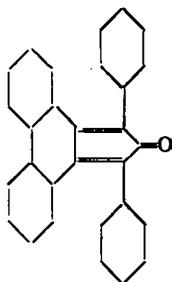


73. Walther Dilthey und Marianne Leonhard: Die Einwirkung von Chinonen auf Phencyclon (Hocharyllerte aromatische Verbindungen, X)*).

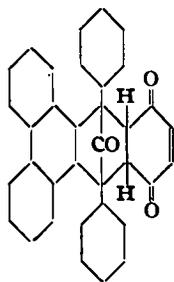
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 29. März 1940.)

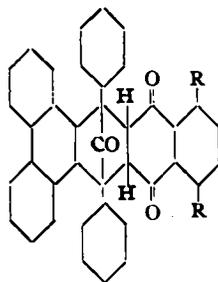
Unlängst berichteten B. A. Arbusow, W. S. Abramow und Ja. B. Dewjatow¹⁾, daß sie bei der Diensynthese von Chinon und Naphthochinon mit Phencyclon A die zu erwartenden Produkte I, II und IV erhalten hätten.



A.

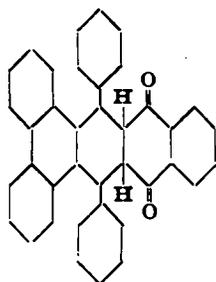


I.

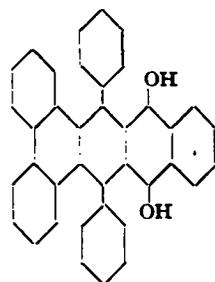


II. R=H.

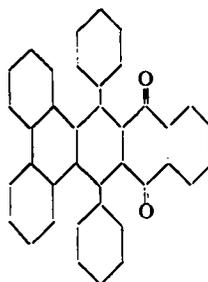
IIa. R=OH.



III.



IIIa.



IV.

Diese Körper sind von uns im Jahre 1937 hergestellt worden, und wir berichten kurz darüber, weil unsere Versuchsergebnisse von denen der genannten Autoren abweichen. Dies gilt besonders für die angegebenen Schmelzpunkte, die allerdings als Zersetzungspunkte zu bezeichnen sind.

Die Produkte I und II sind recht leicht erhältlich. II geht mit Chromsäure-Eisessig oder auch schon beim Kochen in Pyridin in das Anthrachinon IV über. Kocht man es jedoch in Pyridin bei Gegenwart eines Reduktionsmittels, so entsteht der Dihydrokörper III. Daß dieser die Wasserstoffatome noch enthält, geht hervor aus seiner Fähigkeit, ein grünes Alkalisalz zu bilden, die IV abgibt. Es könnte daher für III die Formel des Hydrochinons IIIa in Frage kommen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da beim Ansäuern der Lösung des grünen Alkalisalzes nicht III zurückgewonnen wird, sondern IV entsteht. Das Hydrochinon IIIa muß somit sehr unbeständig und leicht oxydierbar sein, während der Dihydrokörper III in Wirklichkeit sehr beständig ist und tagelanges Kochen in Pyridin oder sogar in Chinolin ohne Veränderung verträgt.

*) IX. Mitteil., Journ. prakt. Chem. [2] 154, 238 [1939].

1) C. 1940 I, 705. Original russisch.

Daß IV die Oxydationsstufe von III vorstellt, geht aus der Farbreaktion hervor, die es mit Alkali und Hyposulfit zeigt, es entsteht dabei das grüne Alkalisalz von III.

Auch Naphthazarin läßt sich an Phencyclon addieren. Es entsteht der intensiv gelbe, grünlich fluoreszierende Stoff IIa ($R = OH$). In diesem sind die beiden Hydroxylgruppen noch frei vorhanden und wirken als Auxochrome, denn sie lassen sich acetylieren unter Farbrückgang nach Weiß. Das gleiche Diacetylderivat (IIa, $R = O.CO.CH_3$) wird auch durch Addition von Diacetylnaphthazarin an Phencyclon erhalten.

Beschreibung der Versuche.

1.4-Diphenyl-2.3-diphenylen-1.4-endocarbonyl-1.4.11.12-tetrahydro-anthrachinon (II).

2 g reines Phencyclon und 1.4 g reines Naphthochinon-(1.4) werden mit 50 ccm Chlorbenzol in einer CO_2 -Atmosphäre bis zum Verschwinden der grünen Farbe gekocht. Farblose Krystalle. Schmp. in auf 280° vorgewärmtem Bade $287-288^\circ$ unter Zersetzung und vorhergehender Bräunung. (Die russischen Autoren fanden $265-267^\circ$, wohl bei langsamem Erhitzen.) Halochromie mit konz. H_2SO_4 zunächst grün, später braun.

80.53 mg Subst.: 97.22 mg CO_2 , 12.50 mg H_2O .

$C_{33}H_{24}O_3$. Ber. C 86.64, H 4.47. Gef. C 86.86, H 4.58.

1.4-Diphenyl-2.3-diphenylen-11.12-dihydro-anthrachinon (III).

2 g des Adduktes von Naphthochinon-(1.4) an Phencyclon (Schmp. 287°) werden in Pyridinlösung nach Zugabe von 1.2 g Hydroxylaminhydrochlorid 2 Tage gekocht. Aus der dunklen Lösung scheiden sich etwas über 0.5 g stickstoff-freie gelbe Krystalle ab, die aus Toluol den Schmp. $334-335^\circ$ (Bad auf 330° vorgewärmt) unter Zersetzung und Braunwerden zeigen.

22.29 mg Subst.: 72.79 mg CO_2 , 9.29 mg H_2O .

$C_{33}H_{24}O_3$. Ber. C 89.0, H 4.7. Gef. C 89.06, H 4.66.

Eine Lösung dieses Körpers in wenig Pyridin wird nach Zugabe eines Tropfens methylalkohol. Kalilauge tiefgrün. Nach Ansäuern fällt ein rotgelber Körper aus, der nach Umlösen aus Xylol in tiefgelben Krystallen vom Schmp. 376° erhalten wird. Dieser Körper zeigt die Farberscheinung mit Alkali nicht mehr. Er erweist sich als

1.4-Diphenyl-2.3-diphenylen-anthrachinon (IV).

Am bequemsten erhält man dieses Chinon durch 3-tägiges Kochen des Adduktes von Naphthochinon-(1.4) an Phencyclon (Schmp. 287°) in Pyridin²⁾. Aus der schließlich dunkelrotgelb gewordenen Lösung fällt es in rotgelben Krystallen aus, die aus Xylol umkrystallisiert bei 376° (russischer Schmp. 359°) schmelzen. Die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslichen Krystalle zeigen eine hellgrüne, bald nußfarbig braun wirkende Halochromie in konz. Schwefelsäure.

21.93 mg Subst.: 71.76 mg CO_2 , 8.74 mg H_2O .

$C_{38}H_{22}O_3$. Ber. C 89.38, H 4.34. Gef. 89.24, H 4.45.

²⁾ Der Dihydrokörper (Schmp. 335°) kann weder durch Kochen in Pyridin noch in Chinolin in das Chinon verwandelt werden. Erst auf Zusatz von Alkali erfolgt Oxydation.

Den gleichen Körper erhält man aus dem gleichen Ausgangsmaterial (Schmp. 287°) durch 10-stdg. Erhitzen mit Eisessig und Chromsäure im Finschlußrohr.

1.4-Diphenyl-2.3-diphenylen-1.4-endocarbonyl-1.4.9.10-tetrahydro-naphthochinon-(5.8) (I).

Dieses Addukt wird in gleicher Weise erhalten wie II; dem durch Beimengung von Chinon gelben Rohprodukt entzieht man dieses durch Äther. Aus Benzol fast weiße Nadelchen. Schmp. in auf 245° vorgewärmtem Bade 260—262° unter Zersetzung (russischer Schmp. 194°). Halochromie mit konz. H_2SO_4 dunkelrot-violett. Mit Wasser fällt der unveränderte Körper wieder aus. Ausb. 85%.

23.3 mg Sbst.: 72.82 mg CO_2 , 96.6 mg H_2O .

$C_{35}H_{22}O_3$. Ber. C 85.6, H 4.5. Gef. C 85.3, H 4.6.

3.5.8-Endocarbonyl-5.8-diphenyl-6.7-diphenylen-13.14-dihydrochinizarin (Formel IIa).

2 g Phencyclon und 1.1 g Naphthazarin werden auf dem Wasserbad unter Rückfluß und Aufleiten von CO_2 in wasserfreiem Benzol 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dabei tritt Farbwechsel nach Gelb ein. Aus Benzol-Petroläther fallen gelbe, grünlich fluoreszierende Krystalle, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Die Schmelze ist rotviolett. Die Fluoreszenz der Krystalle und der gelösten Substanz verschwindet nach längerer Einwirkung von Licht. Ausb. 2.4 g.

Die schwefelsaure Lösung ist violettblau. Gießt man sie in Wasser, so wird die Farbe carminrot.

0.0998 g Sbst.: 0.299 g CO_2 , 0.0402 g H_2O .

$C_{30}H_{24}O_5$. Ber. C 81.79, H 4.22. Gef. C 81.52, H 4.5.

Es wurde vergeblich versucht, CO und H_2 abzuspalten. Längeres Kochen des Additionsproduktes in hochsiedenden Lösungsmitteln führte lediglich zur Spaltung in Naphthazarin und Phencyclon.

Diacetylderivat.

2.0 g Phencyclon und 1.5 g Diacetylnaphthazarin (Schmp. 189°) werden in 50 ccm Chlorbenzol unter Aufleiten von CO_2 zum Sieden erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist die Lösung braun. Als bald fällt ein weißer krystalliner Niederschlag aus. Man läßt im CO_2 -Strom erkalten. Nach 3 Stdn. wird abgesaugt, der Körper mit Methanol nachgewaschen. Die scharf ausgeprägten Krystalle sind weiß und schmelzen nach Umlösen aus Eisessig bei 265° unter Zersetzung. Ausb. 3.0 g. Die Halochromie in konz. H_2SO_4 ist violettblau. Gießt man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so wird sie carminrot.

0.02531 g Sbst.: 0.07280 g CO_2 , 0.00969 g H_2O .

$C_{48}H_{40}O_7$. Ber. C 78.63, H 4.30. Gef. C 78.45, H 4.28.

Das gleiche Diacetylderivat erhält man auch durch Acetylieren (Acetanhydrid und konz. H_2SO_4) von VIa (Mischprobe).