

4 g Camphenoxyd vom Schmp. 96—104° wurden in 600 ccm feuchtem Äther gelöst und allmählich mit 17 g drahtförmigem Natrium reduziert. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt im Vak. fraktioniert sublimiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: I) Schmp. 88—103°, II) Schmp. 109—112°, III) Schmp. 86—96°, IV) Schmp. 97—104°.

Fraktion III (2 g) wurde mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt, wobei 1.15 g vom Schmp. 72—80° zurückgewonnen wurden. Der in Blättchen kristallisierende Ester schmolz bei 67—75°. Fraktion II gab mit Methylcamphenilol (Schmp. 113°) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Eine katalyt. Hydrierung des Camphenoxyds gelang weder mit Platinmohr noch mit Raney-Nickel.

Optisch aktives Camphenoxyd: 36 g *d*-Camphen, Schmp. 50—52°,  $[\alpha]_D$ : +111.5° (in Alkohol), wurden, wie oben beschrieben, oxydiert. Erhalten wurden 19.5 g Camphenoxyd vom Sdp. 85—87°, die in 2 Fraktionen von 5 g und 14.5 g zerlegt wurden. Schmp. 86—89° bzw. 68—77°.

Drehungen der Camphenoxyd-Fraktionen I und II (1-dm-Rohr), gelöst zu je 5 ccm, bei 20°.

Lösungsmittel	I			II		
	g gelöst	$\alpha_D$	$[\alpha]_D^{20}$	g gelöst	$\alpha_D$	$[\alpha]_D^{20}$
Methanol	0.1928	+1.58°	+41.0°	0.1033	+0.65°	+31.5°
Äthylalkohol	0.1069	+0.89°	+41.6°	0.1062	+0.68°	+32.0°
Äther	0.1044	+1.01°	+48.4°	0.1036	+0.84°	+40.5°

Anzeichen für die Anwesenheit zweier erheblich verschieden stark drehender stereoisomeren Camphenoxyde ergeben sich hieraus nicht.

Fraktion I wurde, wie oben beschrieben, durch Natrium und feuchten Äther reduziert und das Reduktionsprodukt sublimiert. Die am höchsten drehende Fraktion schmolz bei 98—103° und färbte Tetranitromethan nicht gelb.  $\alpha_D$  (0.1028 g in Benzol zu 5 ccm gelöst, 1-dm-Rohr): +0.26°, daraus  $[\alpha]_D$ : +12.7°. Der Drehsinn stimmte mit dem des Methylcamphenilols überein; es war aber, wie auch der Schmelzpunkt zeigte, nicht rein.

## 9. Bernd Eistert: Über chinoide Derivate des 2,3-[2',3'-Naphtho]-furans.

[Aus dem Organ.-chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 19. Januar 1945.)

Durch Umsetzen von 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) (I) mit Resorcín in siedendem Alkohol unter Zusatz von Natronlauge erhielt C. Liebermann<sup>1)</sup> ein Kondensationsprodukt II, das er als „Anhydro-naphthochinon-resorcín“ bezeichnete. St. v. Kostanecki und V. Lampe<sup>2)</sup> zeigten, daß man dieses Produkt durch Zinkstaub-Destillation in das Brasan (III) überführen kann, das v. Kostanecki und L. Lloyd<sup>3)</sup> früher auch aus gewissen Umwandlungsprodukten des Brasilins und Hämatoxyllins erhalten hatten. Verbindung II ist demzufolge 3-Oxy-brasan-chinon<sup>4)</sup> zu benennen. Das Brasan selbst wurde später in einer hochsiedenden Steinkohlenteer-Fraktion chromato-

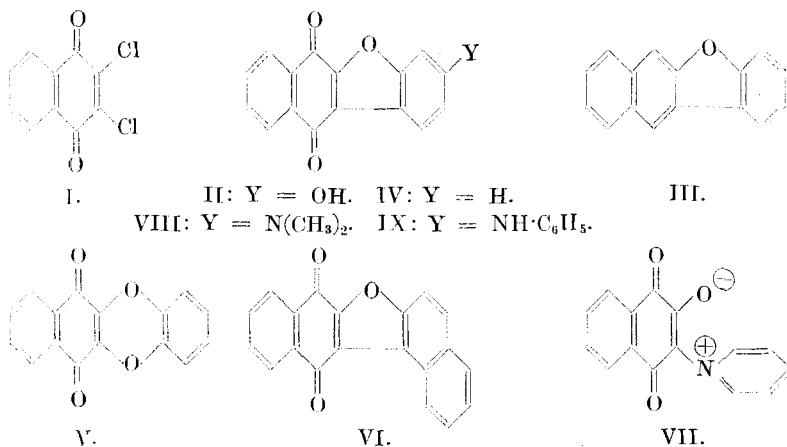
<sup>1)</sup> B. 32, 924 [1899].

<sup>2)</sup> B. 41, 2376 [1908].

<sup>3)</sup> B. 36, 2193 [1903].

<sup>4)</sup> Bezifferung nach Beilsteins Handbuch der organ. Chemie.

graphisch nachgewiesen<sup>5)</sup> und läßt sich aus ihr auch in technischem Maße gewinnen<sup>6)</sup>. Durch Oxydation kann man es in das unsubstituierte Brasanchinon IV umwandeln<sup>7)</sup>.



Da das Brasanchinon farbig und verküppbar ist, erschien es von Interesse, einige weitere Derivate dieses einen annellierten Furan-Ring enthaltenden Chinons herzustellen, um ihre etwaigen Farbstoff-Eigenschaften kennenzulernen. Zugleich sollte im Hinblick auf die bekannten vielfachen Reaktionsmöglichkeiten des leicht umsetzbaren I ermittelt werden, unter welchen Bedingungen sich Naphthofuran-Derivate bilden. Über einige dieser Versuche wird im folgenden berichtet.

Unsubstituiertes Phenol liefert unter den Bedingungen, die Liebermann<sup>1)</sup> und v. Kostanecki<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von I mit Resorcin anwandten, nicht das unsubstituierte Brasanchinon IV; bei 1-stdg. Erhitzen von I mit Kaliumphenolat in einer Phenol-Schmelze bei 100° werden vielmehr beide Chlor-Atome durch Phenoxy-Gruppen ersetzt, und man erhält in quantitativer Ausbeute das orangegelbe 2,3-Diphenoxy-naphthochinon-(1,4)<sup>8)</sup>, das auf Grund seiner Analyse und seines Schmelzpunktes nicht mit IV identisch ist. Auch Brenzcatechin reagiert nur in der Weise, daß beide Chloratome mit den phenolischen Oxygruppen sich umsetzen, wobei ein Dioxin-Derivat V entsteht<sup>9)</sup>.

Dagegen ließ sich zeigen, daß die aus I und  $\beta$ -Naphthol und seinen Derivaten erhaltlichen farbigen Kondensationsprodukte<sup>10)</sup>, deren Konstitution bei ihrer Auffindung noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt war, Derivate von IV sind. So kommt dem aus I und  $\beta$ -Naphthol hergestellten Produkt die Formel VI zu.

<sup>5)</sup> A. Winterstein, K. Schön u. H. Vetter, Ztschr. physiol. Chem. **230**, 158 [1934].

<sup>6)</sup> O. Kruber, B. **70**, 1556 [1937].

<sup>7)</sup> C. Schuster u. F. Broich, Dtsch. Reichs-Pat. 616 544 (I.G. Farbenindustrie A.G.).

<sup>8)</sup> F. Ullmann u. M. Ettisch, B. **54**, 267 [1921].

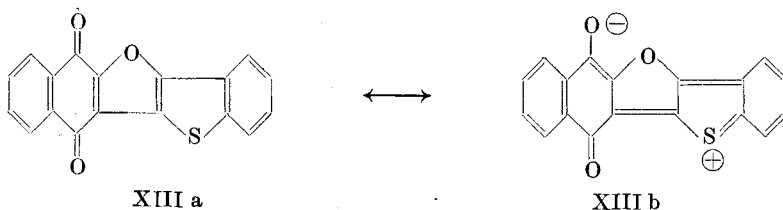
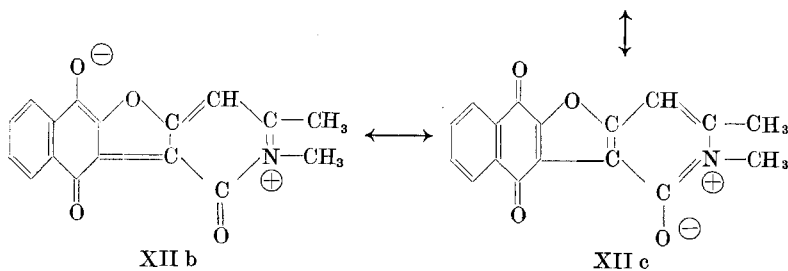
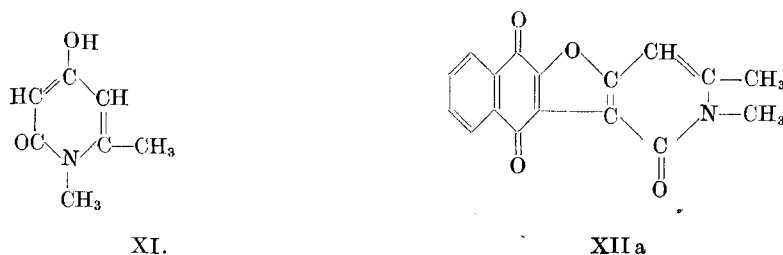
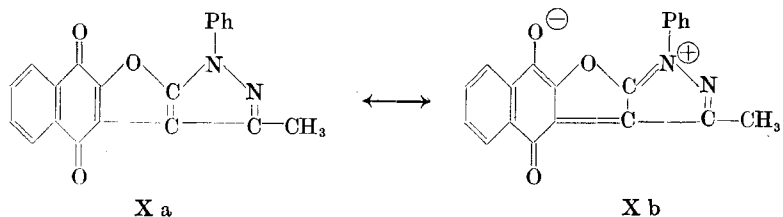
<sup>9)</sup> F. Ullmann u. M. Ettisch, B. **54**, 268 [1921].

<sup>10)</sup> F. Maonchen, Dtsch. Reichs-Pat. 461 650 (I.G. Farbenindustrie A.G.).

*p*-Nitro-phenol bleibt beim Erhitzen mit I in Alkohol-Pyridin-Gemisch unverändert. Beim Aufarbeiten erhält man das bereits von F. Ullmann und M. Ettisch<sup>11)</sup> beschriebene, in der heutigen Schreibweise durch Formel VII wiederzugebende Betain.

Sehr glatt bilden sich Derivate von IV, wenn man Derivate des *m*-Amino-phenols mit I umsetzt; z. B. entsteht aus *N*-Dimethyl-*m*-amino-phenol das violettblaue Produkt VIII, aus *m*-Oxy-diphenylamin das Produkt IX.

Damit eine aromatische Oxyverbindung mit I nicht nur unter Bildung eines Aryläthers reagiert, sondern darüber hinaus den Furanring bildet, ist es also



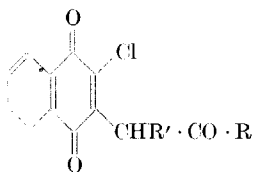
offenbar nötig, daß die *ortho*-Stellung zur Oxygruppe genügend reaktionsfähig ist.  $\beta$ -Naphthol und seine Derivate entsprechen dieser Bedingung; ist doch

<sup>11)</sup> B. 54, 259 [1921].

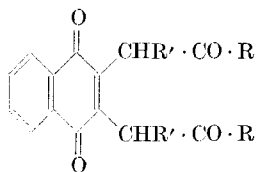
bekanntlich deren  $\alpha$ -Stellung stets recht reaktionsfähig. Im Resorcin bzw. den Derivaten des *m*-Amino-phenols bewirkt der + E-Effekt der zweiten OH- bzw. der Aminogruppe die Umsetzbarkeit der zu ihr *para*-ständigen CH-Gruppe; eine *p*-ständige Nitrogruppe verhindert die Umsetzung.

Auch heterocyclische enolisierbare Verbindungen reagieren beim Erwärmen mit I unter Zusatz chlorwasserstoffbindender Mittel unter Bildung von Furan-Derivaten. So wurde aus 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) eine rote Verbindung X, aus 4-Oxy-1-methyl-picolon-(2) (XI)<sup>12)</sup> ein rot-orangefarbenes Produkt XII erhalten, Dem aus I und  $\beta$ -Oxy-thionaphthen erhältlichen blauen Küpenfarbstoff<sup>13)</sup> dürfte dementsprechend die Formel XIII zukommen.

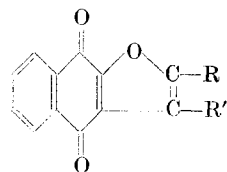
In der Kälte erhält man aus 1 Mol. I und 1 bzw. 2 Mol. offenkettiger enolisierbarer Verbindungen unter Zusatz von Natriumäthylat alkalilösliche Produkte der allgemeinen Formeln XIV bzw. XV<sup>14)</sup>. Da 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) unter diesen Bedingungen ebenfalls neben einem chlorhaltigen, analog XIV aufgebauten Produkt ein XV analoges „2.3-Bis-[1'-phenyl-3'-methyl-pyrazolanyl-(4')]-naphthochinon-(1.4)“ bildet<sup>15)</sup>, während man unter den oben beschriebenen Bedingungen das Furan-Derivat X erhält, sollte man umgekehrt erwarten, daß aus offenkettigen enolisierbaren Verbindungen unter geeigneten Bedingungen auch Furan-Derivate der allgemeinen Formel XVI erhältlich sind. Versuche in dieser Richtung konnten aus äußeren Gründen noch nicht abgeschlossen werden.



XIV.



XV.



XVI.

Sämtliche untersuchten chinoiden Derivate des 2.3-[2'.3'-Naphtho]-furans sind erwartungsgemäß mit den üblichen Mitteln alkalisch verküppbar; aus den alkalischen Küpenlösungen werden sie durch Luft oder andere milde Oxydationsmittel wieder unverändert ausgefällt. Die Affinität der Küpenlösungen zu Baumwolle und Wolle ist für praktische Zwecke durchweg ungenügend.

Einige Worte über die Farbe der Verbindungen im Zusammenhang mit ihrer Konstitution seien angefügt. Das unsubstituierte Brasanchinon IV ist gelb, das Naphthalin-Analoge VI in reinem Zustande orange-gelb (s. Versuchsteil); bei beiden ist die Farbe wenig kräftig. Man wird die Lichtabsorption dieser Verbindungen im wesentlichen dem „polyenartigen“ Konjugationssystem<sup>16)</sup> zuschreiben dürfen, wobei die Mit-

<sup>12)</sup> Hergest. nach B. Eistert, B. **69**, 2379 [1936].

<sup>13)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 197 037 (Kalle u. Co.).

<sup>14)</sup> Mit Malonsäureester: C. Liebermann, B. **32**, 264 [1899]; mit Acetessigester, Benzylcyanid u. a.: Fr. Michel, B. **33**, 2402 [1900]; mit Cyanessigester: C. Liebermann, B. **52**, 917 [1899]. — Über die analog zu formulierenden blauen Alkalisalze des Vitamins K<sub>1</sub> und ähnlicher Verbindungen vergl. P. Karrer, Helv. chim. Acta **22**, 114 [1939].

<sup>15)</sup> Fr. Michel, B. **33**, 2409 [1900].

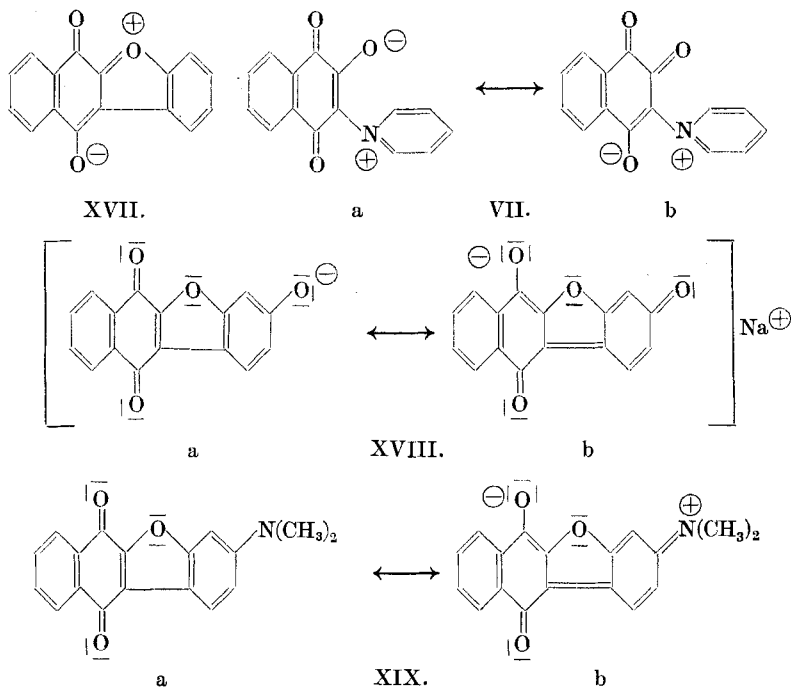
<sup>16)</sup> Vergl. B. Eistert, Konstitution und Farbe (Habilitationsschrift, Heidelberg 1942), S. 26 bzw. 23.

beteiligung polarer Grenzordnungen wie XVII keine erhebliche Rolle spielen dürfte. Ähnliches gilt für das gleichfalls wenig farbstärke Oxy-Derivat II in freiem Zustande.

Die wäßrig-alkalische Lösung von II ist kräftig violettblau<sup>1)</sup> und ähnelt in ihrem Farbton der neutralen Lösung des 3-Dimethylamino- und des 3-Phenylamino-Derivates VIII bzw. IX. Diese Ähnlichkeit der Farbtöne ist verständlich, da im Anion von II eine ähnliche Mesomerie waltet (XVIII a  $\leftrightarrow$  b) wie im freien VIII bzw. IX (s. die Formeln XIX a  $\leftrightarrow$  b), nur daß im letztgenannten Falle an der Mesomerie zwitterionische Grenzformeln maßgeblich beteiligt sind, während die Grenzformeln VIIIa und b sich durch den Sitz der (ohnein vorhandenen) Anion-Ladung unterscheiden<sup>17)</sup>. Die Salze von VIII u. IX mit Mineralsäuren sind gelb wie IV, da in ihnen die auxochrome Amino-Gruppe nicht mehr an der Mesomerie beteiligt ist.

Verbindung X ist verhältnismäßig kräftig rot (Mesomerie X a  $\leftrightarrow$  b), Verbindung XII dagegen nur orangefarbt. Der hypsochrome Effekt bei XII gegenüber X trotz verlängerten konjugierten Systems beruht offenbar darauf, daß hier der Mesomerie XII a  $\leftrightarrow$  b die „interne Mesomerie“ der Gruppe -CO-N(CH<sub>3</sub>)- entgegenarbeitet (XII a  $\leftrightarrow$  c)<sup>18)</sup>. Bei solchen „Mesomerie-Kurzschlüssen“ beobachtet man stets Verschiebung des Farbtons nach der gelben Seite.

Gelegenheitshalber sei vermerkt, daß die kräftig gelbe Farbe des Betains VII mit einer Mesomerie VII a  $\leftrightarrow$  b in Zusammenhang gebracht werden kann, wodurch die Analogie zu den (gleichfalls kräftig gelben) Pyridinium-Enolbeta inen von F. Kröhnke<sup>19)</sup> zutage tritt.



<sup>17)</sup> Auf solche Ähnlichkeiten der Absorption bei ähnlichen Mesomerie-Systemen wurde vom Verf. bereits mehrfach hingewiesen; vergl. Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 47, 34 [1941].

<sup>18)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. 71, 2040 [1938]; vergl. auch B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie (Stuttgart 1938), S. 121 u. 183; Konstitution und Farbe (Fußnote 16), S. 38.

<sup>19)</sup> B. 68, 1180 [1935]; B. 70, 1114 [1937].

## Beschreibung der Versuche.

3-Oxy-brasanchinon (II): 45 g I und 30 g Resorcin werden in 200 ccm Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man gießt dann in Wasser und säuert mit Essigsäure an. Der rötlich-gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 40 g.

4.5-Benzo-brasanchinon (VI): 45 g I und 30 g  $\beta$ -Naphthol werden in 500 ccm Pyridin 5 Stdn. gekocht. Man verdünnt dann mit Alkohol, saugt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Aus Xylol orangegelbe Kryställchen, Schmp. 270—271°. Misch-Schmp. mit einem nach dem Dtsch. Reichspat. 461650<sup>20)</sup> hergestellten, gleichfalls aus Xylol umkrystallisierten Produkt 270—271°. Ausb. 30—35 g.

$C_{20}H_{10}O_3$ . Ber. C 80.54, H 3.35. Gef. C 80.60, H 3.62.

3-Dimethylamino-brasanchinon (VIII): 45 g I und 35 g *m*-Dimethylamino-phenol werden in 500 ccm Alkohol eingetragen und unter Rühren bei gewöhnl. Temperatur tropfenweise mit 40 ccm 40-proz. Natronlauge versetzt. Man kocht 5 Min. unter Rückfluß, läßt dann erkalten, wäscht den Niederschlag mit Methanol, bis der Ablauf nahezu farblos ist, dann mit Wasser, bis er frei von Natriumchlorid ist. Aus Eisessig violettblaue Kryställchen, die sich bei 310° zu zersetzen beginnen. In verd. Mineralsäure nur schwer löslich; mit starker Salzsäure und 50-proz. Schwefelsäure erhält man schwerlösliche gelbe Salze, deren wäßr. Lösung mit Alkalilauge das violette Produkt zurückbildet. In konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt eine grüngelbe Küpenlösung, aus der Baumwolle und Wolle schwach violett gefärbt werden.

$C_{18}H_{13}O_3N$ . Ber. C 74.2, H 4.5, N 4.8. Gef. C 73.9, H 4.9, N 5.0.

3-Phenylamino-brasanchinon (IX): Herstellung wie bei VIII, unter Verwendung von 37 g *m*-Oxy-diphenylamin. Schwarzblaues krystallines Pulver; aus Xylol Kryställchen, die sich oberhalb 310° zersetzen. Verhalten gegen Säuren ähnlich wie bei VIII. Baumwolle und Wolle werden aus der Küpenlösung in schmutzig-violetten Tönen angefärbt.

Verbindung X: 45 g I und 35 g 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) werden in 500 ccm Alkohol mit 100 ccm Pyridin 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die anfangs braune Lösung scheidet allmählich rote Kryställchen aus. Nach dem Erkalten werden diese abgesaugt, mit Methanol, dann mit Äther gewaschen und mit Eisessig ausgekocht. Der unlösliche Rückstand liefert aus Xylol oder Monochlorbenzol derbe, rote Krystalle, die oberhalb 320° schmelzen. Unlöslich in wäßr. Natronlauge, schwer löslich in den meisten organ. Lösungsmitteln. Mit alkal. Hydrosulfitlösung erhält man eine violette Küpenlösung, aus der Baumwolle und Wolle nur schwach rot angefärbt werden.

$C_{20}H_{12}O_3N_2$ . Ber. C 73.2, H 3.7, N 8.5. Gef. C 73.4, H 3.8, N 8.4.

Verbindung XII: 45 g I und 25 g 4-Oxy-1-methyl-picolon-(2)<sup>14)</sup> werden in 500 ccm Alkohol mit 100 ccm Pyridin 20 Stdn. unter Rückfluß

<sup>20)</sup> Beispiel 3.

gekocht. Der Niederschlag wird dann mit Wasser ausgekocht. Der in allen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Rückstand besteht aus orangeroten Kryställchen vom Schmp.  $> 310^{\circ}$ . Mit alkal. Hydrosulfidlösung erhält man eine rotviolette Küpenlösung, aus der Baumwolle und Wolle nur sehr schwach in gelbrosa Tönen angefärbt werden.

$C_{17}H_{11}O_4N$ . Ber. C 69.4, H 4.0, N 4.9. Gef. C 69.6, H 3.9, N 4.8.

Aus dem wäßr. Auszug (s. oben) krystallisiert beim Erkalten das gelbe Pyridiniumbetain VII aus.

## 10. Karl Freudenberg, Hans Molter und Gustav Dietrich: Bereitung von Xylose aus Buchenholz. Bemerkung über Diacetonglucose.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Februar 1945.)

Die Reindarstellung der Xylose und Arabinose aus den leicht hydrolysierbaren Polysacchariden des Laubholzes durch unmittelbare Krystallisation ist mühsam und verlustreich. Wir beschreiben im folgenden ein Verfahren, nach dem die Hälfte der im Buchenholz vorhandenen Xylose (8—10% des Holzes) und der größere Teil der Arabinose (0.3—0.4%) in reinem Zustande gewonnen werden kann. Es bedient sich der Diaceton-Verbindungen, die von denen der übrigen Zucker durch Destillation abgetrennt werden. Zur Trennung der beiden Pentosen dient die leichte Überführbarkeit der Diacetonxylose in die Monaceton-Verbindung durch Säure unter Bedingungen, bei denen die Diacetonarabinose unverändert bleibt.

Aus 500 ccm unvergorener Buchenholz-Sulfitablauge (aus 100 g Holz) wurden über die Diaceton-Verbindung 4—5 g reine Xylose gewonnen.

Wir schätzen den Gehalt des Buchenholzes an Xylose auf 18%, an Arabinose auf 0.5% und an Uronsäuren auf 2—3%. Die letzteren können dadurch gewonnen werden, daß man die rohe Zuckerlösung nach Entfernung der Schwefelsäure und der Kationen über einen Anionenaustauscher führt.

Beim Fichtenholz enthält das entsprechende Hydrolysat 16% des Holzes an Zucker, davon nach der Furfurolbestimmung 4.9% Pentose, auf das Holz bezogen. Die Uronsäuren (1.3% des Holzes, als Pentose berechnet) lassen sich auf einem basischen Austauscher festhalten. Wegen des großen Hexosengehaltes wurde vergoren. Die Ausbeute an Arabinose betrug 0.7% des Holzes, die an Xylose nur 1.4%. Wir schätzen den Gehalt des Fichtenholzes an Arabinose auf 0.8—1.0% und an Xylose auf rund 5%, von denen sich der größere Teil (etwa 4% des Holzes) in den oben erwähnten 4.9% Pentosen befindet, die durch schonende Hydrolyse dem Holz entzogen werden, während rund 1%, bezogen auf das Holz, dem Cellulosenanteil angehört.

In welchem Umfange sich die methoxylhaltigen Zuckeranteile des Laub- und Coniferenholzes (bei der Fichte 2—3%) auf die Pentose-, Uronsäure- und Hexosefraktion des Holzes verteilen, ist nicht aufgeklärt.