

40-proz. Aceton blieb der Schmp. bei 133° konstant. Farblose, mikroskopische Nadeln.

0.0280, 0.0338 g Sbst.: 0.94, 1.22 ccm n_{20}^{KOH} (log $f_N = 83359$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. N 2.36. Gef. N 2.29, 2.46.

0.0344, 0.0360 g Sbst.: 1.98, 2.06 ccm $n_{20}^{\text{Rhodan-Lösung}}$ (log $f_{Br} = 66409$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. Br 26.95. Gef. (nach Kimura²³) Br 26.55, 26.40.

b) Amidierung über das Säure-chlorid: In ganz gleicher Weise wie bei der *oleo*-Dibrom-stearinsäure wurde *elaido*-Dibrom-stearinsäure-chlorid mit *p*-Xenylamin umgesetzt.

elaido-Dibrom-stearinsäure-chlorid: Aus 4.42 g (0.01 Mol) *elaido*-Dibrom-stearinsäure und 2 ccm (0.025 Mol) Thionylchlorid dargestellt. Schwach gelbes Öl.

elaido - Dibrom - stearinsäure - *p* - xenylamid: 0.01 Mol *elaido*-Dibrom-stearinsäure-chlorid, gelöst in 100 ccm trockenem Chloroform, wurde mit 3.4 g (0.02 Mol) *p*-Xenylamin in 50 ccm trockenem Chloroform umgesetzt. Nach Entfernen des überschüssigen Amins und Pyridins wurde ein schwach rosa gefärbtes Roh-produkt in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. 1 g davon wurde aus je 150 ccm 95-proz. Aceton mehrmals umkrystallisiert: Farblose, mikroskopische Nadeln vom Schmp. 133.5°. Eine Mischprobe mit dem durch Bromieren des Elaidinsäure-*p*-xenylamides erhaltenen Produkt zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

0.0318, 0.0280 g Sbst.: 1.13, 0.94 ccm n_{20}^{KOH} (log $f_N = 83359$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. N 2.36. Gef. N 2.42, 2.29.

0.0301, 0.0283 g Sbst.: 1.78, 1.63 ccm $n_{20}^{\text{Rhodan-Lösung}}$ (log $f_{Br} = 66409$).
 $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{ONBr}_2$. Ber. Br 26.95. Gef. (nach Kimura) Br 27.29, 26.29.

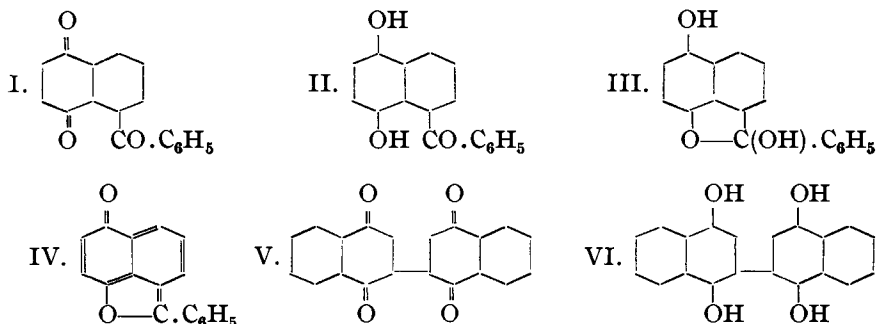
399. Roland Scholl, Joachim Donat und Sigfrid Hass: Die Halochromie des 5-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinons.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 12. Oktober 1935.)

5-Benzoyl-1.4-naphthochinon (I) und 5-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinon (II) sind die Artgenossen von 1-Benzoyl-anthrachinon und -anthrahydrochinon in der Naphthalin-Reihe. 1-Benzoyl-anthrachinon wird in konz. Schwefelsäure durch Aluminiumpulver, 1-Benzoyl-anthrahydrochinon durch konz. Schwefelsäure (bzw. andere starke Säuren) allein, nach Übergang in die Oxanthron-Form, in das smaragdgrüne Sulfat des früher für ein radikalisches Anthroxyl gehaltenen violetten 2-Phenyl-6.7-benzoylen- β , β' -benzofurans verwandelt¹⁾. Es erschien reizvoll zu untersuchen, ob die Vertreter in der Naphthalin-Reihe ein entsprechendes Verhalten zeigen, also in das halochrome Sulfat eines tieffarbigen 2-Phenyl-6.7-acroylen- β , β' -benzofurans der Formel IV übergehen würden.

¹⁾ B. 66, 514 [1933].



Die Untersuchung hat folgendes ergeben: Die bräunlich-gelbe Lösung des 5-Benzoyl-1.4-naphthochinons in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit Aluminiumpulver rasch lebhaft rubinrot, in dünner Schicht violett, mit leuchtend blauer Fluoreszenz. Dieselbe Lösung entsteht sofort beim Eintragen von 1-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinon in konz. Schwefelsäure. Ganz ähnliche Erscheinungen treten auf bei Verwendung von 70-proz. warmer Überchlorsäure an Stelle von konz. Schwefelsäure. Versetzt man acetonische Lösungen des Benzoyl-naphthohydrochinons mit 70-proz. Schwefelsäure oder Überchlorsäure oder leitet Chlorwasserstoff ein, so scheiden sich alsbald dunkelviolette, im durchfallenden Lichte rote, stark goldglänzende Krystalle der entsprechenden Salze aus, die mit konz. Schwefelsäure und warmer Überchlorsäure Lösungen von der gleichen rubinroten Farbe und blauen Fluoreszenz geben, wie sie aus dem Chinon bzw. Hydrochinon mit Schwefelsäure und Überchlorsäure mit bzw. ohne Aluminiumpulver unmittelbar entstehen. Es liegen demnach Salze ein und derselben Klasse vor.

Die festen Salze lösen sich in organischen Mitteln mehr oder weniger leicht mit blauer Farbe. Diese Lösungen, zumal die in Alkohol, verfärben sich aber alsbald, die Lösungen in Aceton, Alkohol und konz. Schwefelsäure werden durch Wasser sofort unter Bildung gelber Niederschläge entfärbt. Es können also nicht wohl, was nach den Vorversuchen zu vermuten war, halochrome Salze eines Acrolylen-benzofurans IV vorliegen, es müßte denn sein, daß dieses durch Wasser im Furanring sofort Wasser anlagerte bzw. hydrolytisch aufgespalten würde, wofür keine Anhaltspunkte vorhanden sind.

Man muß daher annehmen, daß es sich um stark halochrome Salze des 5-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinons handelt. Um diese Annahme sicher zu stellen, bedurfte es eines einheitlichen Salzes zur Bestimmung der Menge des durch Wasser daraus erhältlichen reinen Benzoyl-naphthohydrochinons. Sulfat bzw. Chlorid entsprachen dieser Forderung nicht, da sie mehr H_2SO_4 bzw. HCl enthielten, als dem Molekülverhältnis 1 : 1 und weniger als dem Verhältnis 1 : 2 entspricht. Das Perchlorat konnte dagegen leicht rein von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_3$, $HClO_4$ erhalten werden. Aus der beim Erhitzen dieses Salzes in natriumacetat-haltigem Aceton und Versetzen mit heißem Wasser erhaltenen Lösung krystallisierten an die 90% d. Th. an reinem 5-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinon. Damit dürfte der Beweis erbracht sein, daß in der Tat halochrome Salze des 5-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinons vorliegen. Da dieses Keto-phenol mehrere Angriffspunkte für die Bildung von Oniumsalzen aufweist, ist von vornherein nicht zu sagen und soll auch nicht erörtert werden, welche Atome zu Trägern positiver

Ladungen werden. Es möge aber zu dieser Frage darauf hingewiesen sein, daß nach Russig²⁾ schon 1.4-Naphthohydrochinon (gleich seinen Methyläthern) violettrot, nach Caille³⁾ andererseits 1-Benzoyl-naphthalin orangefarben in konz. Schwefelsäure, also beide mit starker Farbvertiefung, in halochromer Lösung gehen.

5-Benzoyl-1.4-naphthohydrochinon wäre eine 1.4-Oxy-carbonyl-Verbindung. Neben der offenen Formel II kommt daher auch die furanoide Lactolring-Formel III für die Verbindung als solche wie für ihre halochromen Salze in Frage. Sichere Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Frage haben wir in der Naphthalin-Reihe nicht. Erscheinungen in der Anthracen-Reihe sprechen zu gunsten von Formel III. Aus Benzoylen-morphanthridon und siedendem Alkohol. Kali entsteht z. B. u. a. eine Verbindung, für die eine solche furanoide Lactolring-Formel wahrscheinlich gemacht werden konnte⁴⁾.

Am Schluß wird über einige Versuche betreffend das Verhalten des Bi-1.4-naphthochinonyls-(2) (V) bei der Reduktion berichtet. Dieses Chinon enthält je 3 Carbonyle zweimal in gleicher Stellung zu einander wie die 1-Aroyl-anthrachinone und wurde herangezogen zu einer Zeit, als die bei der Reduktion der Aroyl-anthrachinone entstehenden Aroyl-benzoylenbenzofurane noch für Anthroxyle gehalten wurden¹⁾. Das Ergebnis konnte nach unseren heutigen Kenntnissen natürlich nicht den damaligen Erwartungen entsprechen und bestand lediglich in der Auffindung eines aus den Verbindungen der Formeln V und VI entstehenden schwarzvioletten Chinohydrons.

Beschreibung der Versuche.

5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4).

O. Kegel⁵⁾ hat das Chinon durch Oxydation des α -Benzoyl-naphthalins mit Chromsäure in Eisessig gewonnen. Seinen Angaben ist zu entnehmen, daß die Ausbeuten „sehr gering“ sind und die Oxydation nicht immer gelingt. Wir gelangten bei Befolgung der Kegelschen Vorschrift zu Ausbeuten von 1 bis höchstens 5% d. Th. Nach folgender Vorschrift, dem Ergebnis zahlreicher Versuche, die sich von der Kegelschen durch Arbeiten mit höherer Chromsäure-Konzentration, aber bei niedrigerer Temperatur unterscheidet, erhält man das reine Chinon in einer Ausbeute von 25%. In eine in Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Lösung von 100 g CrO₃ in 100 ccm 30-proz. Essigsäure trägt man an der Turbine eine Lösung von 10 g α -Benzoyl-naphthalin in 100 ccm Eisessig von 15—20° in 20 Min. teilweise so rasch ein, daß die Temperatur nicht über 5—10° ansteigt, und gießt sofort in 2 l Wasser. Der sich beim Rühren ballende Niederschlag wird bei 60—70° getrocknet und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 152°.

5-Benzoyl-naphthohydrochinon-(1.4).

In Anlehnung an die Vorschrift von O. Kegel⁵⁾ versetzten wir eine Lösung von 2.7 g 5-Benzoyl-1.4-naphthochinon in 46 ccm Alkohol mit einer durch wenig Salzsäure geklärten Lösung von 2.5 g Zinnchlorür in

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 51 [1900].

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 769 [1908]; Bull. Soc. chim. France [4] **8**, 654 [1905].

³⁾ Scholl, Müller, B. **68**, 807, Formel XIV [1935].

⁴⁾ A. **247**, 182 [1888].

13 ccm Alkohol, kochten 5 Min. und gossen in 200 g heißes Wasser. Es krystallisierten 2.5 g Benzoyl-naphthohydrochinon in hellgelben Nadeln. Aus Benzol bei raschem Abkühlen gleichfalls Nadeln, bei langsamem Abkühlen perlmutterglänzende, hellgelbe Blätter. Wir fanden den Schmelzpunkt der reinen Verbindung bei 194—196° (unkorr., Kegels Angabe: 190—191°, nach Schwärzung bei 187°).

Perchlorat: Trägt man Benzoyl-naphthohydrochinon in erwärmte 70-proz. Überchlorsäure ein, so verwandelt es sich alsbald in das violett-blaue, im durchfallenden Lichte rote, goldglänzende Perchlorat, das aber von überschüssiger Säure schwer zu befreien ist. Besser löst man daher das Benzoyl-naphthohydrochinon (5 g) in reinem Aceton (etwa 60 ccm), versetzt mit 70-proz. Überchlorsäure (60 ccm), wobei Erwärmung eintritt, kühlt rasch wieder ab, läßt 2 Stdn. stehen, sammelt das Perchlorat auf einer Glasfritte und wäscht mit gut gekühltem Aceton (70 ccm) nach. Violette, goldglänzende Stäbchen.

0.1814 g Sbst.: 0.0730 g AgCl.

$C_{17}H_{12}O_3, HClO_4$. Ber. Cl 9.73. Gef. Cl 9.96.

Das Perchlorat löst sich in organischen Mitteln blau, wird aber dabei zumeist rasch unter Entfärbung dissoziiert. Verhältnismäßig beständig ist die Lösung in Essigsäure-anhydrid. Mit Wasser allein bildet sich Benzoyl-naphthohydrochinon, aber in unreiner Form (z. T. oxydiert), zurück. Für den Ausbeute-Versuch übergossen wir 1 g Perchlorat mit 15 ccm heißem Aceton, das vorher mit 0.5 g Natriumacetat versetzt worden war, und fügten nach kurzem Kochen 40 g Wasser von 75° hinzu. Aus der gelben Lösung krystallisierten beim Erkalten 0.63 g, d. s. 87.5% d. Th., an reinem Benzoyl-naphthohydrochinon vom Schmp. 191.5—193°. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 192—193.5°) zeigte keine Schmp.-Depression.

Chlorid: Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die gekühlte Lösung von Benzoyl-naphthohydrochinon (2.5 g) in Aceton (30 ccm) wird die Lösung über grün rasch dunkelblau und scheidet das Chlorid alsbald in violetten, goldglänzenden Krystallen aus (1.4 g). Mit HCl-gesättigtem Aceton gewaschen und rasch getrocknet.

0.1073 g, 4.453 mg Sbst.: 0.0622 g, 2.590 mg AgCl.

$3 C_{17}H_{12}O_3, HCl + C_{17}H_{12}O_3, 2 HCl$. Ber. Cl 14.33. Gef. Cl 14.34, 14.38.

Danach liegt anscheinend eine Mischung von Mono- mit Di-chlorhydrat vor. Das Salz gibt, mit warmem Wasser zersetzt, ein nach 2-maligem Umkrystallisieren besonders reines, hellgelbes Benzoyl-naphthohydrochinon (Ausbeute 69% d. Th.).

Sulfat: Die Lösung des Benzoyl-naphthohydrochinons (0.5 g) in Äther-Aceton (5 g, 1 : 1) wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure (3 ccm) sofort dunkelblau und scheidet bei —15° goldglänzende, dunkelvioletten Nadeln eines Sulfates aus, das nach der Analyse (gef. S 10.54) eine Mischung von $C_{17}H_{12}O_3, H_2SO_4$ mit $C_{17}H_{12}O_3, 2 H_2SO_4$ zu sein scheint. Löst sich in konz. Schwefelsäure schön rubinrot (in dünner Schicht violett) und wird durch kaltes Wasser, wie das Perchlorat und Chlorhydrat, nur langsam zersetzt.

Mit Zinntetrachlorid wird die ätherische Lösung des Benzoyl-naphthohydrochinons sofort blau und scheidet die Molekülverbindung in goldglänzenden Krystallen ab.

Diese Verbindung oder das Chlorhydrat hat schon Kegel (a. a. O.) beobachtet, aber für ein Chinhydron gehalten, was nicht zutreffen kann, da beim Zusammengießen alkohol. Lösungen von Benzoyl-naphthochinon und Benzoyl-naphthohydrochinon kein Chinhydron entsteht.

6-Methyl-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4).

Aus 2-Methyl-1-benzoyl-naphthalin⁶⁾ mit Chromsäure in Essigsäure unter den oben für 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) angegebenen Bedingungen. Ausbeute 18%. Die Verbindung schmilzt bei 146°.

2.6-Dimethyl-1-benzoyl-naphthalin.

2.6-Dimethyl-naphthalin gibt mit einem Überschuß von Benzoylchlorid mit Aluminiumchlorid 2.6-Dimethyl-1.5-dibenzoyl-naphthalin⁷⁾. Für die Darstellung von 2.6-Dimethyl-1-benzoyl-naphthalin verwendet man berechnete Mengen von Benzoylchlorid, versetzt eine Lösung von 56 g 2.6-Dimethyl-naphthalin in 50 g Benzoylchlorid und 50 ccm Schwefelkohlenstoff langsam mit 80 g Aluminiumchlorid in 200 ccm Schwefelkohlenstoff (starke Entwicklung von Chlorwasserstoff) und arbeitet in der üblichen Weise auf. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wird in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert. Der größte Teil geht bei 246—250° bei 13—14 mm über, bei erneuter Destillation bei 248—250° bei 16 mm. Beim Anreiben mit Äther erstarrt das Öl und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus 2¹/₂ Tln. Alkohol rein. Schmp. 83—84°.

2.6-Dimethyl-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4).

Aus 2.6-Dimethyl-1-benzoyl-naphthalin mit Chromsäure in Essigsäure wie oben für 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4). Ausbeute bis zu 32%. Schmp. 169°.

Bi-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)] (Alfred Keller).

Von den zahlreichen Vorschriften zur Darstellung des für die Reduktion benutzten Bi-1.4-naphthochinonyls-(2)⁸⁾ befolgten wir die von Witt und Dedichen. Schon Goldschmidt und Wessbecher (a. a. O.) geben an, daß die Lösung des Dichinons in Eisessig mit Zinkstaub farblos, diese farblose Lösung an der Luft violettbraun wird. Bamberger, Böcking und Kraus⁹⁾ glauben das Bi-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)] („Dinaphthyl-dihydrochinon“) als unreines Nebenprodukt durch Erhitzen von β -Naphthochinon- β -diazid mit verd. Schwefelsäure in „violettroten Flocken“ erhalten zu haben.

Wir reduzierten die gelbe Lösung des Dichinons in Eisessig bei etwa 35° mit Zinkstaub. Sie wird erst violett, dann farblos und scheidet, vom Zinkstaub in Kohlendioxyd-Atmosphäre rasch abfiltriert, beim Erkalten und Zusatz von konz. Salzsäure das Bi-[1.4-dioxy-naphthyl-(2)] in farblosen, feinen, zu Sternen und Drusen vereinigten Nadeln aus. Diese farblosen Nadeln sind luft-empfindlich und nehmen, auch wenn gut getrocknet, an der Luft alsbald eine bläuliche Anlauffarbe an. Die Lösungen in organischen Mitteln werden beim Erhitzen an der Luft violett und scheiden dann beim Erkalten schwarzviolette, metallisch glänzende Nadeln des Chinhydrans

⁶⁾ Fritz Mayer u. A. Sieglitz, B. **55**, 1852, 2940 [1922]. Wir benutzten die von diesen Autoren angegebene 2. Vorschrift aus 2-Methyl-naphthalin und Benzoylchlorid.

⁷⁾ Clar, Wallenstein, Avenarius, B. **62**, 953 [1929].

⁸⁾ Staub, Smith, Journ. chem. Soc. London **47**, 104 [1885]; Meldola, Hughes, Journ. chem. Soc. London **57**, 632, 808 [1890]; B. **32**, 868 [1899]; Chattaway, Journ. chem. Soc. London **67**, 661 [1895]; Witt, Dedichen, B. **30**, 2663 [1897]; Liebermann, Schloßberg, B. **32**, 546 [1899]; St. Goldschmidt, Wessbecher, B. **61**, 373 [1928].

⁹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 263 [1923]; vergl. Korn, B. **17**, 3025 [1884].

(s. u.) ab. Zusatz von etwas Zinnchlorür verhindert die Verfärbung, doch hinterlassen die Krystalle dann bei der Verbrennung einen zinnhaltigen Rückstand. Dasselbe beobachtet man bei der Darstellung der Verbindung aus dem Dichinon mit alkalischem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Auf die Elementaranalyse wurde daher verzichtet und ein weiterer Versuch in dieser Richtung bei der beschränkten, zur Verfügung stehenden Menge nicht angestellt. Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt: Sie beginnt sich bei 190° unter Bräunung zu zersetzen, bei 250° ist sie schwarz.

Chinhydron¹⁰⁾.

Man trägt 0.2 g des festen Tetraoxy-binaphthyls in eine siedende Lösung von 0.2 g des Dichinons in Eisessig ein. Die sofort auftretende rotviolette Farbe wird in dem Maße dunkler, als das Tetraoxy-binaphthyl in Lösung geht. Nach dem Erkalten ist das Chinhydron in feinen, zu Büscheln vereinigten, schwarzvioletten, metallisch glänzenden Nadeln auskrystallisiert. Durch Umlösen aus Eisessig gereinigt, beginnt es sich, wie die Komponenten, bei etwa 200° zu zersetzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 75.93, H 3.82.
Gef. „ 76.01, 75.88, „ 4.02, 4.03.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankt der eine von uns (Donat) für die gewährte Beihilfe wärmstens.

400. G. Menschikow und W. Rubinstein:

Über ein Alkaloid aus *Trichodesma incanum* D. C. (I. Mitteil.).

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts in Moskau.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Trichodesma incanum D. C., eine zur Familie der Borriginaceen gehörige Pflanze, ist in ganz Mittelasien verbreitet. Nachdem vorläufige Versuche gezeigt hatten, daß diese Pflanze Alkaloide enthält, führten wir eine Extraktion in größerem Maßstabe aus und erhielten dabei ungefähr 0.1% Roh-basen, aus denen sich lediglich ein Alkaloid in reinem Zustande gewinnen ließ, welches bei $160\text{--}161^\circ$ unt. Zers. schmilzt und die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{O}_6\text{N}$ besitzt. Dieses neu isolierte Alkaloid, für das wir die Bezeichnung Trichodesmin vorschlagen, ist in der trocknen Pflanze in einer Menge von rund 0.075% vorhanden.

Die nähere Untersuchung des Trichodesmins zeigte, daß diese Base zwei Hydroxylgruppen enthält; sie liefert ein krystallisiertes Jodmethylat und reagiert in der Kälte nicht mit salpetriger Säure. Der Stickstoff des Trichodesmins besitzt somit tertiären Charakter. Der bedeutende Sauerstoff-Gehalt des Trichodesmin-Moleküls machte es sehr wahrscheinlich, daß es sich um einen Alkamin-ester handelte. In der Tat tritt beim Erhitzen des Alkaloids mit 10-proz. Natronlauge Verseifung unter Bildung folgender Reaktionsprodukte ein: einer ungesättigten Base der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, *rac.* Milchsäure (in Form des Chininsalzes isoliert) und schließlich

¹⁰⁾ vergl. das isomere Chinhydron von Fieser u. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 793 [1931].