

Katalysator abfiltriert und die Lösung mit Wasser versetzt. Der krystalline Niederschlag wurde aus Hexan und aus verd. Aceton umgelöst: 25 mg Androstan-dion-(3.17)<sup>18)</sup> vom Schmp. 129° (Mischschmelzpunkt).

$\Delta^{1-4}$ -Cholestadienon<sup>13)</sup>.

10 g 2.4-Dibrom-cholestanon<sup>2)</sup> wurden in 30 ccm Collidin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der schon zu Beginn ausgefallene Niederschlag von Collidin-hydrobromid wurde abfiltriert und das Filtrat im Vak. restlos abdestilliert. Der Rückstand wurde in Äther und Wasser aufgenommen, der Äther mit verd. Salzsäure, Kalilauge und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Der spontan krystallisierende Rückstand der ätherischen Lösung wurde aus Äther-Methanol umgelöst: 1.63 g vom Schmp. 106°, nach dem Kochen mit Tierkohle in Methanol und Verdünnen mit Wasser: 1.39 g vom Schmp. 107°. Aus den Mutterlaugen konnten noch 2 g gewonnen werden, insgesamt etwa 50% d. Theorie. Im Mikro-Schmelzpunkts-Apparat zeigte der reine Stoff einen Schmp. von 108—110°; die Drehung betrug  $[\alpha]_D^{25} : +31^{\circ}$ ; er gab keine Depression des Schmelzpunktes in Mischung mit einem nach Inhoffen<sup>13)</sup> dargestellten Cholestadienon vom Schmp. 107—108°, das durch 6-stdg. Kochen in Pyridin erhalten wurde. Inhoffen gibt folgende Konstanten an: Schmp. 111.5—112.5°,  $[\alpha]_D^{25} : +28.1^{\circ}$  (in Chloroform).

**273. Rudolf Pummerer, Andreas Pfaff, Georg Riegelbauer und Erich Rosenhauer: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge, III. Mitteil. \*): Die Kondensation von Naphthochinon-(1.4) zu Triphthaloylbenzol durch Pyridin.**

Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 6. Juli 1939.)

**I. R. Pummerer: Nachtrag zu der II. Mitteilung obigen Titels von Rudolf Pummerer, Arthur Lüttringhaus, Reinhold Fick, Andreas Pfaff, Georg Riegelbauer und Erich Rosenhauer.<sup>1)</sup>**

Hr. Dr. Heinrich Neresheimer, Ludwigshafen, teilt mir mit, daß ihn Hr. Dr. Louis Blangey, Zürich, brieflich auf Arbeiten hingewiesen habe, die er sowie die Hrn. Braren und Weichselfelder in den Jahren 1916 und 1917 im Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., kurz nach Auffindung des grünen Farbstoffes aus  $\alpha$ -Naphthochinon durch Villiger und von Krannichfeldt zur Aufklärung der Konstitution dieses Produktes unternommen hätten. Sie hätten schon damals für das gelbe Oxydationsprodukt und für die von ihnen hergestellten, in der Veröffentlichung<sup>2)</sup> beschriebenen Verbindungen Analysen erhalten, die auf die später von Lüttringhaus und Mitarbb. bewiesenen Konstitutionsformeln stimmten. Ferner hätten sie für die Produkte schon die dreifache Molekulargröße und für das gelbe Oxydationsprodukt die Konstitution des Triphthaloylbenzols wahrscheinlich gemacht. Im Widerspruch

<sup>18)</sup> A. Butenandt u. K. Tscherning, Ztschr. physiol. Chem. **229**, 185 [1934].

<sup>\*</sup>) I. Mitteil.: B. **70**, 2281 [1937].

<sup>1)</sup> B. **71**, 2569 [1938].

<sup>2)</sup> B. **71**, 2574, 2575 [1938], unter 1 b, 2 b, c, d u. e u. 3 c.

zu dieser Auffassung habe allerdings das Analysenergebnis des grünen Farbstoffes selbst gestanden.

Aus den in Ludwigshafen vorhandenen Unterlagen ergibt sich, wie Hr. Neresheimer mir weiter mitteilt, daß diese Angaben zutreffen. Es ergibt sich ferner, daß die Hrrn. Lüttringhaus und Fick durch die erstmalige richtige Analyse des grünen Farbstoffes die Lücke in dieser analytischen Beweiskette geschlossen haben, daß sie aber — was in der Berichts-Abhandlung nur angedeutet ist — auch auf synthetischem Wege den Konstitutionsbeweis gestützt und somit die Entstehung des Farbstoffes und seines Oxydationsproduktes klar erkannt haben. Sie konnten nämlich bei der Herstellung des grünen Farbstoffes durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthochinon mit Wasser unter Druck das 2.2'-Dinaphthyl-dichinon-(1.4.1'.4') aus dem Rohprodukt in Form seines Leukotetraacetats isolieren. Das 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dinaphthyl erhielten sie neben Triphthaloylbenzol — erstmalig auf diesem Wege —, als sie das  $\alpha$ -Naphthochinon in Gegenwart von wenig 1.4-Dioxy-naphthalin in Eisessig unter Luftdurchleiten kochten, und identifizierten es ebenfalls in Form des Tetraacetats. Das aus dem Acetat in bekannter Weise dargestellte 2.2'-Dinaphthyl-dichinon-(1.4.1'.4') konnten sie mit 1.4-Dioxy-naphthalin durch Erhitzen molekularer Mengen in *o*-Dichlor-benzol in Gegenwart von Benzoesäure als Kondensationsmittel zum grünen Farbstoff kondensieren. Dieser entstand dabei — dadurch wird der Versuch erst beweiskräftig — in erheblich besserer Ausbeute, als wenn an Stelle des Dinaphthyl-dichinons die entsprechende Menge  $\alpha$ -Naphthochinon mit 1.4-Dioxy-naphthalin erhitzt wurde.

### Beschreibung der Versuche.

Für den stufenweisen Aufbau des grünen Farbstoffes liegt folgende Versuchsreihe vor:

1) Bildung von 1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dinaphthyl aus Naphthochinon-(1.4).

47.5 g Naphthochinon-(1.4) (90-proz.) und 2.5 g 1.4-Dioxy-naphthalin wurden in 200 ccm Eisessig gelöst und unter Durchleiten von Luft unter Rückfluß gekocht.

Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. begann eine nach etwa 5 Stdn. beendigte Ausscheidung eines gelblichen, krystallinen Niederschlags. Die Fällung wurde heiß abgesaugt und wog nach dem Auskochen mit *o*-Dichlor-benzol 21.8 g. Das Produkt wurde auf Grund des Verhaltens gegen sodaalkalisches Hyposulfit als Triphthaloylbenzol identifiziert.

Aus dem Filtrat wurden durch Wasserzusatz weiße Flocken, die nach dem Trocknen 13.9 g wogen, gefällt. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat wurden hieraus in Essigsäure-anhydrid schwer lösliche Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol einen Schmp. von 226° zeigten, erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestellten 1.4.1'.4'-Tetra-acetoxy-2.2'-dinaphthyl vom Schmp. 227° war 227°.

Ausb.: Triphthaloylbenzol 43.6 %, Tetraoxydinaphthyl 27.8 % der Ausgangsmaterialien (ohne den in Dichlorbenzol löslichen Anteil von 1.2 g).

### 2) Kondensationsversuche.

a) 3.2 g reines 2.2'-Dinaphthyl-dichinon-(1.4.1'.4'), 1.6 g reines 1.4-Dioxy-naphthalin und 2.5 g Benzoesäure (als Kondensationsmittel) wurden in 50 g *o*-Dichlorbenzol gelöst und 12 Stdn. im Ölbad von 185° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf von flüchtigen Anteilen befreit, mit verd. Natronlauge ausgekocht und

mit einer Lösung von 10 g Natriumhyposulfit, 10 g Soda und 500 g Wasser kochend ausgezogen. Die gelbe Küpe lieferte beim Ausblasen mit Luft 1.32 g grünes Anhydrochinhydron. Der ungelöste Rückstand bestand nach dem Auskochen mit *o*-Dichlorbenzol aus unter dem Mikroskop dunkelroten, quadratischen Täfelchen.

Unter den gleichen Arbeitsbedingungen wie Versuch a) wurden erhalten:

b) Aus 5.4 g Naphthochinon (90-proz.) 0.88 g grünes Anhydrochinhydron und 2.0 g rotes Nebenprodukt.

c) Aus 3.6 g Naphthochinon (90-proz.) + 1.6 g 1.4-Dioxy-naphthalin 0.88 g grünes Anhydrochinhydron und 1.8 g rotes Nebenprodukt.

Die Ausbeute an grünem Anhydrochinhydron betrug also bei den Versuchen 2a—c. berechnet auf das gesamte Ausgangsmaterial (Dinaphthyl-dichinon, Dioxynaphthalin, Naphthochinon):

	a) 27.5 %	b) 18.1 %	c) 18.2 %
auf den Chinonanteil allein:	a) 41.3 %	b) 18.1 %	c) 27.1 %.

## II. Die Reaktionsstufen bei der Bildung des Triphthaloylbenzols.

In der I. Mitteil. haben wir die Bildung des Dinaphthylendichinons (jetzt Triphthaloylbenzols) als in zwei Stufen verlaufend gedeutet, deren erste die Bildung des Dinaphthyl-dichinons war. Wie die zweite Stufe zum Triphthaloylbenzol verläuft, ist die Frage, die uns auch bereits beschäftigt hat. Der Versuch,  $\alpha$ -Naphthochinon und Dinaphthyl-dichinon nach Art einer Dien-Synthese zusammenzulagern, ergab früher keine größere Ausbeute an Triphthaloylbenzol als der angewandten Menge  $\alpha$ -Naphthochinon entsprach<sup>3)</sup>. Neuerdings ist es aber gelungen, darüber hinauszukommen, so daß die Kondensationsfähigkeit des  $\alpha$ -Naphthochinons mit Dinaphthyl-dichinon unter den Bedingungen unserer Synthese sichergestellt ist. Allerdings bleibt immer Dinaphthyl-dichinon übrig, da  $\alpha$ -Naphthochinon rascher als mit diesem mit seinesgleichen zu Triphthaloylbenzol weiter reagiert. Gerade deshalb können wir aber den Hauptweg der Bildung des Triphthaloylbenzols nicht in der Zwischenbildung des fertigen 2.2'-Dinaphthyl-dichinons sehen. Vielleicht besteht dieser in der Bildung einer besonders aktiven (3.3'-polarisierten?) Form des Dinaphthyl-dichinons, die dann besonders leicht mit Naphthochinon zum Triphthaloylbenzol weiterreagieren müßte.

Unter I, 2 wurden jetzt eben Kondensationsversuche mitgeteilt, die eine etwas andere Form dieser zweiten Reaktionsstufe sicherstellen; denn Dinaphthyl-dichinon läßt sich in *o*-Dichlorbenzol unter Zusatz von Benzoesäure mit Naphthohydrochinon zum grünen Anhydrochinhydron des Triphthaloylbenzols zusammenlagern. Wir haben noch einen Kochversuch von Dinaphthyl-dichinon mit einer äquimolekularen Menge Naphthohydrochinon in Pyridin angesetzt, um zu sehen, ob diese Kondensation auch unter den Bedingungen erfolgt, wie wir sonst vielfach arbeiten. Es zeigte sich aber, daß nur 81.2 bzw. 90% zugesetzten Naphthohydrochinons in Form von Triphthaloylbenzol zu gewinnen waren. Anscheinend hat also die zweite Komponente, das Dinaphthyl-dichinon kaum eingegriffen, dessen Chinhydron in der Mutterlauge gelöst blieb. Sein Eingreifen wäre erst dann sichergestellt, wenn man mehr Triphthaloylbenzol bekommen würde als Naphthohydrochinon eingesetzt war. Zur endgültigen Klärung ist das weitere Stu-

<sup>3)</sup> II. Mitteil., B. 71, 2579 oben [1938].

dium der Bildungsbedingungen des Dinaphthyl-dichinons wie des Triphthaloylbenzols nötig.

Versuch 1: 1.58 g reines  $\alpha$ -Naphthochinon und 3.14 g Dinaphthyl-dichinon wurden mit 50 ccm trockenem Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde filtriert und der grüngelbe Rückstand dann zweimal mit je 200 ccm Chlorbenzol aufgekocht und heiß filtriert; zum Schluß lief das Chlorbenzol farblos ab. Der Rückstand, ein gelbes schwach grünstichiges krystallines Produkt, wurde bei 130° getrocknet und wog dann 2 g, d. s. 42.2 % Ausb. auf die gesamte Chinonmenge bezogen. Dinaphthyl-dichinon konnte in diesem Produkt nicht mehr mit Dimethylanilin nachgewiesen werden. Diese Base gibt schon mit Spuren Dinaphthyl-dichinon eine intensive Braunviolett-färbung ähnlich wie Chinon durch Bildung einer lockeren Anlagerungsverbindung. Auch mit konz. Schwefelsäure und Naturkupfer gibt das Chinon sofort intensive Violett-färbung, während Triphthaloylbenzol damit langsam Blaufärbung liefert im Lauf von 5—10 Minuten.

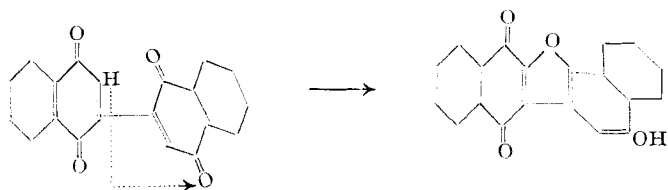
Versuch 2: 0.1 g  $\alpha$ -Naphthohydrochinon wurden mit 0.314 g Dinaphthyl-dichinon in 6 ccm trockenem Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die beiden Körper reagierten sofort unter Bildung von Chinhydronen und Dunkelfärbung. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Triphthaloylbenzol abgesaugt und wie oben aufgearbeitet. Die Ausbeute bei 2 Versuchen war 130 bzw. 145 mg entspr. 81.2 bzw. 90 % der nur für das Naphthohydrochinon ber. Menge an Triphthaloylbenzol. Sie ist also etwas besser als die früher nur mit  $\alpha$ -Naphthochinon erzielten Ausbeuten, doch lassen sich auch diese durch Zugabe von Oxydationsmitteln — als solches kann hier das Dinaphthyl-dichinon wirken — noch etwas erhöhen.

### III. Verbesserte Darstellung des 2.2'-Dinaphthyl-1.4.1'.4'-dichinons (Di- $\alpha$ -naphthochinons) und seine Isomerisierung zum 4'-Oxy-2.2'-dinaphtho-3.1'-furan-chinon-(1.4).

In der I. Mitteil. wurde ein Verfahren zur Überführung von Naphthochinon in 2.2'-Dinaphthyl-dichinon beschrieben, das bei 40—45° in Eisessig mit etwas Pyridin arbeitet und 30% Dinaphthochinon nebst 15% Triphthaloylbenzol liefert. Man kann die Entstehung dieses Nebenprodukts fast ganz unterdrücken und 65—70% Ausbeute an Dinaphthyl-dichinon erzielen, wenn man in Alkohol mit etwas Eisessig und Chinolin polymerisiert.

Das Di- $\alpha$ -naphthochinon liefert bei der Behandlung mit Hydrazinhydrat in kalter Nitrobenzolsuspension ein Monohydrazon, wodurch es sich vom Triphthaloylbenzol (Bisdiazinbildung s. IV) wesentlich unterscheidet<sup>4)</sup>.

Sehr charakteristisch ist die thermische Isomerisation, die das Di- $\alpha$ -naphthochinon in hochsiedenden Lösungsmitteln erleidet und die man am besten durch kurzes Aufkochen in  $\alpha$ -Nitro-naphthalin (Sdp. 304°) herbeiführt:



2.2'-Dinaphthyl-dichinon-(1.4.1'.4')  
gelb

4'-Oxy-2.2'-dinaphtho-3.1'-furan-  
chinon-(1.4) (rot)

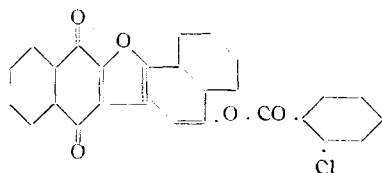
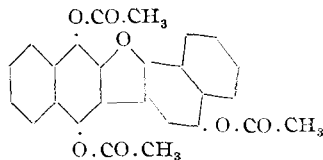
<sup>4)</sup> Meldola, B. **32**, 869 [1899].

Unter Furanringschluß und Verschiebung eines Wasserstoffatoms aus der 3-Stellung an den 4'-ständigen Chinonsauerstoff entsteht in ganz glatter Reaktion Oxy-dinaphtho-furan-chinon<sup>4)</sup>.

Die intensiv rote Verbindung entspricht in vorstehender Formulierung der Formel X der I. Mitteil.<sup>5)</sup>, die dort für ein rotes Alkalisaltprodukt des Dinaphthylen-dichinons (lies Triphthaloylbenzols) aufgestellt war. Dieses Spaltprodukt ist vom vorstehend erhaltenen Körper völlig verschieden und daher sicher anders zu formulieren. Der Nachweis der phenolischen Hydroxylgruppe im Oxy-dinaphthofuranchinon gelingt mit wäßrigem Alkali bei der kristallisierten Substanz schlecht, worin sich die Substanz nur spurenweise mit rötlicher Farbe löst, wenn sie auch z. Tl. ins Alkalisalz verwandelt wird, wohl dagegen mit alkoholischer Kalilauge, die eine blaugrüne Lösung ergibt. Wenn man die Substanz mit Hyposulfit und verd. Natronlauge verküpt und auf Fließpapier oxydieren läßt, so bekommt man sie in so feiner Verteilung, daß dann die 2-n. NaOH bereits die Grünblaufärbung auftritt. Die Konstitution der Verbindung wird durch folgende beiden Derivate klargestellt.

Beim Kochen mit *o*-Chlor-benzoylchlorid tritt ein Chlorbenzoylrest an Stelle des Phenolwasserstoffs ein, wodurch eine sehr schwer lösliche gelbe Verbindung entsteht.

Reduzierende Acetylierung mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von etwas Pyridin greift sowohl die Chinongruppe wie die Oxygruppe unter Bildung eines farblosen Dihydro-triacetats an:

Gelbes *o*-Chlorbenzoyl-DerivatFarbloses Dihydro-triacetat  
des Oxy-dinaphtho-furan-chinons.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) Darstellung von Di- $\alpha$ -naphthochinon.

10 g reines kristallisiertes  $\alpha$ -Naphthochinon (techn. Produkt 2-mal aus Ligroin) wurden in einem Rundkolben in 60 ccm Äthylalkohol eingetragen, dann mit 5 g Chinolin und 8 g Eisessig versetzt und 8—9 Stdn. im Ölbad von 55—60° erhitzt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 6.5—7 g (65—70% d. angewandten  $\alpha$ -Naphthochinons). Zwecks Trennung von gefärbten Beimengungen und einigen % Triphthaloylbenzol wurde mehrmals unter Zusatz von Tierkohle, wenig Bleidioxid und einem Tropfen Eisessig aus Trichlorbenzol,

<sup>4)</sup> Ähnliche Reaktionen sind schon bekannt, s. z. B. R. E. Schmidt, B. Stein u. C. Bamberger, B. **63**, 303 [1930], wo die Überführung von Di-chinizarin in 1.4.4-Trioxo-2.2'-dianthrachinonyl-3.1'-oxyd beschrieben ist.

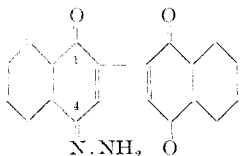
<sup>5)</sup> B. **70**, 2286 [1937].

Dichlorbenzol oder Anisol umkrystallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 270—280°. Schöne große, gelbe, verfilzte Nadeln werden erhalten, wenn man Di- $\alpha$ -naphthochinon (schmutzig gelb aussehend) aus viel Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierte.

Derselbe Ansatz führte auch in der Kälte zum Dinaphthyl-dichinon, erforderte dann aber 12 Tage ohne eine bessere Ausbeute zu ergeben.

### Hydrazon des Dinaphthyl-dichinons.

Das Dinaphthochinon gab in Nitrobenzolsuspension mit Hydrazinhydrat ein Monohydrazon unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Die Stellung des Hydrazonrests ist unsicher, auch wurden keine Versuche zu deren Aufklärung unternommen. Doch kann man vielleicht wegen des Ausbleibens eines weiteren Wasseraustritts annehmen, daß ein 4-ständiges Carbonyl und keines der 1-ständigen reagiert hat: Ein in 1.1'-Stellung angegliederter Azinring hätte einen Kohlenstoffgehalt von 77.4% statt 73.2% wie gefunden.



Darstellung des Hydrazons des Dinaphthyl-dichinons: Eine Suspension von 5 g Dinaphthyl-dichinon in 200 ccm Nitrobenzol wird in der Kälte mit etwa 10 ccm Hydrazinhydrat versetzt und einige Tage sich selbst überlassen. In der Wärme kann die Reaktion nicht ausgeführt werden, da sie äußerst heftig verläuft und sofort in Gang kommt. Das Dinaphthyl-dichinon geht schon in der Kälte mit roter Farbe in Lösung, langsam bildet sich ein grüner Niederschlag, obwohl sich die Lösung infolge auftretender Reaktionswärme stark erwärmt. Ausbeute an grau-violettem Filtrückstand: 4.4 g. Das Präparat ist in Nitrobenzol und Pyridin ziemlich leicht, in Chlorbenzol schwer löslich. In konz. Schwefelsäure ist es mit oranger Farbe löslich.

Aus Pyridin krystallisiert es in kupferfarbenen Nadeln, die sich beim Erwärmen über 100° dunkel färben, aus Nitrobenzol in schwarzen glänzenden Nadeln. Durch Sublimation bei 0.05 mm und 270° erhält man ein aus pechschwarzen Nadelchen bestehendes samtartiges Pulver. Einen Schmelzpunkt hat der Körper nicht, sein Zersetzungspunkt liegt bei etwa 300°.

Ein Unterschied in den Analysen ist trotz der verschiedenen Farbe der Präparate nicht festzustellen.

4.158 mg Sbst.: 11.160 mg CO<sub>2</sub>, 1.136 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (328.31). Ber. C 73.17, H 3.65. Gef. C 73.20, H 3.06.

### 2) Thermische Isomerisation des 2.2'-Dinaphthyl-1.4.1'.4'-dichinons zu einem 4'-Oxy-2.2'-dinaphtho-3.1'-furan-chinon-(1.4).

a) Darstellung: 1 g reines canariengelbes Di- $\alpha$ -naphthochinon wurde in einem weithalsigen Reagensglas in 8 g geschmolzenes  $\alpha$ -Nitronaphthalin (Schmp. 61°, Sdp. 304°) eingetragen und die Mischung zum Sieden erhitzt. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Min. Siedens wurde die tiefrote Lösung auf 70—75° erkalten gelassen. Hierauf wurde mit Chlorbenzol verdünnt, der unlösliche, dunkelrote Körper auf einem Glasfiltertrichter 3 abgesaugt und mit Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Äther das Nitronaphthalin völlig gewegewaschen und getrocknet. Ausb. 0.9 g (schon sehr rein). Der rote Körper kann aus Nitrobenzol (Plättchen und Tafeln mit starkem Ober-

flächenglanz), Trichlorbenzol, *o*-Dichlorbenzol und Anisol umkrystallisiert werden. Zers.-Pkt.  $> 360^{\circ}$  im geschmolzenen Röhrchen.

Zur Analyse aus *o*-Dichlorbenzol und Anisol und 2-mal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und bei  $125^{\circ}$  und 2 mm 16 Stdn. getrocknet.

4.601 mg Sbst.: 12.805 mg  $\text{CO}_2$ , 1.321 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (314.28). Ber. C 76.43, H 3.21. Gef. C 75.90, H 3.21.

Der Körper hält Nitrobenzol sehr hartnäckig fest, woher wohl der niedrige Kohlenstoffwert kommt.

Z. B. wurden ursprünglich ohne Auskochen mit Alkohol bei 6-stdg. Vakuumtrocknung Analysenwerte erhalten, die einer Substanz mit  $\frac{1}{3}$  Mol. Nitrobenzol entsprechen, die wir aber nicht als einheitlich ansehen.

4.375 mg Sbst.: 11.980 mg  $\text{CO}_2$ , 1.306 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4 + \frac{1}{3}$  Mol. Nitrobenzol. Ber. C 74.37, H 3.29. Gef. C 74.68, H 3.37.

Der rote Körper ist in Pyridin in der Wärme mit tiefroter Farbe löslich. Er löst sich in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit tiefblauer Farbe. Beim Eingießen in Wasser fallen orangerote Flocken aus. In konz. Ammoniak ist der Körper fast unlöslich, während sich der aus dem Triphthaloylbenzol durch Alkalierhitzung früher dargestellte „rote Körper“ mit gelber Farbe löst. Kaltes äthyl- und methylalkoholisches Kali lösen mit blaugrüner Farbe, Alkohol allein löst überhaupt nicht. Beim Erhitzen schlägt die Farbe nach Braun um. Kochen mit Anilin gibt schöne dunkelrote Nadeln einer Anilinverbindung. In kalter 15-proz. Natronlauge ist die Substanz unlöslich, beim Kochen ist sie mit schwach rötlicher Farbe äußerst schwer löslich. Mit Hyposulfit und Natronlauge entsteht eine gelbe Küpe. Der rote Körper bildet sich auch beim Kochen von Di- $\alpha$ -naphthochinon mit Chinolin, doch ist die Ausbeute durch Bildung von Nebenprodukten wesentlich schlechter.

#### b) Mono-*o*-chlorbenzoat des roten Oxy-dinaphthofuran-chinons.

0.3 g aus Nitrobenzol umkrystallisierter roter Körper wurden mit 15 ccm *o*-Chlorbenzoylchlorid zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz mit orange-gelber Farbe in Lösung ging, und etwa 2 Stdn. im Sieden erhalten. Die Lösung wurde abgekühlt und mit tiefsiedendem Petroläther gefällt, der orangegelbe Niederschlag abzentrifugiert, im Vak. getrocknet, dann aus einer Mischung von Toluol und wenig Benzoesäure-äthylester umkrystallisiert. Gelbe Kry-stalle (Prismen), die nach Einengen in den auf  $250^{\circ}$  vorgewärmten Kupfer-block bei  $376^{\circ}$  zu sintern beginnen und bei  $379\text{--}380^{\circ}$  (unkorr.) schmelzen.

4.092, 4.299 mg Sbst.: 10.740, 11.181 mg  $\text{CO}_2$ , 1.075, 1.205 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Cl}$  (452.83). Ber. C 71.61, H 2.89. Gef. C 71.58, 70.93, H 2.94, 3.14.

#### c) Reduzierende Acetylierung des roten Körpers.

0.25 g des roten Körpers wurden in 6 ccm trockenem Pyridin aufgenommen und dann mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 ccm Eisessig versetzt. Dazu wurden während des 1-stdg. Siedens 2 g Zinkstaub eingetragen. Die heiß filtrierte, schwach gelblich gefärbte Lösung wurde abgekühlt, mit Eisessig verdünnt und mit Eiswasser eingerührt. Der abzentrifugierte, fast farblose Niederschlag wurde im Vak. getrocknet. Das Leuko-triacetat krystallisiert aus Eisessig, Benzol oder Alkohol in farblosen Nadeln, deren verdünnte Lö-

sung violett fluoresciert. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen nach Dunkelfärbung bei 297° (korr.), wenn man bei 260° in den Kupferblock einführt.

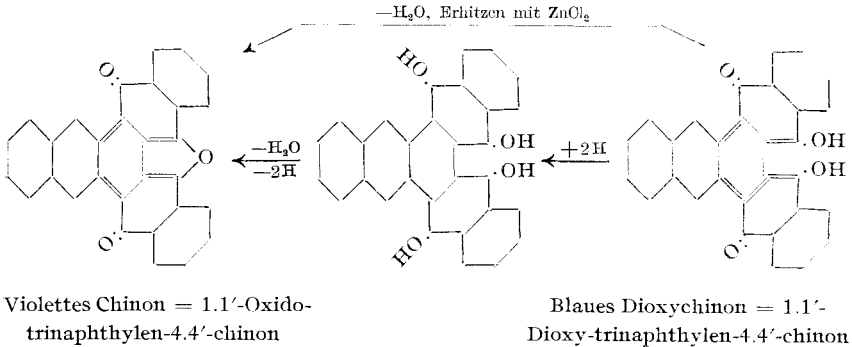
4.338, 4.282 mg Sbst.: 11.203, 11.009 mg CO<sub>2</sub>, 1.669, 1.636 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (442.40). Ber. C 70.58, H 4.10. Gef. C 70.43, 70.11, H 4.31, 4.28.

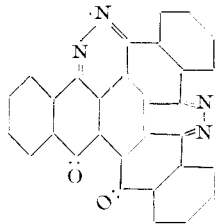
#### IV. Weitere Untersuchung des Triphthaloylbenzols.

Die weitere Untersuchung des Triphthaloylbenzols hat die Richtigkeit seiner Formulierung als trimolekulares Polymerisationsprodukt des Naphthochinons — 6 Wasserstoffatomen nur bestätigt. Es wurden zwei weitere Versuchsreihen durchgeführt, deren Ergebnisse nur mit dieser Auffassung ihre Erklärung finden können.

So wurden aus der Jodwasserstoffreduktion des Triphthaloylbenzols (s. II. Mitteilung, S. 2575 3c) neben dem Hauptprodukt Trinaphthylen jetzt durch chromatographische Analyse ein violettes Oxido-chinon und ein blaues Dioxychinon in kleinen Mengen isoliert, in denen von den drei ursprünglichen Phthaloylresten einer zum Kohlenwasserstoffrest C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> reduziert ist. Die beiden Verbindungen entsprechen mit einiger Wahrscheinlichkeit den folgenden Formeln:



Die Umsetzung von Triphthaloylbenzol mit Hydrazinhydrat in Pyridin + Nitrobenzol ergab ein Bisdiazin von folgender Formel:



Es ist schwarzbraun und nicht verküppbar.



## 1) Die Reduktion von Triphthaloylbenzol mit Jodwasserstoffsäure.

Bei der Nacharbeitung des obigen Versuches, 3c der II. Mitteil., verwendeten wir nicht grünes Chinhydron, sondern Triphthaloylbenzol. Aus dem Reaktionsprodukt von Jodwasserstoff mit Triphthaloylbenzol konnte weder durch mehrfaches Umkrystallisieren aus *m*-Kresol und Anisol noch durch Behandlung mit alkohol. Natriumhyposulfitlösung, trotz großer Verluste an Substanz, ganz reines Trinaphthylen erhalten werden. Dieser Umstand beruht einmal auf der Bildung von Molekülverbindungen zwischen Kohlenwasserstoff und seinen Chinonen, wie schon Clar und John in ähnlichen Fällen beschrieben haben<sup>6)</sup>, zum andern Male darauf, daß gewisse Chinone unverküppbar sind. Um trotzdem reines Trinaphthylen zu erhalten, wurde deshalb zur chromatographischen Adsorptionsanalyse gegriffen.

Filtrierte man die rosa gefärbte Chlorbenzol-Lösung von „Rohtrinaphthylen“ durch eine 40 cm hohe, 3 cm dicke Säule von aktivem Aluminiumoxyd, so erhielt man nach einem Vorlauf von reinem Chlorbenzol eine farblose violettblau fluoreszierende Lösung, die nach dem Einengen reines Trinaphthylen ergab. An der Adsorptionssäule war diese an sich farblose Zone durch die violettblaue Fluoreszenz am Quecksilberlicht erkennbar. Nach oben ging diese Zone in eine violette Adsorptionszone über, aus der sich beim weiteren Entwickeln mit trockenem Chlorbenzol eine violettrote Lösung erhalten ließ. Diese ergab beim Einengen im Vak. ein hellvioletttes Krystallisat.

## a) Violetttes Chinon.

Obwohl das mikroskopische Bild dieses Krystallisates einheitlich war, und diese Einheitlichkeit durch Vakuumsublimation erhalten blieb — der Schmelzpunkt blieb hier wie auch nach Umkrystallisation konstant bei 362° — und obwohl das Eluat einer reichlich bemessenen Zwischenzone zwischen Trinaphthylen und der violetten Zone nicht verarbeitet wurde, war doch das Präparat nicht rein. Erst nach 4-maligem Chromatographieren ergab der Körper keinen trinaphthylenhaltigen Vorlauf mehr.

Der so erhaltene Körper krystallisiert in hellvioletten Nadelchen aus seinen heiß gesättigten Lösungen beim Abkühlen. Durch Sublimation bei 0.03 mm und 325° erhält man dunkelviolettblaue Nadeln. Bei 362° schmilzt er zu einer tiefroten Flüssigkeit.

In den niedrigsiedenden Lösungsmitteln ist er fast unlöslich, schwer löslich in Chlorbenzol, Pyridin und Campher, besser in Di- und Trichlorbenzol, Anisol, Kresol, Nitrobenzol, Dekalin, Chinolin, gut in Bromnaphthalin mit violettroter Farbe. In alkoholischer Küpe (Methanol) löst er sich nur sehr schwer mit oranger Farbe, mit Luft kann er daraus wieder ausgeblasen werden. In wäßrigem Alkali + Hyposulfit und Schwefelsäure ist er fast unlöslich.

Zur Molekulargewichtsbestimmung reicht die Löslichkeit nicht aus. Nach der Elementaranalyse hat der Körper die Zusammensetzung  $C_{30}H_{14}O_3$ .

4.107, 4.175 mg Sbst.: 12.789, 12.999 mg  $CO_2$ , 1.188, 1.269 mg  $H_2O$ .

$C_{30}H_{14}O_3$  (422.41). Ber. C 85.30, H 3.31. Gef. C 84.93, 84.92, H 3.24, 3.40.

<sup>6)</sup> B. 62, 3022 [1929].

Leuko-diacetat des violetten Chinons: Bei der reduzierenden Acetylierung des violetten Chinons in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid, Zinkstaub und einigen Tropfen Eisessig schied sich das blaßgelbe Acetat ab, das in der Reaktionslösung sehr schwer löslich ist. Das getrocknete Rohprodukt wurde aus siedendem Nitrobenzol (100 mg aus etwa 150 ccm) 3-mal umkrystallisiert und bildete blaßgelbe Stäbchen. Bei 290° begann der Körper sich zu bräunen und bei 325° zersetzte er sich unter Aufschäumen (im zugeschmolzenen Röhrchen). Wenn bei 310° ins Bad eingeführt, zeigte er den Zersetzungspunkt 328° (Analyse 1). Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Chinolin (110 mg aus etwa 50 ccm) war das Leukoacetat rein.

4.202, 4.536 mg Sbst.: 12.252, 13.391 mg CO<sub>2</sub>, 1.621, 1.732 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (508). Ber. C 80.31, H 3.93. Gef. C 79.33, 80.51, H 4.30, 4.27.

### b) Blaues Dioxychinon.

Bei der Chromatographie von nicht mit alkohol. Kúpe behandeltem, sondern nur umkryst. Rohprodukt konnte scharf getrennt oberhalb der violetten Zone eine blaugraue Adsorptionszone festgestellt werden, die bei der Elution eine kobaltblaue Lösung gab. Aus dieser wurden beim Einengen dunkelblaue Krystalle erhalten. Zwecks Reinigung wurde die Chromatographie wiederholt. Dem Verhalten nach ist dieser Körper ebenfalls ein Chinon, und zwar ein Dioxychinon. Die Löslichkeit des blauen Körpers in den üblichen Lösungsmitteln ist noch geringer als die des violetten. Er löst sich leicht in alkalischem Hyposulfit mit prächtig orangegelber Farbe. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst er sich leicht mit violettbrauner Farbe. Durch warme konz. HNO<sub>3</sub> wird er zerstört. Die Säure färbt sich gelb an und scheidet beim Abkühlen einen blaßgelben Körper ab, mutmaßlich das 1.2.3.4-Diphthaloylanthracen, zu dessen Reindarstellung aber die Substanzmenge nicht ausreichte. Auf Grund der Elementaranalyse kommt dem blauen Chinon die Bruttoformel C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> zu.

Zur Analyse wurden 80 mg aus 2 l Chlorbenzol umkrystallisiert.

3.996, 4.695 mg Sbst.: 11.923, 14.041 mg CO<sub>2</sub>, 1.185, 1.471 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (440.43). Ber. C 81.81, H 3.63. Gef. C 81.38, 81.56, H 3.32, 3.51.

Durch kurzes Schmelzen mit wasserfreiem Chlorzink gibt das blaue Dioxychinon eine in Chlorbenzol violett lösliche Substanz, die sich chromatographisch von unverändertem Dioxychinon trennen und als das violette Chinon erkennen ließ.

Auch über seine Leukoverbindung läßt sich wahrscheinlich das blaue Chinon in das violette überführen, was durch folgende Beobachtung gestützt wird. Krystallisiert man das Rohprodukt der Jodwasserstoffbehandlung, das die Leukoverbindung enthält, oft aus hochsiedenden Lösungsmitteln um, so verschwindet der blaue Körper, wie die folgende Chromatographie ergibt. Da eine Autoxydation zum Dichinon nicht in Frage kommt, dürfte die Bildung des Furanrings aus der Tetraoxyverbindung des Trinaphthylens die Ursache für das Verschwinden des blauen Körpers sein. Auch in den Mutterlaugen der Krystallisation war er nämlich nicht auffindbar. Die Dioxifuranverbindung oxydiert sich dann durch Luft — auch in adsorbierter Form — zum violetten Chinon. Der Vorgang ist vollkommen analog der

Bildung des grünen Anhydrochinhydrons aus Hexahydro-triphthaloylbenzol<sup>7)</sup>.

Das Hydrochinon wird bei der Chromatographie nahezu irreversibel mit citronengelber Farbe adsorbiert; bei der Chromatographie des bestimmt chinhydronhaltigen Rohprodukts tritt diese Zone ebenfalls und zwar oberhalb der Adsorptionszone des blauen Chinons auf. In dem krystallisierten Rohprodukt ist im Vergleich zur Ausbeute nur sehr wenig des violetten Chinons zu sehen, sondern mehr hellgrau bis hellgrüne Nadelchen. Die Chinhydronne werden also durch die auswählende Adsorption, soweit sie es nicht schon in Lösung sind, zerlegt.

Zum Beweis, daß das violette Chinon keine phenolische Hydroxylgruppe enthält, sondern der dritte Sauerstoff einem Furanring angehört, wurde das Chinon mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin gekocht: keine Veränderung. Beim blauen Dioxychinon tritt dagegen unter diesen Bedingungen durch Acetylierung Farbaufhellung zu Violett ein. Das violette Chinon läßt sich dagegen nur nach vorheriger Reduktion acetylieren (s. o.).

Diacetat des blauen Dioxychinons: 10 mg des blauen Dioxychinons wurden mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert und schieden beim Abkühlen 6 mg eines violetten Acetats in Nadelchen ab, die nach dem Auswaschen aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wurden.

4.260 mg Sbst.: 12.211 mg CO<sub>2</sub>, 1.413 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>34</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub> (524). Ber. C 77.76, H 3.81. Gef. C 78.18, H 3.71.

## 2) Triphthaloylbenzol-bis-diazin.

0.6 g reines krystallisiertes Triphthaloylbenzol wurden in 35 ccm trockenem Pyridin und 40 ccm Nitrobenzol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Suspension wurden etwa 10 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt. Es trat Farbenwechsel von Grün über Braunorange nach Braun ein. Nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wurden Pyridin und überschüssiges Hydrazinhydrat abdestilliert. Schon während des Eindampfens schieden sich Krystalle ab. Nach dem Erkalten bestand der Rückstand aus einem tiefbraunen Krystallbrei, der abfiltriert, mit kaltem Nitrobenzol, warmem Alkohol und dann mit Äther gewaschen wurde. Rohausbeute etwa 500 mg.

Umkrystallisation aus heißem Nitrobenzol lieferte violettbraune Nadeln; aus Pyridin, in dem der Körper mit grüner Farbe löslich ist, erhält man schwarze metallisch glänzende Nadeln.

Beim Umkrystallisieren aus der Hülse mit Nitrobenzol wurde der Körper schwerer löslich und wurde nur in Form mikroskopischer Nadelchen erhalten; diese wurden auch aus Pyridin in der gleichen Form ausgeschieden. Diese Erscheinung beruht höchstwahrscheinlich auf einer Dehydrierung. Da die Körper äußerst schwer zu verbrennen waren, ließ sich der Gang der Reaktion auf diesem Weg nicht verfolgen. Jedoch gestattete die Wiederholung obigen Ansatzes in der Kälte einen gewissen Einblick.

Zu diesem Zweck wurden 4 g Triphthaloylbenzol in 150 ccm Nitrobenzol, das als Lösungsmittel diente, aufgeschlämmt und mit etwa 10 ccm Hydrazinhydrat vermischt und einige Tage sich selbst überlassen, bis die Krystalle des Triphthaloylbenzols verschwunden waren. Die Suspension

<sup>7)</sup> s. II. Mitteil. B. **71**, 2577 [1938].

färbte sich graugrün. Bei der Filtration fiel eine orangerote Mutterlauge an, die noch sehr viel Triphthaloylhydrazin-Verbindungen enthielt. Der Filtrerrückstand war mißfarben grün. In Alkohol löste er sich bis auf einen braunen Rest mit grüner Farbe. Diese grüne Farbe trat auch beim Auswaschen des heiß dargestellten Produktes auf. Der in Alkohol unlösliche braune Rückstand löste sich in Chlorbenzol. Aus der grünen Alkohollösung schied sich beim Abkühlen hellbraune Flöckchen ab, die in Berührung mit Luft violettbraun wurden. Die alkoholische Lösung färbte sich immer mehr unter Abscheidung brauner Flöckchen braun.

Die Löslichkeit dieses Produkts nahm von Krystallisation zu Krystallisation ab, bis die schwerstlösliche Stufe erreicht war. Schneller erfolgte dieser Übergang durch Sublimation im Hochvakuum.

Chromatographische Analyse der einzelnen Mutterlauge zeigte, daß die leichter löslichen Produkte identisch waren mit denen, die durch Reduktion der schwerstlöslichen mit Zinkstaub erhalten wurden. Sie bestanden aus einer Reihe verschiedenfarbig adsorbierter Einzelindividuen.

Das Triphthaloyl-benzol-bis-diazin löst sich in Nitrobenzol schwer mit brauner Farbe, in Pyridin und Chinolin etwas leichter mit schwarzgrüner Farbe, in Chlorbenzol spurenweise violett. In konz. Schwefelsäure löst es sich schmutziggelblich und wird daraus mit Wasser in violetten amorphen Flöckchen abgeschieden. In konz. Salpetersäure löst es sich hochrot und gibt beim Verdünnen mit Wasser, wenn die Einwirkung nicht zu lange dauert, ebenfalls amorphe Flocken, andernfalls jedoch einen roten amorphen Niederschlag. Verküpen ließ sich das Bisdiazin nicht. Der Zersetzungspunkt liegt über  $420^{\circ}$ . Bei etwa  $330^{\circ}$  kann man den Körper im Hochvakuum (mindestens 0.07 mm, da sonst sehr große Verluste) sublimieren und erhält so den Körper in einem Krystallvließ mikroskopischer brauner Nadelchen. Bei der Mikroelementaranalyse konnten nur von sublimierten oder aus Nitrobenzol umkrystallisierten Präparaten einigermaßen annehmbare Werte und auch dann nur unter Zusatz von Vanadinpentoxid<sup>8)</sup> erhalten werden.

Analysen des Triphthaloyl-bis-diazins:

4.491, 4.309, 4.460 mg Sbst.: 12.971, 12.470, 12.770 mg CO<sub>2</sub>, 1.175, 1.180, 1.330 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (460.42). Ber. C 78.25,

H 2.63.

Gef. „ 78.78, 78.93, 77.90, „ 2.92, 3.07, 3.35.

Rasche Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom ergab einen blaßgrünlichgelben Körper in etwa 55-proz. Ausbeute, der sich in Chlorbenzol mäßig löst und grünblau fluoresciert. In Pyridin ist er leicht und mit schwach grünem Stich löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist veilchenblau und unterscheidet sich dadurch von der des Ausgangskörpers, die braun ist. Bei 0.04 mm läßt sich der sauerstoff-freie Körper bei  $320^{\circ}$  sublimieren. Die Substanz ist empfindlich gegen Licht, Luft und Säure, erwies sich aber im Chromatogramm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) als ein Gemisch aus einer gelb und einer blau adsorbierbaren Verbindung. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

<sup>8)</sup> H. Roth, Angew. Chem. **50**, 593 [1937]; s. auch J. Mayer u. H. Tischbierik, Ztschr. analyt. Chem. **80**, 241 [1930].