

klaveninhalt wurde filtriert und das Methanol vollständig abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte zum Teil. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Schmp. 166–168°. Ausb. 5 g. Die Verbindung löst sich in verd. Salzsäure und Natronlauge.

$C_{13}H_{13}ON$ (201.2) Ber. C 77.58 H 7.50 N 6.96 Gef. C 77.34 H 7.53 N 6.97

1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolin (III): a) 3 g der Verb. II wurden im Ölbad auf 210° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird in Alkohol gelöst und als Hydrochlorid zur Kristallisation gebracht. Nach dem Umkristallisieren Schmp. 246–249°. Der von E. Bamberger¹⁾ angegebene Schmp. liegt bei 230–231°. Wegen dieser Differenz haben wir die Verbindung nochmals nach Bamberger hergestellt und auch den Schmp. 246° gefunden. Eine Kristallisation der freien Base, wie sie Bamberger beschreibt, haben wir nach beiden Darstellungsarten nicht finden können.

$C_{13}H_{13}N \cdot HCl$ (219.5) Ber. C 71.05 H 6.42 N 6.39 Gef. C 71.08 H 6.44 N 6.34

b) 62 g 1-Cyanäthyl-naphthol-(2) (I) wurden in 1000 ccm mit Ammoniak gesättigtem Methanol bei Gegenwart von 10 g Raney-Nickel bei 150° und 100 atü Wasserstoff hydriert. Nach 6 Stdn. wurde der Versuch beendet, der Inhalt des Autoklaven filtriert und eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und mit verd. Salzsäure zweimal extrahiert. Die saure wäßrige Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die ölig abgeschiedene Base in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen der Base wurde das Hydrochlorid der Base gefällt. Nach dem Umkristallisieren Schmp. 248–253°. Ausb. 48 g.

Katalytische Hydrierung des 1.2.3.4-Tetrahydro-5.6-benzochinolins-(III): 37 g Base III wurden in 500 ccm Methanol gelöst und mit 20 g Raney-Nickel bei 160° und 100 atü Wasserstoff hydriert. Nach 9 Stdn. wurde der Versuch beendet und der Autoklaveninhalt nach dem Filtrieren eingeengt. Aus dem öligen Rückstand kristallisierte nach längerem Stehenlassen eine Verbindung vom Schmp. 56–59° aus. Die Verbindung bildet ein Hydrochlorid vom Schmp. 215° und ist im Verhalten vollkommen identisch mit der von Bamberger und Müller als „Aromatisches Octohydro- β -naphthochinolin“ bezeichneten Base.

Die Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol führt zu der gleichen Verbindung.

36. Burckhardt Helferich, E. N. Mulcahy und Helmut Ziegler: Über die Addition von Phenanthrenchinon an *d*-Glucal (II. Mittel.)*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 8. Dezember 1953)

Das Additionsprodukt von Phenanthrenchinon an Triacetyl-*d*-glucal wurde näher untersucht. Ausgehend von dieser Substanz wurde – als Modellversuch – Gentiobiose synthetisch dargestellt.

Die Maskierung der Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 in Aldopyranosen durch Addition von Phenanthrenchinon an die entsprechenden Glykale wurde vor einiger Zeit beschrieben*).

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine bessere Darstellung des Triacetylderivats des Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrids beschrieben und gleichzeitig eine verbesserte Vorschrift für die Gewinnung von reinem Phenanthrenchinon und von Triacetyl-*d*-glucal gegeben.

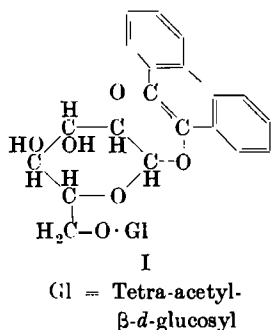
In dem Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrid können die drei freien Oxygruppen sehr glatt an Methansulfonsäure zu einem Trimesylderivat verestert werden. Bei der Um-

*) I. Mittel.: B. Helferich u. E. von Gross, Chem. Ber. 85, 531 [1952].

setzung dieser Trimesylverbindung mit Jodnatrium in Aceton bei 100° konnte in guter Ausbeute ein jodhaltiges Produkt in kristalliner Form (Schmp. 254–256°) gewonnen werden, das vermutlich ein Dimesyl-6-desoxy-6-jod-Derivat der Verbindung darstellt und das noch näher untersucht werden soll.

Das nicht acetylierte Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrid läßt sich mit Acetobromglucose und Silberoxyd in Nitrobenzol bei höherer Temperatur (120°) zu dem entsprechenden Derivat der Gentiobiose kondensieren (I). Trotzdem für diese Kondensation die Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 3, 4 und 6 zur Verfügung stehen, verläuft sie wegen der wesentlich größeren Reaktionsfähigkeit der endständigen primären Oxygruppen am 6-Kohlenstoffatom soviel rascher, daß sich aus dem Reaktionsgemisch in erträglicher Ausbeute die reine Verbindung I isolieren läßt. Ob und in welchem Umfang auch die Oxygruppe 3 und 4 reagieren, muß erst die nähere Untersuchung ergeben.

Aus der Verbindung I ließ sich durch Spaltung mit Ozon*), anschließende vorsichtige alkalische Verseifung und Reacetylierung Oktaacetyl-gentiobiose in reiner Form gewinnen. Damit ist der Nachweis erbracht, daß die Maskierung der Oxygruppen an den Kohlenstoffatomen 1 und 2 durch Addition von Phenanthrenchinon an Glykale zu Substanzen führt, die für die Synthese von Disacchariden (und Oligosacchariden) verwendbar sind. Die Arbeit wird fortgesetzt.



Bemerkenswert ist noch, daß es nicht gelungen ist, die Oxygruppe am 6-Kohlenstoffatom des Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrids in einen Trityläther überzuführen. Vielleicht sind es sterische Hinderungen durch den großen Phenanthrenrest, die dafür verantwortlich zu machen sind. Es sei außerdem erwähnt, daß alle Phenanthrenaddukte an Glykale im UV sehr

schöne und starke blauviolette Fluorescenz zeigen und damit sehr leicht, z.B. auch bei Papierchromatographie, nachzuweisen sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung dieser Arbeiten zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Hrn. Wolfgang Gericke für seine wertvolle Unterstützung bei den präparativen Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Triacetyl-*d*-glucal: 55 g *d*-Glucose-H₂O werden bei 30–40° im Verlauf einer Stunde in ein Gemisch von 200 ccm Acetanhydrid und 1.2 ccm 70-proz. Perchlorsäure eingeührt. Unter weiterem Rühren läßt man dann, nach Zugabe von 15 g rotem Phosphor, 90 g (29 ccm) Brom unter Eiskühlung (Innentemperatur nicht über +20°) und danach im Verlauf von 30 Min. ebenso 15 ccm Wasser zutropfen. Das Gemisch wird nach 3stdg. Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur filtriert und der Filterrückstand mit wenig Eisessig nachgewaschen. Die Lösung enthält die entstandene Acetobromglucose¹⁾.

Inzwischen werden zu einer Lösung von 200 g wasserhaltigem Natriumacetat in 290 ccm Wasser und 200 ccm Eisessig, unter Eis-Kochsalz-Kühlung, 110 g Zinkstaub und eine Lösung von 11 g CuSO₄·5H₂O in 40 ccm Wasser zugegeben. Sobald die Lösung nicht mehr blau ist, läßt man die – oben beschriebene – Lösung von Acetobromglucose unter guter Kühlung, Temperatur nicht über 0°, besser bei –10 bis –20°, im Verlauf von etwa

¹⁾ M. Barczai-Martos u. E. Körösv. Nature [London] 1. 165. 369 [1950].

1 Stde. unter guter Rührung eintropfen, rührt noch etwa 3 Stdn. bei 0° weiter, saugt von allem Ungelösten ab und wäscht den Rückstand mit 50-proz. Essigsäure nach. Die vereinigten Filtrate werden mit 500 ccm Eiswasser versetzt, die Mischung wird 5mal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformlösung wird, nach dem Waschen mit Eiswasser, mit Sodalösung und wieder mit Eiswasser und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid i. Vak. zur Trockne eingedampft und der zurückbleibende Sirup in etwa 50 ccm absol. Benzol aufgenommen, nochmals i. Vak. zur Trockne eingedampft und dann in etwa 75 ccm absol. Äther warm aufgenommen. Beim vorsichtigen Versetzen mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung kristallisiert im Verlauf von Stunden (Animpfen, Reiben) das Triacetyl-glucal aus. Ausb. 40–45 g. Aus der Mutterlauge können durch weiteren Petroläther nochmals etwa 10–13 g gewonnen werden, so daß sich die Gesamtausbeute auf etwa 60–70% d. Th. erhöht. Durch Umkristallisation aus Äther oder aus Methanol-Wasser erhält man die reine Verbindung vom Schmp. 54–55°.

Diese abgekürzte Methode eignet sich ebenfalls zur Darstellung des Triacetyl-*d*-galaktals und des Hexa-acetyl-lactals.

Diese Darstellung des Triacetyl-*d*-glucals soll möglichst in einem Zuge durchgeführt werden. Nur die Lösung der Acetobromglucose und ebenso die Lösung des Triacetyl-glucals nach dem Abfiltrieren von Zink, Kupfer und von Salzen kann etwa 12 Stdn. bei –15° ohne Beeinträchtigung der Ausbeute aufbewahrt werden.

Phenanthrenchinon: 100 g reines Phenanthren, vermischt mit 600 g Kaliumdichromat werden in einer großen Abdampfschale mit einer Mischung von 500 ccm konz. Schwefelsäure und 1500 ccm Wasser in Portionen von 100 ccm unter gutem Umrühren und gelindem Erhitzen auf 50–70° versetzt. Die Temperatur steigt spontan auf etwa 110° und wird beim Abklingen der Reaktion noch solange auf 90–100° gehalten, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Die tiefdunkelgrüne Lösung wird nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Das dabei ausfallende rohe Phenanthrenchinon wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis die Lösung farblos abläuft und bei 100° getrocknet. Ausb. 94 g (80% d. Th.). Das bei 198–200° schmelzende Rohprodukt wird – in Portionen von 35 g – im Soxhlet mit je 300 ccm Benzol extrahiert. Dabei kristallisiert die reine Verbindung aus dem Benzol in einer Gesamtausbeute von 85 g (72.5% d. Th.) in schönen Nadeln oder Plättchen aus. Schmp. 206–207°.

Diese Darstellung des Phenanthrenchinons unterscheidet sich von den bisherigen²⁾ dadurch, daß durch die Zugabe der Schwefelsäure zum Gemisch eine Weiteroxydation des zunächst entstehenden Chinons weitgehend vermieden wird und durch die einfachere und wirksamere Reinigungsmethode des Rohproduktes.

Phenanthrenhydrochinon-triacetyl- β -*d*-glucosid-anhydrid*): Eine Suspension von 11.25 g reinem Phenanthrenchinon (entspr. 1 Mol.) in einer Lösung von 14.7 g Triacetyl-*d*-glucal (entspr. 1 Mol.) in 750 ccm Benzol wird unter Rührung (Magnet) mit einer wassergekühlten Quarzlampe (S 700 im Glasschacht) 15 Stdn. bei Zimmertemperatur belichtet. Dabei geht das Chinon langsam in Lösung. Der nach dem Verdampfen des Benzols i. Vak. (Badtemperatur 30–50°) zurückbleibende Sirup wird noch warm mit 150 ccm trockenem Methanol verrieben. Das dabei kristallin ausfallende Additionsprodukt, Ausb. 12.8 g (50% d. Th.), wird durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus absol. Alkohol oder durch Fällen aus Essigester mit Methanol in rein weißen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 209–210° (Kofler-Bank) erhalten.

Mol.-Gew. (nach Rast in Campher) Gef. 475 Ber. 480

Die optimale Belichtungsdauer ist von den Maßen der Apparatur abhängig und für jeden Apparat besonders zu ermitteln. Sie beträgt in der Regel höchstens das Doppelte der Zeit, die bis zum Auflösen des Phenanthrenchinons nötig ist. Ein Zusatz von Quecksilber ändert nichts an der Reaktion, ein Zusatz von Azo-di-isobuttersäurenitril ergibt, im Gegensatz zu den früheren Angaben, eine schlechtere Ausbeute und ein unreineres Produkt. Die reine Verbindung wird durch Belichten in Benzol mit einer Quarzlampe allmählich zerstört.

²⁾ z. B. F. S. Moore u. E. H. Huntress, J. Amer. chem. Soc. 49, 1328 [1927].

Das durch Entacetylieren erhältliche Phenthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrid*) läßt sich vorteilhaft durch Lösen in Dioxan und Ausfällen mit Ligroin (bis zur eben beginnenden Trübung) reinigen.

Trimesyl-phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrid: 1 g Phenanthrenchinon-*d*-glucosid-anhydrid (entspr. 1 Mol.) wird in 4 ccm absol. Pyridin durch gelindes Erwärmen gelöst; zu der eisgekühlten Lösung werden 1.5 ccm (entspr. ca. 6 Moll.) Methansulfonsäurechlorid (Mesylchlorid) langsam unter Ausschluß von Feuchtigkeit tropfenweise zugegeben. Nach etwa 90 Min. (bei Zimmertemperatur) wird die Trimesylverbindung, durch Zusatz von Wasser unter Eiskühlung, in federartigen Kristallen gefällt. Ausb. 1.7 g (quantitat.). Die Substanz wird durch Lösen in warmem Aceton - 2.75 g Sbst. in etwa 50 ccm -, Filtrieren und Versetzen der klaren Lösung mit 40 ccm absol. Methanol umkristallisiert. Schmp. 260-262° (Kupferblock); löslich in Dioxan und Aceton, sehr schwer löslich in Methanol. $[\alpha]_D^{25.5} + 0.15^\circ \times 9.0/0.0497 \times 1 = +15.4^\circ$ (Dioxan).

$C_{23}H_{24}O_{12}S_3$ (588.6) Ber. S 16.34 Gef. S 17.0

Phenanthrenhydrochinon-tetraacetyl- β -gentiobiosid-anhydrid (I): 5.2 g Phenanthrenhydrochinon- β -*d*-glucosid-anhydrid (entspr. ca. 2 Moll.) werden unter Rühren in 300 ccm Nitrobenzol bei 120° gelöst und, bei der gleichen Temperatur mit 3 g Acetobromglucose (entspr. 1 Mol.) unter Zusatz von 3 g Silberoxyd kondensiert. Die schon nach 15 Min. halogenfreie Lösung wird durch ein mit Kohle gedichtetes Filter heiß abgesaugt, der Rückstand auf der Nutsche mit etwas heißem Nitrobenzol nachgewaschen und die vereinigten Filtrate abgekühlt. Dabei kristallisiert das überschüssige Glucosid-anhydrid recht vollständig wieder aus. Das Filtrat wird bei ca. 0.2 Torr und einer Badtemperatur von 65-70° eingedampft, der letzte Rest des Nitrobenzols mit Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert und zuletzt nach Versetzen mit Benzol der Rückstand ganz zur Trockne verdampft. Er kristallisiert nach Zugabe von ca. 50 ccm Äther. Ausb. 1.835 g (36.5% d.Th.). Durch Umkristallisieren aus absol. Methanol erhält man I in farblosen Nadeln vom Schmp. 239-240° (Kofler-Bank) in einer Ausb. von 1.5 g (30% d.Th.).

Verb. I ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Dioxan, Tetrahydrofuran und in heißem Alkohol, etwas schwerer in Essigester und kaltem Alkohol, wenig in Äther, Chloroform und Butanol, so gut wie unlöslich in Benzol, Petroläther und Wasser. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach saurer Hydrolyse. $[\alpha]_D^{20} - 0.28 \times 10/0.1203 \times 2 = -11.64^\circ$ (Aceton).

$C_{34}H_{36}O_{15}$ (648.6) Ber. C 59.65 H 5.30 Gef. C 59.53 H 5.38

Phenanthrenhydrochinon-hexaacetyl- β -gentiobiosid-anhydrid: 6.5 g der Verb. I werden mit 3.25 g wasserfreiem Natriumacetat in 30 ccm Acetanhydrid auf dem Dampfbad gelöst, noch $1/2$ Stde. weitererhitzt und die Lösung dann in Eiswasser eingerührt. Das dabei sich abscheidende grünliche Öl kristallisiert beim Reiben. Es wird nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen in möglichst wenig Dioxan gelöst; die Lösung wird mit wenig Kohle geklärt und dann mit wenig Wasser und etwas Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die nach etwa 12stdg. Aufbewahren bei -15° ausgefallenen Kristalle (7.5 g) werden erneut auf die gleiche Weise (ohne Kohle) umkristallisiert. Ausb. 7.0 g vom Schmp. 172°.

$C_{38}H_{40}O_{17}$ (768.6) Ber. C 59.50 H 5.24 Gef. C 59.51 H 5.28

Oktaacetyl-gentiobiose: Durch eine Lösung von 7 g der Hexaacetylverbindung in 100 ccm 90-proz. Essigsäure wird bei -10° 5 Stdn. lang ein kräftiger Ozonstrom (ca. 1.2 g O_3 /Stde.) geleitet. Die farblose Lösung wird dann i. Vak. zur Trockne verdampft, die restliche Essigsäure mit 10 ccm Toluol azeotrop abdestilliert und der Rückstand (8 g eines blasigen Sirups) im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd getrocknet.

Zur Entacetylierung wird der Sirup in 25 ccm Chloroform bei -15° mit 50 ccm einer ebenfalls auf -15° abgekühlten, etwa 2-proz., titrierten Natriummethylatlösung vermischt und bei 0° 12 Stdn. aufbewahrt. Der dabei entstandene gallertartige Brei wird mit 125 ccm Eiswasser geschüttelt, die Mischung mit $2nH_2SO_4$ gegen Thymolblau

möglichst genau neutralisiert, die wäßr. Lösung vom Chloroform getrennt und, nach weiterem Ausschütteln mit Chloroform, i. Vak. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrmals mit absol. Methanol ausgezogen und die filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft. Ausbeute an roher, amorpher, sirupöser Gentiobiose, nach der Drehung bestimmt, etwa 75% d. Th. Zur Identifizierung wurden 2.5 g dieses Rohproduktes durch 20 Min. langes Erhitzen mit 1.25 g wasserfreiem Natriumacetat und 10 ccm Acetanhydrid auf dem Dampfbad und Einrühren der Mischung in etwa 70 ccm Eiswasser acetyliert. Der grünliche Niederschlag erstarrt beim Reiben. Ausb. 4.7 g (über 98% d. Th.). Durch mehrmaliges – verlustreiches – Unkristallisieren, zunächst aus 50-proz. Äthanol, dann aus absol. Methanol erhält man die Oktaacetyl- β -gentiobiose rein, vom Schmp. 192° und der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: -5.45° (Chloroform). Die Reinheit der Substanz wurde außerdem durch die Analyse bestätigt.

37. Kurt Alder und Kurt Triebeneck: Über eine Synthese partiell hydrierter Naphthalin-dicarbon-säuren-(1.2) und Naphthalin-monocarbon-säuren-(1)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rhein]

(Eingegangen am 8. Dezember 1953)

Die Addition von Maleinsäure-anhydrid an α -Brom-styrol verläuft unter Abspaltung von Bromwasserstoff und führt in glatter Reaktion zur 1.2-Dihydro-naphthalin-dicarbon-säure-(1.2), die sich successive in die isomeren 1.4- und 3.4-Dihydro-säuren umlagern läßt. In der Literatur beschrieben und auf anderen Wegen gewonnene Präparate werden in ihrer Struktur bestätigt oder berichtigt.

Durch Einwirkung von Acrylsäure auf α -Brom-styrol läßt sich auf die gleiche Weise die noch unbekannt 1.2-Dihydro-naphtho-säure-(1) darstellen.

Versuche einer Addition von β -Brom-styrol, α,β -Dibrom-styrol und β,β -Dibrom-styrol an Maleinsäure-anhydrid werden beschrieben.

Durch neuere methodische Fortschritte konnte die Chemie der partiell hydrierten *o*-Phthalsäuren, deren Grundlagen die klassischen Arbeiten A. v. Baeyers bilden, in der Tetrahydro-Reihe zu einem gewissen Abschluß¹⁾ gebracht und auch die Reihe der dihydrierten Typen um entscheidende Ergebnisse bereichert werden.

Demgegenüber sind unsere Kenntnisse über die hydrierten Formen der Naphthalin-dicarbon-säuren noch sehr lückenhaft und unvollkommen, selbst dann, wenn man nur einen Strukturtyp, die Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2) ins Auge faßt und auch dort zunächst nur nach den Isomeren fragt, die durch totale oder unvollständige Absättigung des die Carboxylgruppen tragenden Ringes denkbar sind.

Wir haben schon vor einiger Zeit in Verfolgung anderer Ziele einen Weg gefunden, der es gestattet, in einfacher, präparativ befriedigender Weise einige der durch diese Situation vorgezeichneten Aufgaben zu lösen.

¹⁾ K. Alder u. M. Schumacher, Liebigs Ann. Chem. 564, 96 [1949]. Karl Neufang, Diplomarbeit Köln, 1950.