

das Abbauketon bis zu 90% zurückgewonnen werden. Die in geringen Mengen erhaltene Säurefraktion, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde mit Resorcin und Zinkchlorid geschmolzen. Die Prüfung auf Fluoresceinbildung verlief negativ, so daß der Beweis für das Fehlen der 1-Methylnaphthalin-dicarbonsäure-(5.6) erbracht ist.

B) Versuche mit dem Diketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

1) Einwirkung von Ozon: Leitet man 4.5-proz. Ozon in eine Chloroformlösung des Diketons ein, so tritt keine völlige Absorption ein; es läßt sich Ozon sofort in dem austretenden Gasstrom nachweisen. Arbeitet man nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Einleiten von Ozon das Reaktionsgemisch in der oben angegebenen Weise auf, so findet man beträchtliche Mengen von Benzoesäure (etwa 10%).

2) Prüfung der Beständigkeit bei der Spaltung des Cumarons. 0.2 g Cumaron wurden in Chloroform ozonisiert und vor dem Abdampfen des Lösungsmittels 50 mg des Diketons zugesetzt. Dann wurde das Ozonid wie üblich mit Eisessig und Zinkstaub gespalten. Die bei der Reaktion gebildeten Abbausäuren (Salicylsäure und Benzoesäure) wurden von den anderen Reaktionsprodukten durch Behandeln mit Na_2CO_3 getrennt und aus dieser Lösung durch Ansäuern gewonnen. Zur Abtrennung der Salicylsäure versetzten wir die alkalische Lösung des Säuregemisches mit verd. Kaliumpermanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der roten Farbe. Nach dem Lösen des gebildeten Mangandioxyds durch Einleiten von SO_2 wurde die mit Salzsäure versetzte Lösung mit Äther extrahiert. Der Rückstand der äther. Lösung erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Benzoesäure als identisch. Ausb. 3 mg.

91. Friedrich Weygand: Eine neue Isonaphthazarin-Synthese.

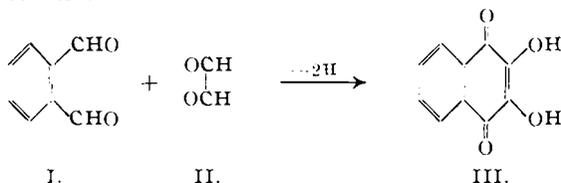
[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut f. Chemie.]

(Eingegangen am 20. April 1942.)

Die Synthese von höher hydroxylierten Naphthochinonen gelingt entweder durch stufenweise Einführung von Hydroxylgruppen in den Naphthalinring oder durch kernsynthetische Reaktionen, wie z. B. durch Kondensation von Maleinsäureanhydrid mit Hydrochinonen.

Es ist nun gelungen, auf einem neuen kernsynthetischem Wege höher hydroxylierte Naphthochinone darzustellen, wie im folgenden am Beispiel einer Synthese des Isonaphthazarins gezeigt werden soll: *o*-Phthalaldehyd (I) kondensiert sich bei Anwesenheit von Cyan-Ionen mit Glyoxal (II) in schwach alkalischem Medium bei Gegenwart von Luftsauerstoff zu *o*-Isonaphthazarin (III). Man erhält eine tief violettfarbene Lösung des Naphthazarinsalzes. Offenbar bilden sich zunächst durch doppelte Benzoinkondensation Diketo-dioxy-tetrahydronaphthaline, die durch Enolisierung alle in Salze des 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalins übergehen. Das 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin wird schließlich durch Luftsauerstoff zum Isonaphthazarin dehydriert. Da dieses in alkalischer Lösung durch Sauerstoff allmählich oxydativ zerstört wird, säuert man am besten sogleich an, wenn die Violett-färbung ihr Maximum erreicht hat. Unter den im Versuchsteil mitgeteilten Bedingungen erhält man das Isonaphthazarin in über 50-proz. Ausbeute

und zwar ist es bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Dioxan oder Eisessig analysenrein.



Die neue Reaktion, die auch mit substituierten *o*-Phthalaldehyden gelingt, findet bei einem p_{H} von ~ 7 an aufwärts statt, jedoch nicht mehr in 2-*n*. Natronlauge. Am besten geht die Kondensation in dem p_{H} -Gebiet von 8—12 vonstatten, das man auf beliebige Weise einstellen kann. Ausgenommen ist die Verwendung von primären Aminen, die mit dem *o*-Phthalaldehyd in unerwünschter Weise reagieren. Das Glyoxal kann sowohl als Bisulfitverbindung als auch in monomerer oder polymerer Form zur Anwendung gelangen. Mit Methylglyoxal oder Phenylglyoxal kondensiert sich *o*-Phthalaldehyd unter den angegebenen Bedingungen nicht zu einem Naphthochinon.

Um befriedigende Ausbeuten bei der vorliegenden Kondensation zu erhalten, ist die Gegenwart von Cyan-Ionen unbedingt erforderlich. Es wurde festgestellt, daß Cyan-Ionen die Kondensation von Glyoxal mit sich selbst, die bekanntlich zum Tetraoxybenzochinon führt¹⁾, hemmen. Die Cyan-Ionen fördern somit die gewünschte und hemmen die unerwünschte Kondensation.

Beschreibung der Versuche.

1.4 g *o*-Phthalaldehyd (aus Tetrabrom-*o*-xylol) werden in 10 ccm Dioxan gelöst. Dazu gibt man 3 g Glyoxal-Natriumbisulfitverbindung, 0.5 g Kaliumcyanid und 50 ccm 2-*n*. Sodalösung. Beim Rühren bei Zimmertemperatur (20°) in Gegenwart von Luftsauerstoff färbt sich die Lösung schnell tief violett. Nach 15 Min. wird mit konz. Salzsäure angesäuert, worauf sich das gebildete Isonaphthazarin als rotes Krystallpulver abscheidet. Nach einiger Zeit wird es abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.2 g. Schmp. 285°.

Zur Analyse wurde eine Probe aus Eisessig umkrystallisiert und bei 77°/12 mm 1 Stde. getrocknet. Schmp. 287°.

3.850 mg Sbst.: 8.900 mg CO₂, 1.070 mg H₂O.

C₁₀H₆O₄ (190). Ber. C 63.15, H 3.15. Gef. C 63.05, H 3.11.

Das aus *o*-Phthalaldehyd erhaltene Isonaphthazarin stimmt im Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einem aus β -Naphthochinon dargestellten Vergleichspräparat überein. Beide Präparate zeigten genau die gleiche Farbe in Natriumbicarbonatlösung (violett) und in verd. Natronlauge (kornbl. u. verblau). Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der durch Kochen mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Diacetylverbindungen lagen bei 105—106°.

¹⁾ Homolka, Dtsch. Reichs-Pat. 368741 (C. 1923 II, 911); Frdl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. 14, 433. Nach H. J. Backer u. S. J. v. d. Baan (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56, 1161 [1937]) beträgt die Ausbeute an Tetraoxybenzochinon nur 5% d. Theorie.