

## HANS-JOACHIM TEUBER und HELMUT LINDNER

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XXII<sup>1)</sup>

## Triphenylen-chinon-(1.2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.  
(Eingegangen am 5. Dezember 1958)

2-Hydroxy-triphenylen reagiert nicht mit Kalium-nitrosodisulfonat, kuppelt jedoch mit Diazoniumsalzen. Führt man in 1-Stellung eine zweite Hydroxygruppe ein, so läßt sich die Dihydroxyverbindung zu Triphenylen-chinon-(1.2) dehydrieren. 3-Hydroxy-phenanthren geht in Phenanthren-chinon-(3.4) über.

Da ein definiertes Chinon des Triphenylens (Tribenzo-benzols) bisher nicht<sup>2)</sup> bekannt ist, haben wir versucht, von einem entsprechenden einwertigen Phenol ausgehend, durch Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat ein solches darzustellen.

Das nach W. S. RAPSON<sup>3)</sup> aus 1- $[\Delta^1$ -Cyclohexenyl]-cyclohexanon-(2) und *p*-Methoxy-phenylmagnesiumbromid synthetisierte 2-Hydroxy-triphenylen reagiert in neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung bemerkenswerterweise nicht mit dem Fremyschen Radikal. In Gegenwart starken Alkalis wird es teilweise oxydiert, jedoch läßt sich kein einheitliches Produkt fassen. 2-Hydroxy-triphenylen verhält sich somit anders als 2-Hydroxy-naphthalin, das glatt in Naphthochinon-(1.2) übergeht<sup>4)</sup>.

Um dennoch zu einem Chinon zu gelangen, haben wir versucht, den Angriff des Oxydationsmittels durch die Einführung eines zusätzlichen Substituenten in 1-Stellung zu erleichtern. Tatsächlich kuppelt 2-Hydroxy-triphenylen mit diazotierter Sulfanilsäure, und der gebildete Azofarbstoff, der als Natriumsalz isoliert wird, läßt sich mit Zinn(II)-chlorid oder Dithionit spalten. Statt des erwarteten Aminophenols entsteht sofort die Dihydroxyverbindung I.

2-Hydroxy-triphenylen zeigt hier dasselbe Verhalten wie 2-Hydroxy-chrysen, dessen Kupplungsprodukt mit *p*-Toluoldiazoniumchlorid bei der Reduktion ebenfalls sogleich in das 1.2-Dihydroxyderivat übergeht<sup>5)</sup>.

Das in guter Ausbeute gewonnene 1.2-Dihydroxy-triphenylen (I), dessen Absorptionsspektrum (Abbild.) sich durch den Mangel an Feinstruktur erheblich vom Spektrum der 2-Hydroxyverbindung und des Grundkohlenwasserstoffs unterscheidet, wird von Kalium-nitrosodisulfonat glatt zum entsprechenden *o*-Chinon II dehydriert; dieses geht durch Reduktion wieder in die Dihydroxyverbindung I über. Das ziegelrote, in konz. Schwefelsäure mit grünstichig blauer Farbe lösliche Chinon wird beim Aufbewahren an der Luft bald dunkel. Sein Absorptionsspektrum ist in der vorangehenden Mitteil.<sup>1)</sup> wiedergegeben. Es ähnelt dem Spektrum des Chrysen-chinons-(3.6).

1) XXI. Mitteil.: H.-J. TEUBER und H. LINDNER, Chem. Ber. 92, 927 [1959], vorstehend.

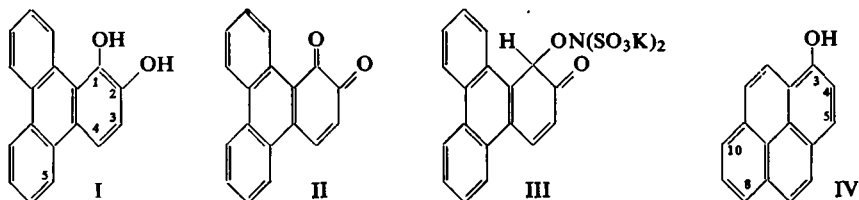
2) Ein von C. MANNICH (Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 159 [1907]) als Triphenylenchinon angesehenes Produkt könnte auf Grund des hohen Sauerstoffgehalts ein Derivat mit geöffnetem Ring (carboxylhaltig) gewesen sein.

3) J. chem. Soc. [London] 1941, 15.

4) H.-J. TEUBER und N. GÖTZ, Chem. Ber. 87, 1236 [1954].

5) H.-J. TEUBER und H. LINDNER, unveröffentlicht.

Die Begründung dafür, daß zwar 1,2-Dihydroxy-triphenylen (I), nicht aber das 2-Monohydroxyderivat mit Kalium-nitrosodisulfonat reagiert, ist darin zu suchen, daß das Fremysche Radikal im Falle von I den aromatischen Kern nicht substituiert, sondern nur zu den OH-Funktionen in Beziehung tritt.



Wir haben es hier mit einem Parallellfall zum 3-Hydroxy-pyren (IV) zu tun, das mit dem Oxydationsmittel nur je 5% Pyren-chinon-(3.8) und Pyren-chinon-(3.10) liefert, nach der vorherigen Einführung einer zusätzlichen Hydroxygruppe in 8- bzw. 10-Stellung jedoch 90% der beiden Chinone ergibt<sup>6)</sup>.

Aus 2-Hydroxy-triphenylen sollte zunächst das Chinitrol III entstehen, ehe man das *o*-Chinon II erhält. Daß III im Gegensatz zum entsprechenden Versuch in der Naphthalinreihe<sup>7)</sup> nicht<sup>8)</sup> gebildet wird, kann verschiedene Ursachen haben. Gegen eine nennenswerte Desaktivierung der 1-Stellung spricht die erhalten gebliebene Fähigkeit zur Kupplung mit Diazoniumsalzen, insbesondere, wenn man berücksichtigt, daß stärker alkalisch gekuppelt<sup>9)</sup> als oxydiert wird. Bei höherem  $p_H$ -Wert kommt auch die Oxydation zum Zuge, nur läßt sich wegen dessen Alkaliempfindlichkeit kein *o*-Chinon II isolieren. Den Unterschied gegenüber  $\beta$ -Naphthol, das bereits neutral oder schwach sauer in  $\beta$ -Naphthochinon übergeht, sehen wir u. a. in sterischen Faktoren<sup>10)</sup>, nicht hingegen in Besonderheiten des Oxydationspotentials, das bei II niedriger als beim  $\beta$ -Naphthochinon sein sollte.

Obwohl somit der Unterschied zwischen Kupplungsvermögen und Reaktionsbereitschaft gegenüber dem Fremyschen Radikal beim 2-Hydroxy-triphenylen nicht so ausgeprägt sein dürfte, wie es zunächst den Anschein hat, ist es uns nicht gelungen, z. B. das ebenfalls kuppelnde 4-Hydroxy-pyren mit Kalium-nitrosodisulfonat umzusetzen. Kupplungsneigung und Oxydierbarkeit gehen also nicht immer parallel.

4-Hydroxy-pyren reagiert selbst in stark alkalischer Lösung nicht mit dem Oxydationsmittel, und auch die Elbssche Persulfatreaktion spricht nicht an<sup>6)</sup>. Dagegen setzt sich 3-Hydroxy-

<sup>6)</sup> H.-J. TEUBER und G. STEINMETZ, unveröffentlicht.

<sup>7)</sup> Vgl. I. c.<sup>4)</sup> und H.-J. TEUBER und N. GÖTZ, XIV. Mittel., Chem. Ber. 89, 2654 [1956].

<sup>8)</sup> Es wäre auch denkbar, daß der Übergang von III in II blockiert ist. Jedoch haben wir keine Verbindung III isolieren können. Auch müßte sich die Umwandlung von III in II durch Säureeinwirkung erzwingen lassen (vgl. H.-J. TEUBER und G. THALER, XVII. Mittel., Chem. Ber. 92, 667 [1959]).

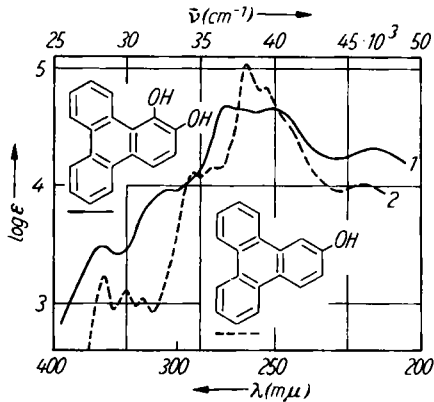
<sup>9)</sup> Zum Kupplungsverlauf und dessen  $p_H$ -Abhängigkeit s. z. B. H. ZOLLINGER, Chemie der Azofarbstoffe, S. 131, Birkhäuser-Verlag, Basel und Stuttgart 1958.

<sup>10)</sup> Bekanntlich sind das Phenanthren- und Triphenylensystem nicht völlig koplanar. Die Wasserstoffatome gegenüberliegender  $\alpha$ -Stellungen verschiedener Ringe überlappen etwas, wie es in stärkerem Maße für die Derivate gilt (E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, 2. Aufl., S. 90, Springer-Verlag, Heidelberg 1952). Auch vermag die Sauerstofffunktion des 2-Hydroxy-triphenylens den in 1-Stellung verfügbaren Platz einzuschränken.

pyren, das nicht<sup>11)</sup> kuppelt, mit Kalium-nitrosodisulfonat um (s. oben); glatt reagiert die 1-Hydroxyverbindung<sup>12)</sup>.

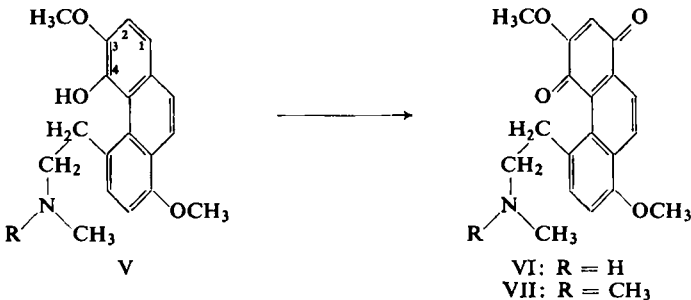
Eine Aussage darüber, wie weit sterische Faktoren bzw. eine mangelnde Negativierung der 1-Stellung bei der Oxydation des 2-Hydroxy-triphenylens maßgeblich sind, wird die Umsetzung von Hydroxy-phenanthrenen sowie besonders von 1-Hydroxy-triphenylen gestatten.

Von letzterem hatten wir bisher kein reines Präparat zur Verfügung, da die Ätherspaltung des 1-Methoxy-triphenylens nur mangelhaft gelingt<sup>3)</sup>. Falls analog wie aus  $\alpha$ -Naphthol Triphenylen-quinon-(1.4) entsteht, würde dies dafür sprechen, daß die Gegenwart der Sauerstofffunktion in 2-Stellung die Bildung von III beeinträchtigt, nicht hingegen die bloße Nähe gegenüberliegender  $\alpha$ -Stellungen verschiedener Ringe. Es wäre dann vorstellbar, daß der räumlich anspruchsvollere Nitrosodisulfonat-Rest schwerer als das mehr gestreckte Diazonium-Ion an die 1-Stellung des 2-Hydroxy-triphenylens herantritt.



Absorptionsspektren (in Acetonitril) von 1,2-Dihydroxy-triphenylen (I) — (1) und von 2-Hydroxy-triphenylen - - - - (2)

Als Vertreter eines 4-Hydroxy-phenanthrens (in Analogie zum 1-Hydroxy-triphenylen) haben wir *Methebenin* (V, R = H) und dessen Chlormethylat umgesetzt, Stoffe, die glatt in ein rotes (als schwer lösliches Phosphat isolierbares) Chinon VI und VII



<sup>11)</sup> H. VOLLMANN, H. BECKER, M. CORELL und H. STRECK, Liebigs Ann. Chem. **531**, 1 [1937], dort S. 33 und 76.

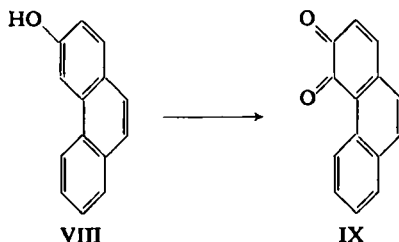
<sup>12)</sup> Diese ergibt 78% d. Th. Pyren-quinon-(1.2)<sup>6)</sup>.

übergehen<sup>6)</sup>. Die *p*-Stellung ist somit genügend aktiviert<sup>13)</sup>, im Falle von V jedoch leichter zugänglich als die entsprechende  $\alpha$ -Stellung des 1-Hydroxy-triphenylens (Nähe von C-4 und C-5), so daß dieses (bzw. 1-Hydroxy-phenanthren) noch geprüft werden muß.

Das *Infrarotspektrum* (fest in KBr) des Triphenylenchinons bestätigt mit seiner Carbonylfrequenz bei 1661/cm (6.02 $\mu$ ) die chinoide Struktur. Während eine intensive Bande bei etwa 748/cm (13.4 $\mu$ ) mit der Gegenwart *o*-disubstituierter Benzolringe in Übereinstimmung ist, läßt die Frequenz bei 821/cm (12.19 $\mu$ ) auf das Vorhandensein eines 1.2.3.4-tetrasubstituierten Ringes schließen; denn *o*-Chinone besitzen ähnliche  $\gamma$ -Schwingungen wie analog substituierte Aromaten<sup>14)</sup>. Ein 2.3-Chinon, das wesentlich kürzerwellig absorbieren sollte<sup>15)</sup>, ist daher nicht anzunehmen. — Auf eine schwache Bande bei 1603/cm (6.24 $\mu$ ) und eine ziemlich starke bei 1567/cm (6.38 $\mu$ ) (Ringschwingung?) sei hingewiesen, desgleichen auf eine ebenfalls noch intensive Bande bei 714/cm (14 $\mu$ ).

*Nachtrag (eingegangen am 3. Februar 1959)*

Das dem 2-Hydroxy-triphenylen entsprechende 3-Hydroxy-phenanthren (VIII) reagiert mit Kalium-nitrosodisulfonat glatt zum roten *Phenanthren-chinon-(3,4)* (IX). Dieses ist mit dem von L. F. FIESER<sup>16)</sup> aus 3,4-Dihydroxy-phenanthren gewonnenen Chinon IX identisch.



Man wird aus dieser Beobachtung den Schluß ziehen dürfen, daß auch an gegenüberliegenden  $\alpha$ -Stellungen des Phenanthrensystems eine Substitution durch das Fremysche Radikal möglich ist, der sterische Einfluß also nicht entscheidet. Daß 2-Hydroxy-triphenylen in neutraler bis schwach saurer Lösung nicht reagiert, ist daher möglicherweise auf eine gewisse desaktivierende Wirkung des zusätzlichen Benzolringes zurückzuführen, der im Triphenylensystem die 9.10-Doppelbindung des Phenanthrengerüsts ersetzt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, danken wir für die gewährte Sachbeihilfe.

<sup>13)</sup> Wahrscheinlich auch, wenn man von der 3-Methoxy-Gruppe in V absieht.

<sup>14)</sup> W. OTTING und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 828 [1955].

<sup>15)</sup> Bezüglich der  $\gamma$ -Schwingungen von 1.2.4.5-tetrasubstituierten Benzolderivaten vgl. H. SEIDEL, Zahlenwerte und Funktionen (LANDOLT-BÖRNSTEIN), Bd. 1, Teil II, Molekeln I, Springer-Verlag, Heidelberg 1951; R. N. JONES und C. SANDORFY, Chemical Applications of Spectroscopy in Technique of Organic Chemistry (herausgegeben von A. WEISSBERGER), Bd. IX, S. 577, Interscience Publishers, New York, London 1956.

<sup>16)</sup> J. Amer. chem. Soc. **51**, 940 [1929].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Versuchte Oxydation von 2-Hydroxy-triphenylen:* 244 mg (1 mMol) 2-Hydroxy-triphenylen<sup>3)</sup>, in 2ccm Pyridin gelöst, werden mit der Lösung von 0.6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 100ccm Wasser ( $p_H$  8; McIlvaine's Standardpuffer<sup>17)</sup>) versetzt. Die Lösung trübt sich etwas, ohne daß die Nitrosodisulfonat-Farbe verschwindet. Nach 15 Min. wird mit 2*n* Essigsäure auf  $p_H$  6 eingestellt und das ausgefallene, hellgraue Pulver nach einigen Stdn. abgesaugt. Nach Umkristallisieren aus Methanol unverändertes 2-Hydroxy-triphenylen vom Schmp. und Misch-Schmp. 214° (Lit.<sup>3)</sup>: 216–217°, korr.).

UV-Spektrum (in Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  218 253 262 276 287 318 335 357  $\mu$   
 $\log \epsilon$  4.11 4.82 5.05 4.15 4.10 3.05 3.11 3.25

### 1.2-Dihydroxy-triphenylen (I) aus 2-Hydroxy-triphenylen

a) *Kupplung von 2-Hydroxy-triphenylen mit diazotierter Sulfanilsäure:* Die Lösung von 320 mg Sulfanilsäure (2 mMol) in 20ccm Wasser + 3ccm konz. Salzsäure wird bei 5° mit 0.5*n* NaNO<sub>2</sub> diazotiert, wobei nach 10 Min. das überschüss. Nitrit mit Amidosulfonsäure besetzt wird (Kaliumjodid/Stärke-Reaktion).

Inzwischen hat man eine Lösung von 500 mg (2 mMol) 2-Hydroxy-triphenylen in 5ccm Äthanol + 10ccm Wasser + 4ccm 40-proz. Natronlauge bereitet und auf dem Wasserbad auf etwa 70–80° erwärmt. In diese Lösung gießt man unter kräftigem Umschwenken die Diazoniumsalzlösung und erwärmt noch 15 Min. Beim Erkalten fällt aus der dunkelviolettten Lösung das Natriumsalz des Azofarbstoffs in blaurot schillernden Blättchen aus. Es wird mit gesätt. Natriumchloridlösung gedeckt und getrocknet, anschließend in 100ccm heißem Äthanol gelöst, mit 5ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei die Farbe von Violett nach intensiv Fleischrot umschlägt, und von ausgeschiedenem Natriumchlorid abgesaugt. Die äthanol. Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert: 670 mg (78.3% d. Th.) lange rote Nadeln mit goldgelbem Oberflächenglanz; Schmp. 255–256° (Zers.).

b) *Reduktive Spaltung des Azofarbstoffs mit Zinn(II)-chlorid:* Der schwach siedenden Lösung (Rückflußkühler) von 321 mg (0.75 mMol) des zuvor beschriebenen Kupplungsprodukts in 150ccm Eisessig läßt man die Lösung von 1 g Zinn(II)-chlorid (mit 2H<sub>2</sub>O) in 3ccm konz. Salzsäure zutropfen. Nach annähernd 15 Min. ist die Reduktion beendet. Etwa ausgefallene Sulfanilsäure wird abgesaugt, das noch heiße Filtrat mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, über Nacht stengelassen und das ausgeschiedene 1.2-Dihydroxy-triphenylen (I) isoliert. Das blaßgelbe, feinkrist. Produkt wird mit warmem Wasser gründlich gewaschen und sofort aus Eisessig umkristallisiert: Farblose Blättchen, nach dem Waschen mit verd. Essigsäure und Trocknen i. Vak. über Natriumhydroxyd 120 mg (61.6% d. Th.). Schmp. 240–241°.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (260.3) Ber. C 83.02 H 4.62 Gef. C 82.87 H 5.14

c) *Reduktive Spaltung des Azofarbstoffs mit Dithionit:* 321 mg (0.75 mMol) Azofarbstoff, in 7ccm heißem Dioxan gelöst, werden mit der heißen Lösung von 1.5 g Natriumdithionit in 3ccm Wasser versetzt, kurz aufgeköcht und noch 15 Min. im Wasserbad erhitzt. Danach fügt man 10ccm Wasser hinzu und läßt erkalten. Nach 2 Stdn. wird das ausgefallene 1.2-Dihydroxy-triphenylen (I) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Dioxan + Wasser mit etwas Dithionit umkristallisiert: 160 mg (82.2% d. Th.) farblose schlanke Blättchen vom Schmp.

<sup>17)</sup> Handbook of Chemistry and Physics, 35. Aufl., S. 1617, Chemical Rubber Publishing Comp., Cleveland 1953.

242–243° (Zers.). I löst sich in alkoholischer Lauge gelb bis gelbbraun. Die Lösungen werden an der Luft durch Autoxydation schnell dunkel.

$C_{18}H_{12}O_2$  (260.3) Ber. C 83.02 H 4.62 Gef. C 83.40 H 5.28

UV-Spektrum (in Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  214 252 272 305 353  $m\mu$   
 $\log \epsilon$  4.32 4.65 4.68 3.95 3.48

*Triphenylen-chinon-(1.2) (II)*: 260 mg (1 mMol) *1.2-Dihydroxy-triphenylen (I)* werden in 5ccm Pyridin gelöst und unter gutem Schütteln in die wäbr. Lösung von 1.2g *Kalium-nitrosodisulfonat*, die 10ccm 0.2*n*  $Na_2HPO_4$  enthält, eingegossen. Nach 15 Min. wird mit Chloroform ( $2 \times 50$ ccm) ausgeschüttelt, der orangefarbene Auszug 2mal mit je 30ccm 0.5*n* HCl und 2mal mit 50ccm Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei etwa 30° i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende, dunkelrote Triphenylenchinon wird 2mal aus wenig Benzol + Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen bei 60°/3 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin 145 mg (56.3% d. Th.) ziegelrote Nadeln vom Schmp. 188–190°. In konz. Schwefelsäure löst sich *Triphenylen-chinon-(1.2) (II)* grünstichig blau. Es wird an der Luft bald dunkel.

$C_{18}H_{10}O_2$  (258.3) Ber. C 83.79 H 3.91 Gef. C 84.05 H 4.17

Absorptionsspektrum (in Acetonitril):

$\lambda_{\max}$  219 253 265 290 303 315 334 435 512  $m\mu$   
 $\log \epsilon$  4.18 4.65 4.58 3.98 3.95 3.88 3.55 3.25 2.80

Durch Reduktion mit Dithionit in Dioxan + Wasser geht das Chinon wieder in *1.2-Dihydroxy-triphenylen (I)* über.

*Phenanthren-chinon-(3.4) (IX)* aus *3-Hydroxy-phenanthren (VIII)*: 388 mg (2 mMol) *3-Hydroxy-phenanthren*<sup>18)</sup> (Schmp. 123°; aus Ligroin), in 10ccm Methanol gelöst und mit 10ccm *n* Natriumacetat gepuffert, werden mit der Lösung von 1.2g *Kalium-nitrosodisulfonat* in 150ccm Wasser unter kräftigem Umschütteln vereinigt (Farbumschlag). Ein inzwischen ausgefallenes, gelb- bis rotbraunes Produkt wird nach 15 Min. abfiltriert und die Mutterlauge nach 2–3 stdg. Stehenlassen dreimal mit je 100ccm Chloroform extrahiert. Die roten Auszüge ergeben nach Trocknen mit Calciumchlorid, Eindampfen, Aufnehmen des Rückstands in 100ccm Benzol, Behandeln der Lösung mit Aktivkohle und Eindampfen auf 20ccm sowie Zugabe von 20ccm Ligroin beim Stehenlassen über Nacht 233 mg (78% d. Th.) rotes *Phenanthren-chinon-(3.4) (IX)*. Aus wenig Chloroform leuchtend rote Nadeln vom Schmp. 134° (Zers.) nach Verfärbung ab 130° (Lit.<sup>16)</sup>; Schmp. 133°). Konz. Schwefelsäure löst blau, allmählich grün werdend.

$C_{14}H_8O_2$  (208.2) Ber. C 80.76 H 3.87 Gef. C 80.31 H 4.01

Absorptionsspektrum (Rohprodukt in Methanol):  $\lambda_{\max}$  220 (Schulter), 233, 283, ~295 (Schulter), 405  $m\mu$ .

<sup>18)</sup> A. WERNER, Liebigs Ann. Chem. 321, 248 [1902], dort S. 263 und 282.