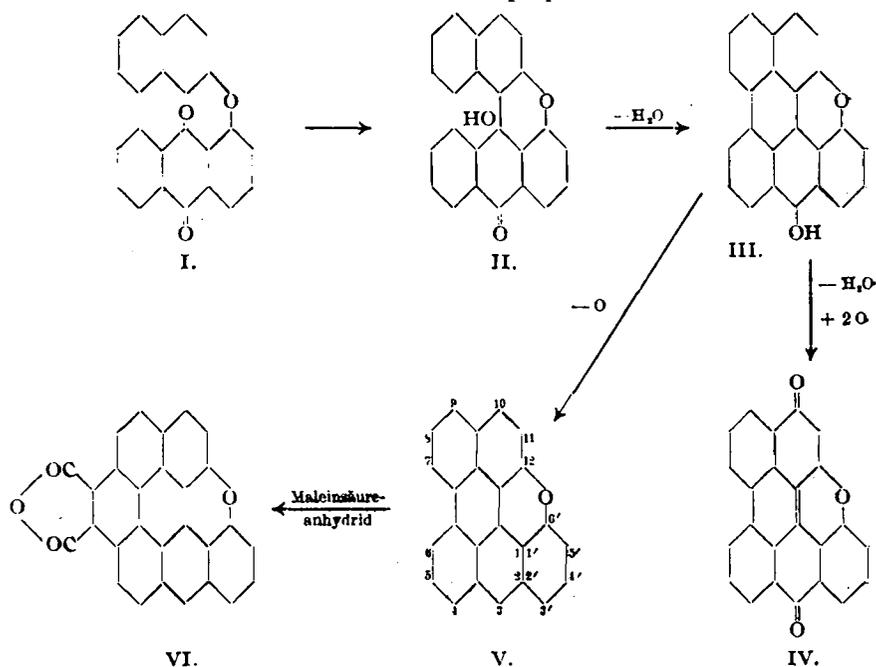


61. E. Clar: Synthesen in der Perylen-Reihe (Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, XXX. Mittel.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretschan, Sudetenland.]
(Eingegangen am 9. März 1940.)

Es sind viele Fälle bekannt, in denen Aryläther des 1-Oxy-anthraquinons mit wasserabspaltenden Mitteln, insbesondere mit Schwefelsäure, in Cöroxoniumsalze übergeführt wurden. So wurde auch 1- β -Naphthoxy-anthrachinon I zu dem Benzocöroxonol II bzw. seinem Oxoniumsalz kondensiert¹⁾.

Es hat sich nun gezeigt, daß man zu weiteren neuen Kondensationsprodukten gelangen kann, wenn statt Schwefelsäure eine Schmelze von NaCl-AlCl₃ verwendet wird. Es entstehen dann die Perylenderivate IV und V, deren Bildung verständlich wird, wenn man den Körper III als Zwischenstufe annimmt, der sich zu IV und V disproportioniert:



Wenn diese Deutung des Reaktionsverlaufes zutrifft, dann muß sich die Ausbeute an Chinon IV auf Kosten der Ausbeute an V erhöhen lassen, wenn man in die Schmelze trockne Luft oder trocknen Sauerstoff einleitet. Das ist tatsächlich der Fall und V verschwindet bis auf Spuren.

12,6'-Oxido-1,2-benzoperylene V, das im festen Zustand violettblau und in Lösung violettrot ist, ist ein sehr reaktionsfähiges Perylenderivat. Seine Lösungen in Xylol oder Eisessig werden im Licht in Gegenwart von Luft sehr schnell zum Chinon IV oxydiert, das auch mit Chromsäure in Eisessig entsteht. Es vermag wie Perylen²⁾, jedoch viel schneller, mit Maleinsäure-

¹⁾ Laube, B. **39**, 2245 [1906]; Decker, A. **348**, 233 [1906]; Bayer, Dtsch. Reichspat. 186882 [1906].

²⁾ E. Clar, B. **65**, 846 [1932].

anhydrid unter Bildung von VI zu reagieren. Diese Reaktion erfolgt nicht nur in siedendem Nitrobenzol, sondern sogar schon in Xylol. Die Erhöhung der Reaktivität und die starke Verschiebung der Absorption nach Rot gegenüber Perylen ist eine Folge der Anellierung des Benzol-Kernes in der Richtung der maximalen Wirkung; d. i., wie einer eingehenden Untersuchung des Anellierungs-Effektes bei Perylen hier vorweg genommen werden soll, jene Anellierungs-Richtung, wo aus den Naphthalin-Kernen des Perylens Anthracen-Kerne entstehen. Erfolgt die Anellierung jedoch so, daß dabei Phenanthren-Kerne gebildet werden, so ist der Effekt nur gering²⁾ und entspricht etwa dem der angularen Anellierung bei den Acenen. Auch das O-Atom in V wirkt anscheinend in derselben Richtung.

12.6'-Oxido-1.2-benz-perylen-chinon-(3.10) IV ist ein brauner Küpenfarbstoff, der mit seiner grünen Küpe dem 1.2,11.12-Dibenzperylenchinon-(3.10) (Helianthron) näher steht als dem Perylenchinon-(3.10).

Beschreibung der Versuche.

Schmelze ohne Zufuhr von Sauerstoff.

60 g gepulvertes Aluminiumchlorid, 12 g Natriumchlorid und 12 g 1- β -Naphthoxy-anthrachinon werden bei 140° geschmolzen und innerhalb von 1½ Stdn. auf 200° erhitzt. Man hält noch ½ Stde. bei dieser Temperatur. Die Farbe der Schmelze ist zuerst braun, dann grau und schließlich rein rot. Dann wird mit verd. Salzsäure zerlegt und gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Man küpt mit alkalischem Hydrosulfit erschöpfend aus und oxydiert die filtrierte, grüne Küpe. Ausb. 4.7 g braunes Chinon IV.

Der Rückstand (5.2 g) wird getrocknet und wiederholt mit siedendem Xylol ausgezogen. Die violettrotten Lösungen werden eingengt und das 12.6'-Oxido-1.2-benzperylen V zur Krystallisation gebracht. Unlösliches 2.5 g. Das Krystallisat wird im CO₂-Strom bei etwa 280° im Vak. sublimiert und das violettblaue Sublimat nochmals aus Xylol unter Ausschluß von Luft und Licht umkrystallisiert. Man erhält so kupferglänzende, in der Durchsicht violettblaue Blättchen, die im evakuierten Schmelzpunktsrohr bei 280—281° (unkorr.) schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure orangerot mit gelber Fluoreszenz lösen. Die Lösungen in Xylol oder Eisessig werden im Licht in Gegenwart von Luft sehr schnell zum Chinon IV oxydiert. Dieses entsteht auch mit Chromsäure in Eisessig, doch ist die Ausbeute nicht gut, da sich viel wasserlösliche Oxoniumsalze bilden. In siedendem Nitrobenzol oder Xylol tritt schnell Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid ein, unter Bildung des in braunseidigen Krystallen sich abscheidenden Dicarbonsäureanhydrides VI. Darüber wird in anderem Zusammenhange ausführlicher berichtet werden.

5.174 mg Sbst.: 17.215 mg CO₂, 1.750 mg H₂O.

C₂₁H₁₂O (316.10). Ber. C 91.11, H 3.83. Gef. C 90.74, H 3.79.

12.6'-Oxido-1.2-benz-perylenchinon-(3.10) IV: Das durch Oxydation der Küpe gewonnene Chinon ist in Nitrobenzol schwer löslich und krystallisiert daraus in braunen Nadeln. Im Vak. im CO₂-Strom ist es sublimierbar. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt es eine grüne Küpe, aus der Baumwolle grün angefärbt wird. Diese Färbung geht bei Oxydation mit Luft in ein reines Braun über. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Verbindung ohne ganz zu schmelzen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich violettrot mit roter Fluoreszenz. Das durch Oxydation von V mit Luft oder Chromsäure gewonnene

Chinon ist vor der Reinigung dunkler als das Rohprodukt aus der Küpe. Es scheint, daß in ersterem Falle noch andere Produkte nebenher entstehen.

5.449 mg Sbst.: 16.610 mg CO₂, 1.410 mg H₂O.

C₂₄H₁₀O₃ (346.08). Ber. C 83.22, H 2.91. Gef. C 83.13, H 2.90.

Schmelze unter Einleiten von Sauerstoff.

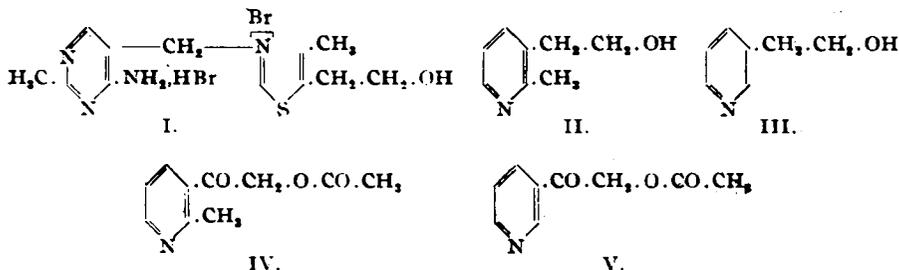
In einem Kolben mit sehr schnell laufendem Rührer, der sich bis zum Hals in einem Ölbad befindet, bringt man 12 g 1- $[\beta$ -Naphthoxy]-anthrachinon, 18 g Natriumchlorid und 90 g Aluminiumchlorid bei 130° zum Schmelzen. Unter energischem Rühren wird trockner Sauerstoff so schnell eingeleitet, daß ein kleiner Überschuß davon aus einer angeschlossenen Sicherheits-Absorption-Flasche entweicht, die den entwickelten Chlorwasserstoff absorbiert, ohne daß das Wasser in das Reaktionsgefäß zurücksteigen kann. Innerhalb von 1½ Stdn. steigert man die Temperatur von 130° auf 190°, und dann in derselben Zeit von 190° auf 200°. Nach der Aufarbeitung wie oben erhält man 7.3 g verküppbares Chinon IV, während sich aus dem Rückstand von 3.8 g nur 0.3 g 12.6'-Oxido-1.2-benz-perylen V heraussublimieren lassen. Das Chinon ist als Rohprodukt reiner als das nach der ersten Methode dargestellte.

62. Paul Baumgarten und Alfred Dornow: Zur Kenntnis zweier Heterovitamine B₁.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.

(Eingegangen am 19. März 1940.)

Kürzlich wurde über zwei antineuritisch wirksame Substanzen berichtet¹⁾, die dem Vitamin B₁ (I) in bezug auf seinen Pyrimidin-Anteil gleichen, statt dessen Thiazolkomponente aber, wie wir annahmen, das strukturähnliche 2-Methyl-3- $[\beta$ -oxy-äthyl]-pyridin (II) bzw. die methylfreie Verbindung, das 3- $[\beta$ -Oxy-äthyl]-pyridin (III), enthalten. Diese beiden Pyridinderivate



glaubten wir bei der Clemmensen-Reduktion von 2-Methyl-3-acetoxyacetylpyridin (IV) bzw. 3-Acetoxyacetylpyridin (V) erhalten zu haben, in der Annahme, daß hierbei unter gleichzeitiger hydrolytischer Abspaltung von Essigsäure wie üblich die Carbonyl- zur Methylen-Gruppe reduziert werde.

¹⁾ P. Baumgarten u. A. Dornow, B. **73**, 44 [1940]; A. Dornow, B. **73**, 156 [1940].