90 g Veratrumaldehyd, 57.6 g Benzaldehyd, 180 ccm Methylalkohol und 30 g Cyankalium in 90 ccm Wasser. 3 Tage lang geschüttelt. Hierauf von gebildetem Benzoin abfiltrieren, das Filtrat einer Wasserdampf-Destillation unterwerfen, Destillations-Rückstand ausäthern, Äther verjagen. Das zurückbleibende honiggelbe Öl (82 g, ein Gemisch von viel Di- mit wenig Tetramethoxy-benzoin) wird mit Alkohol auf 360 ccm gebracht und hiervon je 40 ccm mit 200 ccm Fehlingscher Lösung oxydiert. Aus dem alkohol. Auszug des Kupferoxydul-Benzil-Gemisches krystallisiert zuerst die Hauptmenge des entstandenen Tetramethoxy-benzils⁸⁾ aus. 1.6 g = 1.1%. Schmp. 220⁰. Nunmehr scheidet sich Dimethoxy-benzil in glänzenden hellgelben Flittern ab. Beide Substanzen können selbst nach langwieriger fraktionierter Krystallisation (aus Alkohol) nicht völlig getrennt werden. Nach Möglichkeit gereinigt, erhält man schließlich 20 g (= 13.5%) Dimethoxy-benzil vom Schmp. 115⁰.

0.1472 g Sbst.: 0.3835 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 4.122 mg Sbst.: 7.080 mg AgJ.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.08, H 5.22, OCH₃ 22.96. Gef. C 71.07, H 5.38, OCH₃ 22.70.

Reinstes Dimethoxy-benzil erhielten wir als Rückstand einer Aluminiumchlorid-Kondensation, in der das verunreinigende Tetramethoxy-benzil vollständig reagiert hatte. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man ein schwach gelbes, schuppiges Krystallpulver oder gelbliche Nadeln. Schmp. 117.5⁰. Die Verbindung besteht in zwei Formen; denn man kann die gelben Nadeln in farblose rautenförmige Blättchen überführen, wenn man eine nicht zu konzentrierte alkohol. Lösung durch plötzliches Abkühlen und durch Schütteln zu möglichst rascher Krystallisation bringt. Dimethoxy-benzil ist

⁸⁾ Beilstein, Handb. d. Organ. Chem., 4. Aufl., VIII. Bd., S. 542.

leicht löslich in Eisessig, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbgrüner, nach längerem Stehen grünlichbraun werdender Farbe.

2.4.2'.4'-Tetranitro-osazon: Rote Krystalle aus Eisessig, Schmp. 249°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst gelbbrot bis rot.

0.1782 g Sbst.: 27.8 ccm N (19°, 728 mm). — $C_{28}H_{22}O_{10}N_8$. Ber. N 17.78. Gef. N 17.47.

Methylendioxy-phenanthrenchinon.

2 g Benzpiperil wurden der Aluminiumchlorid-Reaktion ebenso unterworfen, wie es bei 1-Oxy-phenanthrenchinon geschildert ist (siehe die voranstehende Abhandlung). Man erzielt aus 8 g Benzpiperil 314 mg (= 3.9%) des Chinons. Oft kann die Ausbeute aber noch schlechter sein. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, erzielt man rotbraune Nadelchen vom Schmp. 258—259°. In Eisessig und Xylol sehr schwer löslich. Konz. Schwefelsäure löst braunoliv. Mit alkalischem Hydrosulfit erhält man eine hellgelbe Küpe.

Ein Teil der Gründe, die zu so schlechter Ausbeute führen, konnte aufgeklärt werden, indem neben unerfreulichen schwarzen Produkten auch unverändertes Benzpiperil, aber auch Dioxy-benzil, unter den Reaktionsprodukten festgestellt wurde. Das Auftreten von Dioxy-benzil zeigt, das die Methylendioxy-Gruppe des Benzpiperils durch Aluminiumchlorid aufgespalten wird, und zwar vor dem Eintreten der Diphenyl-Bindung; denn Methylendioxy-phenanthrenchinon wird von Aluminiumchlorid nicht verändert. Daß auch Spuren von 2.4-Dioxy-phenanthrenchinon sich vorfanden, ist nach dem Gesagten selbstverständlich. Abänderungen der Methode führten zu keinen besseren Ergebnissen.

2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon.

2 g Dimethoxy-benzil vom Schmp. 115° wurden mit Aluminiumchlorid in der mehrfach erwähnten Weise in Reaktion gebracht. Wenn die mit Salzsäure behandelte Schmelze 3-mal mit Bisulfit-Lösung ausgezogen wurde, so ist alles Phenanthrenchinon in Lösung gegangen. Es bleibt dann fast 1 g Rückstand. Dieser erwies sich als unverändertes Ausgangsmaterial, ist aber jetzt frei von Tetramethoxy-benzil, das offenbar in der Schmelze praktisch vollkommen reagiert (siehe reinstes Dimethoxy-benzil, S. 2619). Das aus der Bisulfit-Lösung gefällte Rohprodukt enthält also auch Tetramethoxy-phenanthrenchinon. Ferner wurde ein geringer Gehalt an 2.4-Dioxy-phenanthrenchinon festgestellt (siehe die folgende Abhandlung), das man mit Alkohol herausholt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder Xylol gelangt man zu einem Gemisch von etwa 5 Tln. 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon und 1 Tl. Tetramethoxy-phenanthrenchinon, deren verschiedene Krystalle im Mikroskop deutlich sichtbar sind. Die Trennung erfolgt mit siedendem Xylol, wobei alles Tetra- und nur wenig Di- in Lösung geht. Aus dem Waschlösungsmittel krystallisieren die beiden Chinone wieder zusammen aus, und das Tetra kann durch weiteres Umkrystallisieren aus Xylol rein erhalten werden.

Das oben zurückbleibende Dimethoxy-phenanthrenchinon wird noch aus Eisessig umkrystallisiert und bildet dann spitzige, dunkelrote Nadeln vom Schmp. 298° (korr. 303°). Ausbeute 6% d. Th. Die Mischung mit einem uns-

freundlicherweise von dem leider inzwischen verstorbenen Hrn. Geheimrat Pschorr zur Verfügung gestellten Präparat⁹⁾ ergab keine Depression.

0.0201 g Sbst.: 0.0355 g AgJ. — $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$. Ber. OCH_3 23.14. Gef. OCH_3 23.33.

Konz. Schwefelsäure löst mit tiefgelber Farbe. Alkalisches Hydrosulfit gibt eine grünelbe Küpe.

Tetramethoxy-phenanthrenchinon.

In der trocknen Backschmelze mit Aluminiumchlorid reagiert Tetramethoxy-benzil nicht. Wohl aber gelingt seine Kondensation zum Chinon bei Anwendung von Nitro-benzol als Verdünnungsmittel. Nachdem das Rohprodukt aus Eisessig umkrystallisiert ist, bildet Tetramethoxy-phenanthrenchinon olivgrüne Prismen. Ausbeute 0.29 g = 30% d. Th. Schmp. 258°. In Alkohol und Xylol schwer löslich. Die Lösungen sind tiefrot. Konz. Schwefelsäure löst rotbraun. Es besteht vollkommene Identität zwischen ihm und dem im Gemisch mit Dimethoxy-phenanthrenchinon erhaltenen Produkt.

3.566 mg Sbst.: 10.152 mg AgJ.

$C_{14}H_4O_2(OCH_3)_4$. Ber. OCH_3 37.80. Gef. OCH_3 37.62.

403. K. Brass, F. Luther und K. Schoner: Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Dioxy-benzil.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 22. September 1930.)

Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Dioxy-benzil (2.3- oder 3.4- oder *m,p*-Dioxy-benzil) wollten wir zu Morpholchinon gelangen. In der voranstehenden Abhandlung ist gezeigt, daß die Benzolkerne von *o*-Dimethoxy-benzil und wahrscheinlich auch von Benzpiperil in der Schollischen Reaktion derart verknüpft werden, daß 2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon (bzw. 2.3-Methylendioxy-phenanthrenchinon) entsteht (Fall A). Daher konnte man annehmen, daß im Dioxy-benzil, d. h. bei Anwesenheit freier Hydroxyle, die lockernde Wirkung des Aluminiumchlorids sich auf andere Wasserstoffatome erstrecken und somit Fall B eintreten würde, wodurch die Synthese von Morpholchinon verwirklicht worden wäre. Natürlich konnte aber auch die Verknüpfung A (2.3-Dioxy-phenanthrenchinon), bzw. A und B gleichzeitig erfolgen.

Im Anfang schlugen alle Versuche fehl, und es schien fast, als ob Dioxy-benzil mit Aluminiumchlorid überhaupt nicht reagieren würde¹⁾. Erfolg hatten wir erst, als wir Nitro-benzol als Verdünnungsmittel wählten, die Reaktions-Temperatur auf 100° hielten und kurze Zeit auf 160° erhöhten. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte förderte dann in einer Ausbeute von 25% eine Verbindung zutage, die sich als ein Dioxy-phenanthrenchinon erwies. Aber es war weder Morpholchinon, noch 2.3-Dioxy-phenanthrenchinon. Das Produkt hatte zwar große Ähnlichkeit mit Morpholchinon; denn seine Diacetylverbindung schmolz bei 197—198° (die des Mor-

⁹⁾ loc. cit.

¹⁾ K. Brass, Ztschr. angew. Chem. 42, 602 [1929].