

diamin in siedendem Eisessig setzen sie sich auch nach stundenlangem Kochen nicht um.

3.678 mg Sbst.: 11.503 mg CO₂, 1.317 mg H₂O.

C₂₂H₁₂O₂ (308.10). Ber. C 85.69, H 3.93. Gef. C 85.30, H 4.01.

Dimethyl-[3.4-phthalyl-phenanthrenchinon] (V, X = CH₃).

Bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, goldgelbe Blättchen vom Schmp. 294° (nach vorheriger Dunkelfärbung). Sie gleichen im übrigen in ihren Eigenschaften der vorigen Verbindung.

2.973 mg Sbst.: 9.263 mg CO₂, 1.273 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₂ (336.13). Ber. C 85.69, H 4.80. Gef. C 84.97, H 4.79.

α, β-Di-[naphthyl-2]-äthan.

Wurde aus 2-Chlormethyl-naphthalin mit einem Überschuß von Natriumdraht in Äther dargestellt. Die Reaktion geht leicht vonstatten. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ist mit dem von F. Friedmann¹⁶⁾ auf anderem Wege dargestellten Dinaphthyl-äthan in allen seinen Eigenschaften identisch.

α, β-Di-[naphthyl-2]-äthylen (III).

Entsteht aus der vorigen Verbindung nach der Dehydrierungs-Methode von Zelinsky (l. c.) mit platinierter Kohle. Es deckt sich mit dem bereits von Wislicenus und Wren (l. c.) dargestellten Dinaphthyl-äthylen in allen seinen Eigenschaften. Eine weitere Wasserstoff-Abspaltung konnte nicht festgestellt werden.

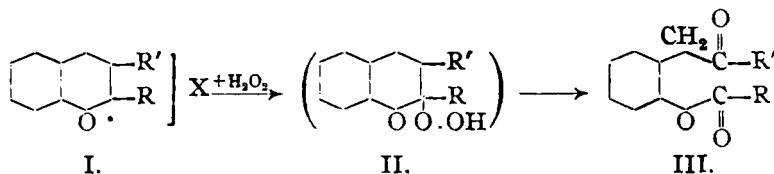
Die in dieser Arbeit angegebenen Mikroanalysen wurden in freundlicher Weise von Hrn. Privatdozent Dr. Max Boetius ausgeführt.

329. F. Quint und W. Diltthey: Zur Kenntnis der Oxydation von Pyreniumsalzen (Über Pyreniumsalze, XIV¹⁾).

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

(Eingegangen am 6. Juli 1931.)

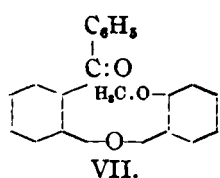
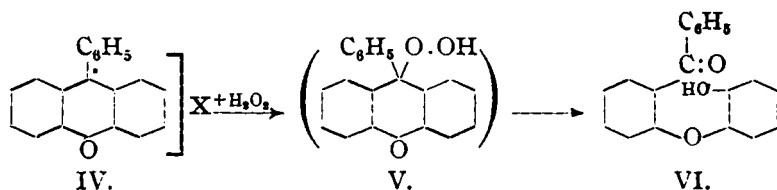
Vor kurzem¹⁾ konnte mitgeteilt werden, daß Benzopyrenium-perchlorate durch Wasserstoffsperoxyd sehr leicht derart oxydiert werden, daß Derivate des *o*-Oxy-desoxy-benzoins (III) entstehen und somit eine oxydative Aufspaltung des Pyreniumringes in 2.3-Stellung stattfindet:



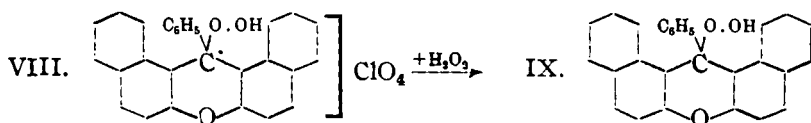
¹⁶⁾ B. 49, 1352 [1916].

¹⁾ XIII. Mitteil.: Journ. prakt. Chem. [2] 131, 1 [1931]; Nomenklatur: B. 62, 1836 [1929]. Der Name Pyreniumsalze hat vor Pyrylium- und Pyronium- auch den Vorteil, daß eine Verwechslung mit Pyrryl- (d. h. Pyrrolderivaten) und Salzen des Pyrons ausgeschlossen ist.

Wie schon angedeutet, ließ sich die Reaktion auf Phenyl-xantheniumsalze übertragen, wobei, da eine Aufspaltung in 2.3-Stellung unwahrscheinlich schien, ein Hydroperoxyd-Derivat (V) erwartet wurde. Ein solches wurde jedoch zunächst nicht gefaßt, sondern es fand Ablösung eines Phenylkerns vom zentralen C-Atom unter Bildung eines 2-[2'-Oxy-phenoxy]benzophenons (VI) statt:



Als Beweis hierfür diene die Synthese von VI aus *o*-Oxy-benzophenon und *o*-Brom-anisol nach Ullmann. Das erhaltene Methoxy-Derivat VII war mit dem Methylierungsprodukt von VI identisch und ergab bei der Entmethylierung mit Aluminiumchlorid das freie Phenol VI (beides durch Mischprobe erwiesen). Somit war das Xantheniumsalz IV zwar aufgespalten worden, aber in scheinbar anderer Weise als das Benzo-pyreniumsalz I. Die Übertragung der Reaktion auf das Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat (VIII) lieferte den Schlüssel für den Reaktions-Mechanismus, da es hier gelang, das erwartete Hydroperoxyd IX in Substanz zu fassen:



Es zeigt alle Eigenschaften, die einer solchen Substanz zukommen müssen, und gleicht in jeder Beziehung dem vor kurzem von H. Wieland und J. Maier²⁾ beschriebenen Triphenylmethyl-hydroperoxyd. In Alkalien unlöslich, liefert es mit Überchlorsäure glatt das Perchlorat VIII zurück, setzt aus Jodkalium in Eisessig oder Aceton Jod in Freiheit, addiert gern jedes Lösungsmittel, aus welchem es umkrystallisiert wird, z. B. Aceton, Benzol, Pyridin, zeichnet sich aber vor jenem aus durch größere Beständigkeit, da trockne Präparate sich monatelang unverändert halten. In Lösung allerdings findet eine Umwandlung statt, die in Eisessig zu einem blauen, in Alkohol rot fluoreszierenden Körper führt, mit dessen Untersuchung man sich noch beschäftigt.

Über den Verlauf dieser Wasserstoffsuroxyd-Oxydationen läßt sich nunmehr folgendes sagen: Da nachgewiesenermaßen die Oxydation das Salz selbst betrifft und nicht etwa die vorher durch Hydrolyse entstandene Pseudobase, muß man als Eingriffsstelle des Suroxyds das heteropolare Kohlenstoffatom, das Koordinations-Zentrum des Salzes, ansehen. In die

²⁾ H. Wieland u. J. Maier, B. 64, 1205 [1931].

an diesem befindliche, durch einen Punkt bezeichnete Lücke lagert sich das Peroxyd ein unter sofortiger oder allmählicher Abspaltung von Überchlorsäure, wobei sich die Hydroperoxyd-Derivate II, V und IX bilden, deren Faßbarkeit von ihrer Beständigkeit weitgehend abhängt. In den Fällen II und V gelang die Isolierung bisher nicht, da sie sich intramolekular umlagern. Dabei tritt Aufspaltung des Pyreniumringes ein, wobei in allen Fällen am früheren heteropolaren C-Atom eine C:O-Gruppe entsteht, während das andere Ende der Spaltlücke die Hydroxylgruppe aufnimmt, die sich eventuell weiter verändert (Umlagerung in die Keto-Form).

Die mitgeteilten Versuche sprechen entschieden gegen die heute noch hier und da übliche Formel als Oxoniumsalze mit vierwertigem Sauerstoff und Ringsystem von benzol-artiger Beständigkeit, aber auch eine Chinocarbonium-Formel wird unwahrscheinlich, da sie Oxydation zu einem chinon-artigen Körper erwarten ließe. Es ist recht wahrscheinlich, daß das Ausbleichen mancher Farbstoffe einen Verlauf nimmt, der dem hier skizzierten entspricht.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-xantheniumperchlorat (IV).

Zur Darstellung wurde das Verfahren von Gomberg und Cone³⁾ insofern abgeändert, als der nach Aufarbeitung der Grignard-Lösung und Abdestillieren des Benzol-Äther-Gemisches verbleibende Rückstand nach Aufnehmen in Eisessig direkt mit 70-proz. Überchlorsäure gefällt wurde. Die Analyse zeigt, daß ein wasser-freies Salz vorliegt.

0.1332 g Sbst.: 0.3114 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 0.0848 g AgCl.

C₁₀H₁₀O₃Cl. Ber. C 63.93, H 3.67, Cl 9.94. Gef. C 63.76, H 4.18, Cl 10.15.

Oxydation des Phenyl-xantheniumperchlorats: 2-[2-Oxy-phenoxy]-benzophenon (VI).

5 g Perchlorat werden fein pulverisiert in 50 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit 10 ccm Perhydrol versetzt. Nach 2—3 Stdn. ist alles in Lösung gegangen, die Fluoreszenz verschwunden, und farblose Krystalle beginnen auszufallen. Unter vorsichtiger Zugabe von Wasser führt man die Krystallisation zu Ende. Ausbeute 3.4 g. Das Reaktionsprodukt ist nahezu rein. Aus Ligroin fällt es in derben Prismen; aus verd. Alkohol scheiden sich seidenglänzende Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt bei 104° liegt. Konz. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz. Sie gehen unter Gelbfärbung in heiße verd. Natronlauge, woraus sich beim Abkühlen das Natriumsalz in schönen, gelben Blättchen abscheidet, welche letztere mit Säuren das Ausgangsprodukt unverändert zurückgeben (Mischprobe).

4.973 mg Sbst.: 14.340 mg CO₂, 2.17 mg H₂O⁴⁾.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 78.59, H 4.86. Gef. C 78.64, H 4.88.

Bei der Zinkstaub-Destillation des Oxydationsproduktes erhält man in guter Ausbeute 9-Phenyl-xanthen neben geringen Mengen Phenol.

Methylierung des 2-[2-Oxy-phenoxy]-benzophenons (VI → VII).

1 g des oben beschriebenen Oxydationsproduktes löst man in 15 ccm siedendem Alkohol und setzt rasch 1 ccm 50-proz. Kalilauge und 2 ccm

³⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, A. 370, 160 [1909].

⁴⁾ Die Mikroanalysen sind von Dr. Schoeller, Berlin.

kochend heißes Dimethylsulfat hinzu. Ist die stürmische Reaktion zu Ende, so beginnt sofort das Methylierungsprodukt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 128—129° auszufallen. Es ist analysenrein, da ein nochmaliges Umlösen aus Alkohol den Schmelzpunkt nicht mehr ändert. Ausbeute 1 g. In Natronlauge ist es unlöslich. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist gelb.

0.1007 g Sbst.: 0.2903 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 3.628 mg Sbst.: 2.890 mg AgJ.
C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 78.91, H 5.30, OCH₃ 10.19. Gef. C 78.62, H 5.31, OCH₃ 10.52.

Die Entmethylierung gelingt leicht durch mehrstündiges Kochen der Substanz in wenig thiophen-freiem Benzol mit der 2—3-fachen Menge Aluminiumchlorid. Das Entmethylierungsprodukt erwies sich durch Mischprobe (Schmp. 104°) als identisch mit dem Oxydationsprodukt.

Synthese des 2-[2-Methoxy-phenoxy]-benzophenons (VII) aus 2-Oxy-benzophenon und 2-Brom-anisol⁵⁾.

Zu einer Natriumalkoholat-Lösung aus 30 ccm Methylalkohol und 1.9 g (1 Mol.) Natrium gibt man 16 g 2-Oxy-benzophenon (1 Mol.), 20 g 2-Brom-anisol (1 Mol.) und etwa 0.2 g Ullmann-Kupfer. Nachdem man den Alkohol abgedampft hat, erhitzt man mit aufgesetztem Steigrohr bis zum Sieden des 2-Brom-anisols noch 2—3 Stdn. Nach häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol (Tierkohle) erhält man perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 127—128°. Im Gemisch mit dem methylierten Oxydationsprodukt des Phenyl-xantheniumperchlorats trat keine Depression auf. Ausbeute 4 g.

Oxydation des Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorats (VIII).

Überläßt man eine Suspension von 5 g Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat⁶⁾ in 200 ccm Eisessig nach Zugabe von 30—40 ccm Perhydrol bei Zimmer-Temperatur sich selbst, so setzt nach kurzer Zeit spontan Krystallisation des farblosen Reaktionsproduktes ein, die nach etwa 1 Stde. beendet ist. Aus Benzol-Petroläther erhält man Prismen oder Blättchen, die bei 167—168° unt. Zers. und Braunfärbung schmelzen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, welches in der Trockenpistole bei 111° und 20 mm Druck ohne Schmelzpunkts-Änderung entfernt werden konnte. Ausbeute 2.5—3 g.

0.1430 g Sbst.: 0.4351 g CO₂, 0.0621 g H₂O.
C₂₇H₁₈O₃. Ber. C 83.05, H 4.65. Gef. C 82.98, H 4.85.

In Aceton löst sich die benzol-haltige Substanz schon in der Kälte; beim Reiben mit einem Glasstab krystallisiert sie nunmehr mit 1 Mol. Aceton aus; Schmp. 167—168°.

0.1637 g Sbst.: 0.4801 g CO₂, 0.0799 g H₂O.
C₂₇H₁₈O₃ + Aceton. Ber. C 80.32, H 5.40. Gef. C 79.99, H 5.46.

Aus Pyridin-Petroläther krystallisiert der Körper mit 1 Mol. Pyridin. Schmp. ca. 127°.

4.344 mg Sbst.: 0.115 ccm N (21°, 767 mm).
C₂₇H₁₈O₃ + C₅H₅N. Ber. N 2.99. Gef. N 3.10.

⁵⁾ F. Ullmann u. P. Sponagel, A. 350, 83 [1906].

⁶⁾ M. Gomberg u. L. H. Cone, A. 370, 170 [1909].

Ausgenommen in Petroläther, löst sich das Peroxyd leicht in allen organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst es sich braunrot mit schwach grüner Fluorescenz, die nach einigen Tagen orange gelb wird. In der Durchsicht ist die Lösung dann blauviolett. Aus einer Kaliumjodid-Lösung in Aceton wird in der Kälte sofort Jod freigemacht (Jodstärke-Probe). Bei dem Nachweis des Wasserstoffperoxyds nach Griebel⁷⁾ konnten zwar keine schwarzvioletten Krystalle erhalten werden, doch färbte sich die Lösung intensiv rötlich-braun. Eine Lösung des Hydroperoxyds in Eisessig gibt mit 70-proz. Überchlorsäure sofort das Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat zurück.

330. H. Dieterle, A. Salomon und E. Nosseck: Zur Konstitution des Alkannins.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt/Main.]

(Eingegangen am 16. Juli 1931.)

Eine Veröffentlichung von H. Raudnitz, L. Redlich und F. Fiedler¹⁾ veranlaßt uns, schon jetzt Bruchstücke einer Arbeit über Alkannin, mit dem der eine von uns (Dieterle) sich schon seit dem Jahre 1926 beschäftigt hat, zu veröffentlichen.

Unsere Arbeiten stehen mit den Ergebnissen der oben genannten Forscher in folgenden Punkten in Übereinstimmung: Die Funktion der vier im Alkannin enthaltenen Sauerstoffatome wurde von uns in analoger Weise aufgeklärt. Zwei Sauerstoffatome sind in Form von Hydroxylgruppen und zwei als Carboxylgruppen verankert. Auch die Haftstellen der Hydroxylgruppen konnten wir nach der Dimrothschen Methode in Übereinstimmung mit den oben genannten Forschern festlegen.

Es gelang uns, das für unsere Versuche benötigte Alkannin in krystalliner Form herzustellen. Auf Grund unserer Untersuchungen müssen wir dem Alkannin die Formel $C_{16}H_{14}O_4$ (vergl. Liebermann und Römer²⁾) zuerteilen und stehen hiermit im Gegensatz zu der oben erwähnten Arbeit ($C_{16}H_{14}O_4$). Die Richtigkeit unserer Formel glauben wir durch die Herstellung eines Diacetates und eines Tetraacetates stützen zu können.

Bei der Zinkstaub-Destillation haben wir β -Methyl-anthracen erhalten, das durch Analyse, Schmp., Misch-Schmp. und Aufoxydation zur Anthrachinon- β -carbonsäure identifiziert wurde. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß auch Anthrachinon die Grundverbindung des Alkannins sein muß. Für die Konstitutions-Bestimmung sehr wertvolle Resultate ergab die Ozonisation in Chloroform-Lösung. Hierbei findet bereits nach kurzer Zeit die Abscheidung eines purpurroten, krystallinen Körpers von der Formel $C_{18}H_8O_8$ und dem Schmp. 140^0 statt. Dieser Verbindung schreiben wir die Konstitution einer Dioxy-naphthochinon-dicarbonensäure zu; das Absorptionsspektrum zeigt eine Bande im Grün. Beim Erhitzen der Säure auf Schmelztemperatur spaltet sich Kohlendioxyd ab, woraus wohl geschlossen werden kann, daß die beiden Carboxylgruppen am selben C-Atom verankert sind. Daß die beiden Hydroxylgruppen noch vorhanden sind, konnte durch Herstellung des Diacetates $C_{17}H_{12}O_{10}$ festgestellt werden. Wird die Säure weiter ozonisiert, so wird ein Aldehyd von der Formel

⁷⁾ C. Griebel, Mikrochemie, Bd. III, 313 [1931].

¹⁾ B. 64, 1835 [1931].

²⁾ B. 20, 2428 [1887].