

Als *Eichverbindungen* fanden Sulfonal, Dibenzyldisulfid, Hexachlorbenzol, Dinitrochlorbenzol und Mannit (Organic Analytical Standards, THE BRITISH DRUG HOUSES, Poole, England) Verwendung.

Die *Polystyrol-Proben*, Standards (PRESSURE CHEMICAL Co., Pittsburgh, USA), wurden 24 Stunden bei 60° und 10⁻² Torr getrocknet. Die viskosimetrisch bestimmten, nominellen Werte [7] für die Molekulargewichte sind bei 51 000 bzw. 160 000 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \leq 1,06$).

SUMMARY

A vapour pressure osmometer for the determination of number-average molecular weights is described. With this improved design 10⁻⁴M solutions can be measured with a standard deviation of 1.3% (carbon tetrachloride, 30°C). Molecular weight determinations up to 160 000 ($\pm 7.5\%$; polystyrene in carbon tetrachloride) are presented.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. TOMLINSON, CH. CHYLEWSKY & W. SIMON, *Tetrahedron* **19**, 949 (1963).
- [2] CH. CHYLEWSKY & W. SIMON, *Helv.* **47**, 515 (1964).
- [3] W. SIMON, J. T. CLERC & R. E. DOHNER, *Microchem. J.* **10**, 495 (1966).
- [4] A. ADICOFF & W. J. MURBACH, *Analyt. Chemistry* **39**, 302 (1967); A. C. MEEKS & I. J. GOLDFARB, *ibid.* **39**, 908 (1967).
- [5] M. C. GODIN, *J. sci. Instr.* **39**, 241 (1962); P. NORDON & N. W. BAINBRIDGE, *ibid.* **39**, 399 (1962).
- [6] D. WEGMANN, C. TOMLINSON & W. SIMON, *Microchemical Journal Symposium Series, Vol. II, Microchemical Techniques*, University Park 1961, N. D. Cheronis ed., New York, London 1962, S. 1069.
- [7] PRESSURE CHEMICAL Co., Pittsburgh, USA, Data Sheet No 100 & No 106.
- [8] W. SIMON, Vortrag anlässlich der ANACHEM Conference, Oct. 11–13, 1966, Detroit, USA.
- [9] A. H. WACHTER, R. E. DOHNER & W. SIMON, in Vorbereitung.

230. IR.-spektroskopische Untersuchungen in der Chinophtalon-Reihe

von F. Kehrer¹⁾, P. Niklaus¹⁾ und B. K. Manukian²⁾

(2. IX. 67)

Als charakteristische IR.-Absorptionsbanden von Keto-Enol-Systemen (bzw. von β -Diketonen) werden von verschiedenen Autoren abweichende Frequenzbereiche angegeben: 1770–1600 cm⁻¹ [1]; 1640–1580 cm⁻¹ [2]; 1640–1540 cm⁻¹ [3]; 1640–1535 cm⁻¹ [4]; 1640–1530 cm⁻¹ [5]. Dies beruht wohl auf der sehr komplexen Natur der β -Diketone. Hier spielt nicht nur die Tautomerie, verbunden mit einer starken oder schwachen Wasserstoffbrückenbildung, eine besondere Rolle, sondern es gibt noch andere zu berücksichtigende Faktoren, wie Stellung der eventuell vorhandenen Substituenten, räumlicher Bau der Molekel, ferner die Art des β -Diketons (cyclischer oder

¹⁾ Farbendepartement der SANDOZ AG, Basel.

²⁾ Gegenwärtige Adresse: SANDOZ AG, Basel.

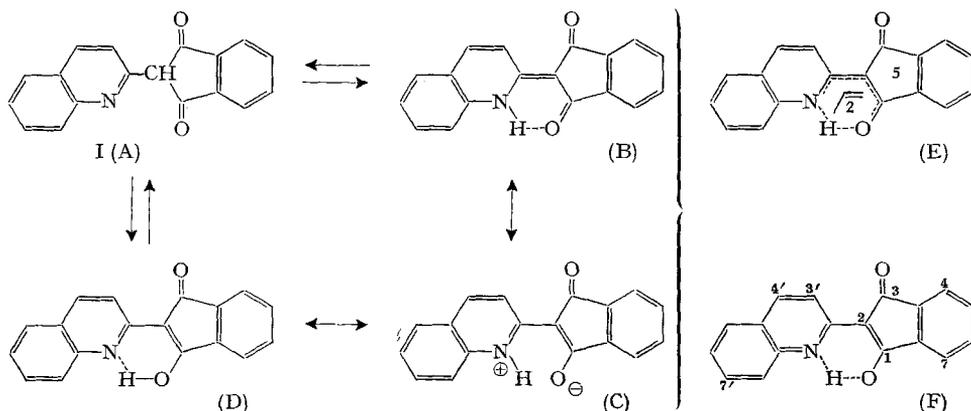
aliphatischer Natur) u. a. m. Alles dies bewirkt, dass die spezifische IR.-Bande dieser Art von Verbindungen in einem ziemlich breiten Frequenzbereich variieren kann.

Nun sind wir bei unseren Arbeiten in der Pyromellitsäure-Reihe (Chinophthalone aus aromatischen fünf- und sechsgliedrigen Anhydriden) auf eine Anzahl chinophthalon-artig gebaute Farbstoffe gestossen, welche je nach Ringgrösse und Substituent eine unterschiedliche C=O-Absorption im IR.-Spektrum zeigten. Da nun die weiteren Untersuchungen in dieser Reihe von der Interpretation der auftretenden C=O-Frequenzen abhängig waren, haben wir eine Anzahl bekannter Modellsbstanz (Chinophthalone, Pyrophtalone usw.) hergestellt, um deren IR.-Spektrn mit denjenigen unserer neuen Chinophthalone aus dem Gebiete der Pyromellitsäure, *peri*-Naphthalin- & Perylen-tetracarbonsäure zu vergleichen.

Wir wollten hauptsächlich prüfen, ob man an Hand des IR.-Spektrums die verschiedenen Chinophthalone der Trimellitsäure- und Pyromellitsäure-Reihe (Indandion-System) von denjenigen der Naphtalsäure-, der Naphthalin- und Perylen-tetracarbonsäure-Reihe (*peri*-Naphthindandion-System) unterscheiden kann, und zwar in Gegenwart von anderen Gruppen, die ebenfalls eine C=O-Frequenz aufweisen, wie: Carboxyl, Benzoylen-benzimidazol, Benzoylen-naphthperimidin, Anhydrid usw., und ob man ferner so die Kondensation eines Chinaldins bzw. eines Picolins mit einem cyclischen arom. Anhydrid IR.-spektroskopisch verfolgen kann.

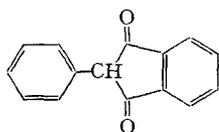
Der Hauptvertreter dieser Reihe [6], nämlich das Chinophthalon (I) (Chinolingelb) wurde schon 1882 von JACOBSEN durch Kondensation von Phtalanhydrid mit Chinaldin synthetisiert [7]. EIBNER & Mitarbeiter klärten seine Bildung und seine Konstitution auf [8]. Anfänglich nahm KUHN [9] an, dass das Chinophthalon in der Enolform D vorliege. An Hand weiterer analytischer Untersuchungen und UV.-Spektrn konnte er später zeigen, dass sich die gelbe Farbe des Chinolingelbs durch die Beteiligung der beiden Resonanzformen B und C erklären lässt, und dass ein Stoff mit der von EIBNER vorgeschlagenen Formel A farblos sein müsste [10]. Nach ihm bedingt die Dipolnatur auch den verhältnismässig hohen Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit (für kurze zusammenfassende Berichte vgl. [11]).

In den amerikanischen und englischen Patentschriften werden die Formeln A und D, in den deutschen und schweizerischen Schriften die Formeln A und B verwendet

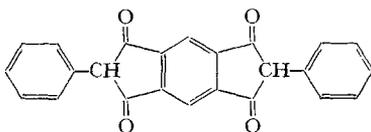


[12]. Sämtliche Formulierungen A, B, C und D lassen sich in einer einzigen Formel E zusammenfassen, die man zu F vereinfachen kann.

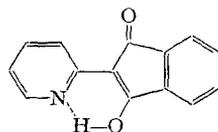
Nach der üblichen Methode wurden Chinophtalon (I), Tetrachlorchinophtalon (V), 4'-Methylchinophtalon (IV), Chinophtalon-5-carbonsäure (VII) und das Dikondensat X synthetisiert. Ferner wurden zum Vergleich die beiden Modellsubstanzen III und IX in diese Untersuchung einbezogen³⁾. Die in Nujol aufgenommenen IR.-Spektren dieser Verbindungen (vgl. Tabelle) zeigen im 6- μ -Gebiet eine sehr charakteristische, im wesentlichen aus vier Banden bestehende Absorption, wobei die Bande bei ca. $1680 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ dem Fünfringketon zukommt. Vom Chinophtalon als einem Indandion-(1,3)-Körper würde man erwarten, dass die C=O-Frequenz oberhalb 1700 cm^{-1} liege [14]. So z. B. zeigt das 2-Phenyl-indandion-(1,3) (G) bzw. das 2,6-Diphenyl-1,3,5,7-tetraketohydrindacen (H) im IR.-Spektrum C=O-Absorption bei 1740 und 1704 cm^{-1} bzw. 1744 und 1705 cm^{-1} [15] [16].



(G)



(H)

(J) $\nu_{\text{CO}} = 1656 \text{ cm}^{-1}$

Die Tatsache, dass die C=O-Frequenz bei unseren Modellsubstanzen bei einer tieferen Wellenzahl auftritt, deutet darauf hin, dass die unmittelbare Umgebung des Fünfringketons einen relativ starken Einfluss auf die C=O-Schwingung ausübt. Dieser könnte z. B. auf die Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff zurückgeführt werden (vgl. E und F). MANLY *et al.* berichten, dass das Pyrophtalon J im IR.-Spektrum eine Carbonylbande bei ca. 1656 cm^{-1} aufweist [17]; auf Grund ihrer Untersuchungen⁴⁾ nehmen sie an, dass das Pyrophtalon und seine Derivate als Chelate der enolisierten Formen vorliegen.

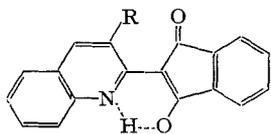
Dass bei den Chinophtalonen der Fünfring-Anhydrid-Reihe tatsächlich eine enolische Struktur vorliegt, lässt sich auch mit Hilfe der NMR.-Spektroskopie überprüfen. Bekanntlich werden heute in zunehmendem Masse kernmagnetische Messungen zur Abklärung von Keto-Enol Problemen herangezogen [16] [18]. So finden z. B. KLÖSE und UHLEMANN, dass das 2-Picolyl-phenyl-keton (2-Phenacyl-pyridin) mindestens zu 50% in Enolform vorliegt [19]. MONDELLI und MERLINI glauben auf Grund ihrer NMR.-Messungen, dass das 2-Acetonyl-chinolin vorwiegend als Chelat der enolisierten Form vorliegt [20].

Das von uns in deuteriertem Chloroform aufgenommene NMR.-Spektrum von Chinophtalon (I) zeigt ein breites Singulett bei 14 ppm (Intensität 1 H), welches bei Zusatz von D_2O verschwindet. Die chemische Verschiebung ist typisch für OH- oder NH-Protonen in einer starken Wasserstoffbrücke. Die bei 7,93; 8,09; 8,52 und 8,68 ppm auftretenden Linien sind das AB-Spinsystem von Hc und Hd (Fig. 1). Die Linien bei 8,52 und 8,68 ppm sind durch eine Weitebereichskopplung weiter aufgespalten.

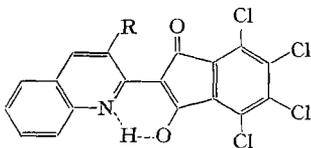
³⁾ Herrn Dr. H. ROSENTHAL sei für die Überlassung von Proben der Verbindungen III und IX bestens gedankt. Über die Synthese der beiden Verbindungen vgl. [13].

⁴⁾ Viele Pyrophtalone entfärben eine Kaliumpermanganatlösung und geben Färbungen mit Eisen(III)-chlorid [17].

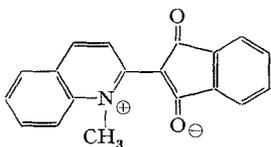
Carbonyl-Absorption einiger Chinophthalone und Chinonaphthalone



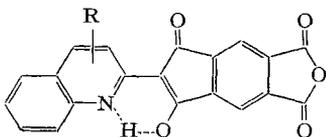
I R = H 1685 cm⁻¹
 II R = OH 1655 cm⁻¹



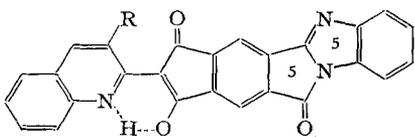
V R = H 1685 cm⁻¹
 VI R = OH 1655 (s); 1648 cm⁻¹



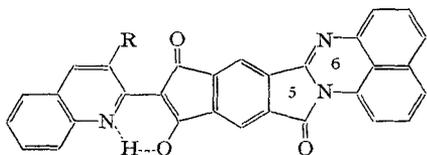
IX 1677 cm⁻¹



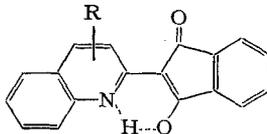
XI R = H 1680 cm⁻¹;
 1845 (a); 1770 (a)
 XII R = OH(3') 1648 cm⁻¹
 1855 (a); 1770 (a)
 XIII R = OH(4') 1660 cm⁻¹
 1855 (a); 1780 (a)



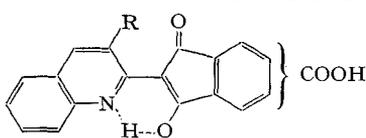
XVII R = H 1670 cm⁻¹; 1753 (C=O 5/5)
 XVIII R = OH 1647 cm⁻¹; 1758 (C=O 5/5)



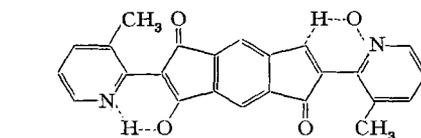
XIX R = H 1680 cm⁻¹; 1710 (C=O 5/6)
 R = OH 1645 cm⁻¹; 1712 (C=O 5/6)



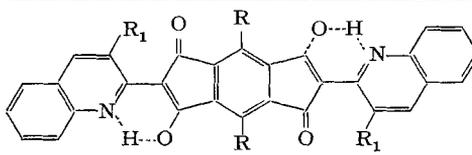
III R = CH₃(3') 1680 cm⁻¹
 IV R = CH₃(4') 1677 cm⁻¹



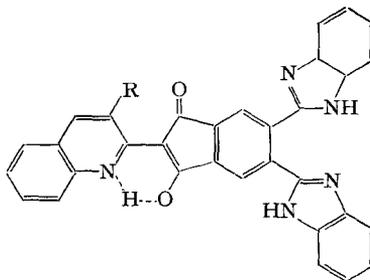
VII R = H 1660 cm⁻¹; 1723 (S)
 VIII R = OH 1650 cm⁻¹; 1722 (S) 1690 (S)



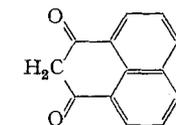
X 1675 cm⁻¹



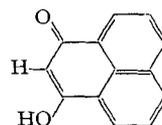
XIV R = R₁ = H 1678 cm⁻¹
 XV R = H; R₁ = OH 1648 cm⁻¹
 XVI R = Cl; R₁ = H 1680 cm⁻¹



XX R = H 1675 cm⁻¹
 XXI R = OH 1650 cm⁻¹



XXII-a



XXII-b

1628 cm⁻¹
 (1620 cm⁻¹ [22])

Die Annahme, dass die in den IR.-Spektren der Chinophtalone aus der Fünfring-Anhydrid-Reihe beobachtete Wellenzahl 1680 cm^{-1} sehr wahrscheinlich von der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe des Fünfringketons herrührt, lässt sich durch die Einführung einer Hydroxyl-Gruppe in 3'-Stellung bestätigen. Besteht nämlich eine Wasserstoffbrücke zwischen

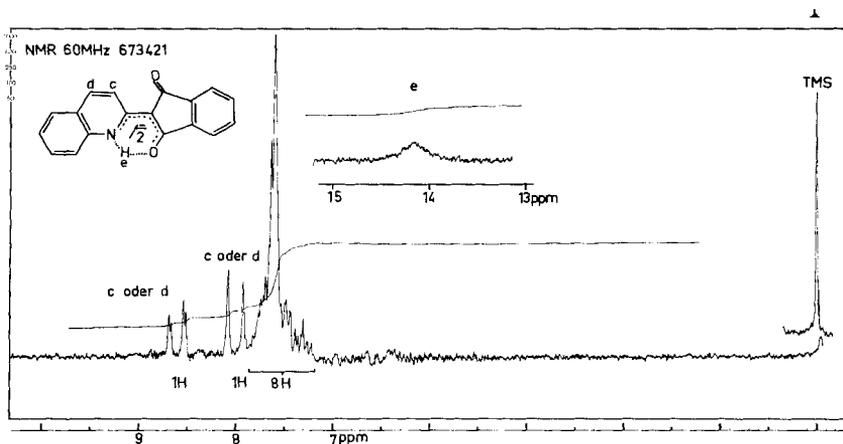
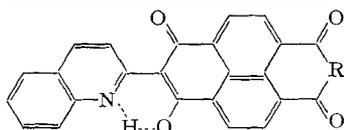


Fig. 1. NMR.-Spektrum von Chinophtalon (I) in CDCl_3

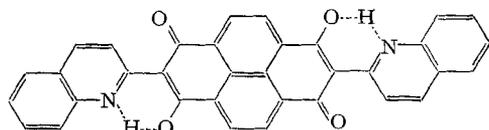


XXVI $\text{R} = \text{O}$ $1640\text{--}1645\text{ cm}^{-1}$

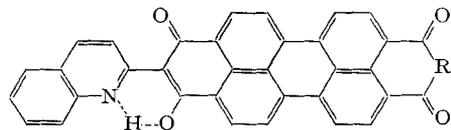
1778 (a) ; 1740 (a)

XXVII $\text{R} = \text{NC}_6\text{H}_5$ 1635 cm^{-1}

1710 (A) ; 1675 (A)



XXVIII $1630\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ [30]

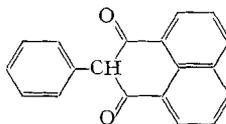


XXIX $\text{R} = \text{O}$ 1630 cm^{-1}

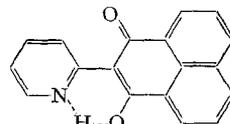
1765 (a) ; 1740 (a)

XXX $\text{R} = \text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 1633 cm^{-1}

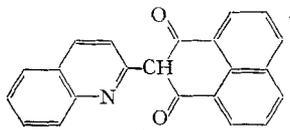
1763 (A) ; 1733 (A)



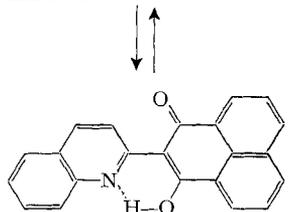
XXIII [22]



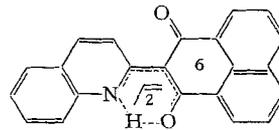
XXV 1639 cm^{-1} [23]



XXIV-a



XXIV-b



XXIV-c 1635 cm^{-1} ;
 $(1639\text{ cm}^{-1}$ [23])

(s) Schulter, (S) Säure-Bande, (a) Anhydrid-Band, (A) Phenylimid-Bande

dem OH und der C=O-Gruppe des Fünfringes, so müsste eine Erniedrigung der Carbonylfrequenz auftreten. In der Tat zeigten die von uns hergestellten, hydroxylhaltigen Chinophtalon-Modellsubstanzen wie II, VI und VIII eine C=O-Absorption bei ca. $1650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Die Wellenzahlverminderung beträgt hier somit, im Vergleich zu den hydroxylfreien Chinophtalonen, ca. 30 cm^{-1} ⁵⁾.

Die gefundenen Carbonylbanden bei den von uns neu synthetisierten Chinophtalon-Farbstoffen aus der Reihe der Pyromellitsäure (XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI) ⁶⁾ stimmen mit den Werten der jeweiligen Modellsubstanzen sehr gut überein (vgl. Tabelle). Es sei hervorgehoben, dass die typische Chinophtalon-Frequenz 1680 cm^{-1} neben anderen C=O-Frequenzen, wie für Carboxyl (vgl. VII), Benzoylen-benzimidazol (vgl. XVII, C=O 5/5-Ring), Benzoylen-naphtperimidin (vgl. XIX, C=O 5/6-Ring), Anhydrid (vgl. XI) usw., identifiziert werden kann (vgl. auch VIII, XII, XIII, XVIII).

Im Anschluss an die bis jetzt gemachten Beobachtungen in der Fünfring-Anhydrid-Reihe wollten wir nun prüfen, ob nicht ähnliche Verhältnisse auch bei den Chinophtalonen der Sechsring-Anhydrid-Reihe (Naphtalsäure) vorliegen. Die Modellsubstanzen XXII und XXIV zeigten im IR.-Spektrum eine Carbonylabsorption bei 1628 bzw. 1635 cm^{-1} . Nach AWAD und ALY sollen die Verbindungen *peri*-Naphtindandion-(1,3) (XXII), 2-Phenyl-*peri*-naphtindandion-(1,3) (XXIII) und Chinonaphtalon (XXIV) keinen enolischen Charakter aufweisen und somit in der Keto-Form vorliegen (vgl. XXII-a, XXIII und XXIV-a). Ihre Annahme stützt sich einerseits auf die Stabilität dieser Verbindungen gegenüber Natriummethylat und andererseits darauf, dass die Autoren im IR.-Spektrum der Verbindungen (sowohl in festem als auch in flüssigem Zustand) keine OH-Absorption finden konnten (?) [22] [23].

Nun konnten neuerdings KARLSONE, GUDRINIETSE und LINABERGS mit Hilfe von UV.-Spektrern zeigen, dass das *peri*-Naphtindandion-(1,3) vorwiegend als Enol XXII-b vorliegt [24]. Ferner ist bekannt, dass XXII mit Dimethylsulfat einen Methyläther der Enolform liefert [25].

Das von uns im Nujol aufgenommene IR.-Spektrum der Verbindung XXII zeigte im Gegensatz zu den Angaben von AWAD und ALY eine breite OH-Bande bei 2500 cm^{-1} , was auf eine abnorm starke Wasserstoffbrücke hinweist (vgl. Fig. 2) ⁷⁾.

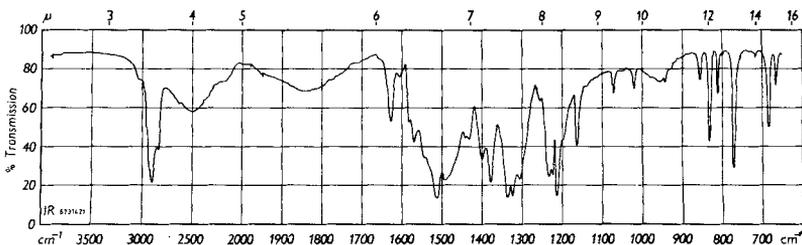


Fig. 2. IR.-Spektrum von *peri*-Naphtindandion-(1,3) (XXII) in Nujol

⁵⁾ Von diesem Frequenzabfall (Spektrern aufgenommen in Nujol) lässt sich natürlich nicht ganz eindeutig sagen, ob er von einer intramolekularen Wasserstoffbrücke herrührt. Dazu wären IR.-Aufnahmen in nicht polaren Lösungsmitteln erforderlich.

⁶⁾ Über die Synthese dieser Farbstoffe wird später berichtet (vgl. [21]).

⁷⁾ Über OH-Absorption im Gebiet von $3000\text{--}2500 \text{ cm}^{-1}$ vgl. [3], Seite 113, und [26].

Demgegenüber konnten wir im IR.-Spektrum für die Verbindung XXIV keine ausgeprägte OH-Absorption finden (weder in flüssigem noch in festem Zustand). Das Fehlen dieser Bande würde das Vorliegen eines stark assoziierten Hydroxyls anzeigen. Auch die oben besprochenen Chinophtalone der Fünfring-Anhydrid-Reihe zeigen ebenfalls keine ausgeprägte OH-Frequenz im IR.-Spektrum, und doch liegen sie in der Enol-Form vor (vgl. Fig. 3a und 3b).

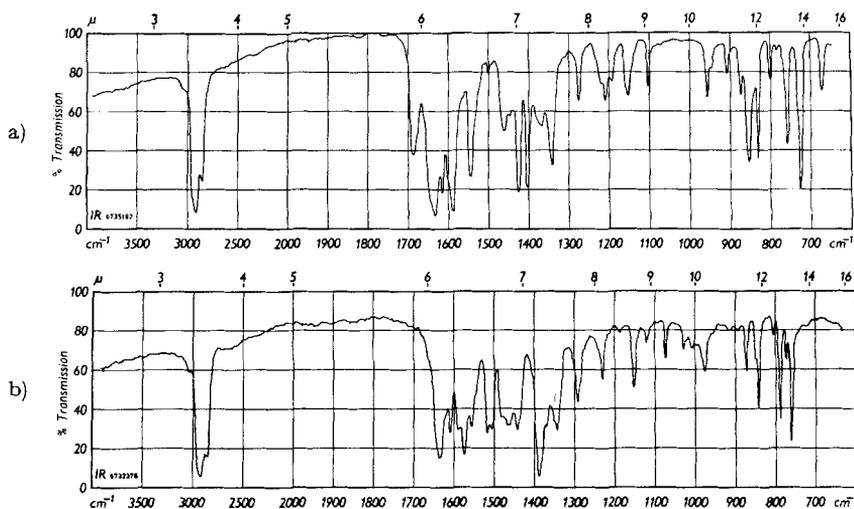


Fig. 3. IR.-Spektren (in Nujol): a) von Chinophtalon (I); b) von Chinonaphtalon (XXIV)

Bei den NMR.-Spektren von XXII in AsCl_3 und von XXIV in AsCl_3 und CDCl_3 ist die Absorption eines stark assoziierten, austauschfähigen NH- oder OH-Protons zu finden. Im Spektrum von XXII ist ferner ein Singulett bei ca. 7,3 ppm, welches für ein Proton integriert (Fig. 4). Dies ist die Absorption des Vinylprotons (d) von Struktur XXII-b. Bei D_2O -Zusatz wird in der AsCl_3 -Lösung das assoziierte Proton der

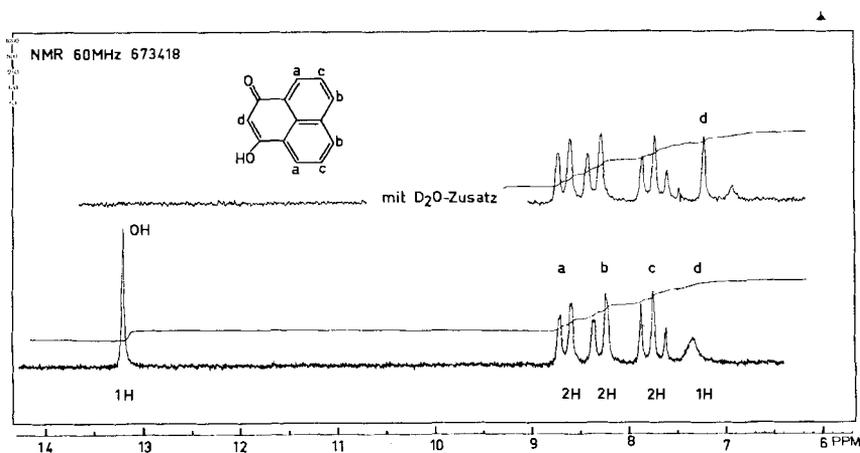


Fig. 4. NMR.-Spektrum von peri-Naphtindandion-(1,3) (XXII) in AsCl_3

Enolgruppe sofort, das Vinylproton aber nur sehr langsam durch Deuterium ersetzt. In dieser Lösung liegt also XXII überwiegend oder ganz in Enolform vor.

Die Spektren von XXIV zeigen das Wasserstoffbrückenproton bei 16,8 ppm in AsCl_3 , resp. bei 19 ppm in CDCl_3 (Fig. 5). Die Erweiterung zum Sechsring bei XXIV

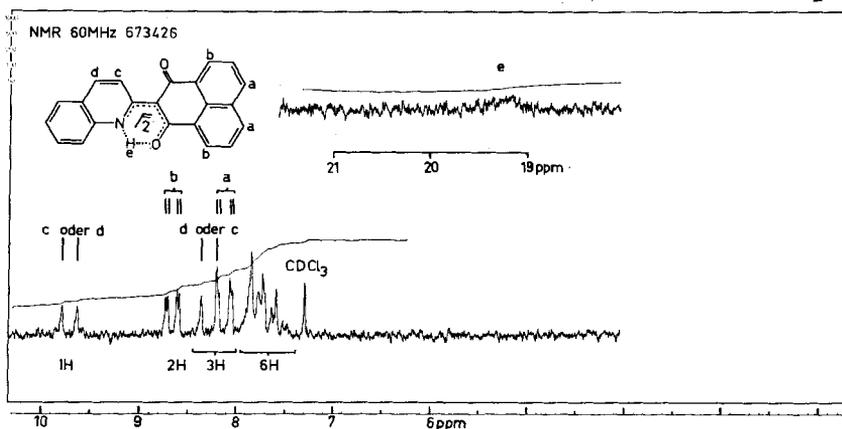


Fig. 5. NMR.-Spektrum von Chinonaphthalon (XXIV) in CDCl_3

verändert auch die Absorption der Ringprotonen. Das Signal der b-Protonen tritt bei tieferem Magnetfeld auf als beim Chinophtalon (8,65 ppm statt ca. 7,5 ppm). Dies kann auf verschiedene, zusammenwirkende Effekte, wie das Näherücken der Sauerstoffatome [27] [28], und auf grösseren aromatischen Ringstrom zurückgeführt werden [27]. Diese komplexen Einflüsse, welche auch die chemischen Verschiebungen der Protonen c und d (Fig. 5) sowie des assoziierten Wasserstoffes mitbedingen, sollen hier nicht diskutiert werden.

Der Umstand, dass die Chinophtalone der Fünfring-Dion-Reihe eine C=O-Bande bei ca. 1680 cm^{-1} aufweisen und die Chinophtalone der Sechsring-Dion-Reihe eine solche bei ca. 1635 cm^{-1} (Verminderung ca. 45 cm^{-1}) ist höchstwahrscheinlich auf den Übergang von Fünfring- zu einem Sechsring-Dion zurückzuführen. Bekanntlich ist eine Ringerweiterung im allgemeinen mit einem Frequenzabfall verbunden [29].

Die von uns hergestellten Chinophtalon-Farbstoffe aus der Sechsring-Anhydrid-Reihe (vgl. XXVI, XXVII, XXIX und XXX) zeigten alle eine C=O-Absorption bei ca. $1635 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ und ihre Spektren stimmen jeweils mit denjenigen der Modellsubstanzen XXIV, XXV und XXVIII⁸⁾ sehr gut überein.

Wir sind der Ansicht, das Chinophtalone und «Chinonaphthalone»⁹⁾, die durch Kondensation von Chinaldin mit cyclischen Fünf- und Sechs-Ring-arom. Anhydriden erhalten werden, vorwiegend in der enolischen, chelatartig gebundenen Form vorliegen. NMR.-Spektren zeigten ferner, dass die Chinophtalone auch im gelösten Zustand eine intramolekulare Wasserstoffbrücke aufweisen. Vor allem scheint uns die Tatsache wichtig zu sein, dass man mit Hilfe der IR.-Spektren und an Hand der C=O-Frequenz

⁸⁾ Über Chinophtalone aus der Naphtalintetracarbonsäure-Reihe siehe [30].

⁹⁾ Benennung nach [31].

die Chinophthalontypen der Phtalsäure- von denjenigen der Naphtalsäure-Reihe voneinander unterscheiden kann. Die Beeinflussung dieser C=O-Frequenz durch Substituenten spielt eine wesentliche Rolle.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Analysen wurden die Substanzen im Hochvakuum sublimiert. – Die Absorptionsspektren wurden mit einem IR.-PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, in Nujol, aufgenommen. Die NMR.-Aufnahmen erfolgten in CDCl_3 bzw. in AsCl_3 (Probetemperatur ca. 33°) mit einem VARIAN-Kernresonanzspektrographen, Modell A-60, bei 60 MHz. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben, bezogen auf Tetramethylsilan als interner Standard mit $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ppm. – Übliche Aufarbeitung bedeutet: Das nach dem Abkühlen ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, einige Male mit Benzol und anschliessend mit Methanol gewaschen und getrocknet. – Die Ausgangsmaterialien (Phtalanhydrid, Tetrachlorphtalanhydrid, Pyromellitsäure-dianhydrid, Trimellitsäure¹⁰), Naphtalintetracarbonsäure-dianhydrid, Chinaldin, 2,4-Dimethylchinolin, 2,3-Lutidin und Anilin) waren einmal sublimierte (feste Substanzen) bzw. destillierte (Flüssigkeiten) Handelsprodukte.

1. *Chinophthalon (I)* [2-(2'-Chinoly)-indandion-(1,3)]. Nach [17] (modifiziertes Verfahren). 5 g Phtalanhydrid und 20 ml Chinaldin wurden in 10 ml Trichlorbenzol 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde abgekühlt, das ausgefallene gelbe, kristalline Produkt abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet: 5,4 g (58,6%) kristallines I. Eine Probe wurde 2mal aus Methylenchlorid-Methanol umkristallisiert und einmal bei ca. 220° sublimiert. Smp. $241\text{--}242^\circ$ (Lit.: 242° [13] [17]; $237\text{--}238^\circ$ [31 b]). IR.: 1685, 1635, 1613, 1600, 1590 cm^{-1} (vgl. Fig. 3 a). NMR.: vgl. Fig. 1.

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (273,27) Ber. C 79,11 H 4,06 N 5,13% Gef. C 79,04 H 3,91 N 5,26%

2. *3'-Hydroxychinophthalon (II)*. 1,5 g Phtalanhydrid wurden in 10 ml Nitrobenzol mit 1,75 g 3-Hydroxychinaldin $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wurde das erhaltene Kondensationsprodukt vorerst in Methylenchlorid aufgelöst, vom Unlöslichen abfiltriert, anschliessend das Filtrat mit Methanol versetzt, stark eingeeengt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es kristallisierten total 1,39 g (47,5%) gelborange Kristalle. Eine Probe wurde nochmals aus Methylenchlorid-Methanol unkristallisiert und 2mal bei $211\text{--}214^\circ$ sublimiert. Smp. $266\text{--}267^\circ$. IR.: 2470, 1655, 1607, 1592 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (289,26) Ber. C 74,73 H 3,83 N 4,84% Gef. C 74,80 H 3,77 N 4,94%

3. *4'-Methylchinophthalon (IV)*. 4 g Phtalanhydrid wurden in 8 ml Nitrobenzol mit 5 g 2,4-Dimethylchinolin $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 2,01 g Rohausbeute. Nach Umkristallisation aus wenig Alkohol 1,71 g (22%) IV. Eine Probe wurde nochmals umkristallisiert und einmal bei $201\text{--}204^\circ$ sublimiert. Gelbbraunliche Kristalle vom Smp. 245° (Lit.: $231\text{--}233,5^\circ$ [13]). IR.: 1677, 1625, 1610 (s), 1585 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (287,3) Ber. C 79,43 H 4,56 N 4,88% Gef. C 79,46 H 4,56 N 4,95%

4. *3'-Methylchinophthalon (III)*. Eine Probe III³) wurde 2mal aus Alkohol umkristallisiert und anschliessend einmal bei $188\text{--}192^\circ$ sublimiert (Vorsublimat verworfen). Smp. $216\text{--}217^\circ$ (Lit.: $205\text{--}207^\circ$ [13]). IR.: 1680, 1650, 1620, 1600, 1585 cm^{-1} .

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (287,3) Ber. C 79,43 H 4,56 N 4,88% Gef. C 79,51 H 4,62 N 4,81%

5. *Tetrachlorchinophthalon (V)*. 3,01 g Tetrachlorphtalanhydrid wurden in 16 ml Trichlorbenzol mit 3 g Chinaldin $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung. Die Umkristallisation des Rohproduktes aus *o*-Dichlorbenzol ergab 2,9 g (50,3%) goldgelbes, kristallines V. Eine Probe wurde noch einmal umkristallisiert und 2mal bei $298\text{--}302^\circ$ sublimiert. Smp. über 310° . IR.: 1685, 1645, 1632, 1610, 1593 cm^{-1} .

$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_4$ (411,05) Ber. C 52,59 H 1,72 N 3,41% Gef. C 52,61 H 1,82 N 3,53%

6. *3'-Hydroxy-tetrachlorchinophthalon (VI)*. 2,02 g Tetrachlorphtalanhydrid wurden in 20 ml Trichlorbenzol mit 1,33 g 3-Hydroxychinaldin $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss gekocht und über Nacht

¹⁰) Bezogen von AMOCO CHEM. CORPORATION, Chicago 1, USA.

abgekühlt. Das durch übliche Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt ergab aus *o*-Dichlorbenzol 2,3 g (76%) kristallines VI. Eine Probe VI wurde noch einmal umkristallisiert und 2mal bei 298–302° sublimiert. Smp. über 310°. IR.: 2500, 1655 (*s*), 1648, 1613, 1590 cm⁻¹.

C₁₈H₇O₃NCl₄ (427,05) Ber. C 50,62 H 1,65 N 3,28% Gef. C 50,68 H 1,76 N 3,30%

7. *Chinophthaloncarbonsäure*-(5) (VII). Nach Lit. [13] (modifiziertes Verfahren): 1,7 g Trimellitsäureanhydrid wurden in 15 ml Trichlorbenzol suspendiert und mit 1,5 g Chinaldin 1/2 Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 1,6 g Rohprodukt. Nach einmaliger Umkristallisation aus Nitrobenzol 1,35 g (48,2%) gelbes, kristallines VII¹¹). Eine Probe wurde noch einmal umkristallisiert und anschliessend 2mal bei 295° sublimiert. Smp. über 310°. IR.: 3150 (*s*), 2600, 1723, 1660, 1645, 1632, 1610, 1587 cm⁻¹.

C₁₉H₁₁O₄N (317,27) Ber. C 71,92 H 3,49 N 4,41% Gef. C 71,80 H 3,50 N 4,40%

8. *3'-Hydroxy-chinophthaloncarbonsäure*-(5) (VIII). 3,8 g Trimellitsäureanhydrid wurden in 70 ml Nitrobenzol mit 4 g 3-Hydroxychinaldin 1 1/2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der Rückstand in warmem Methanol digeriert, abgenutscht, mehrmals mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet: 3,99 g (60,5%) gelbbraunes, rohes VIII. Eine Probe VIII wurde 2mal aus α -Chlornaphtalin umkristallisiert und anschliessend 3mal bei 307–310° sublimiert (Vorsublimat bis ca. 290° verworfen). Smp. über 320°. IR.: 3150, 2550–2600, 1722, 1690, 1650, 1610, 1590 cm⁻¹.

C₁₉H₁₁O₅N (333,27) Ber. C 68,47 H 3,33 N 4,20% Gef. C 68,35 H 3,21 N 4,37%

9. *N-Methylchinophthalon* (IX). Eine Probe IX³) wurde einmal aus Alkohol umkristallisiert und anschliessend einmal bei 200° sublimiert (Vorsublimat verworfen). Smp. 249° (Lit.: 246–248,5° [13]; 249,5° [10]). IR.: 1677, 1662, 1630, 1615, 1608, 1590 cm⁻¹.

C₁₉H₁₃O₂N (287,3) Ber. C 79,43 H 4,57 N 4,88% Gef. C 79,15 H 4,34 N 4,96%

10. *Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid mit 2,3-Lutidin*. 2,04 g Pyromellitsäure-dianhydrid und 2,1 g 2,3-Lutidin wurden in 30 ml Nitrobenzol 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt (2,5 g; Gemisch) wurde in α -Chlornaphtalin suspendiert. Die zum Sieden erhitzte Suspension wurde heiss abgenutscht. Das Filtrat wurde verworfen¹²). Die in der Nutsche verbliebene dunkle, kristalline Substanz wurde mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet: 0,54 g X. Eine Probe wurde 2mal bei 370° sublimiert. Smp. über 380°. IR.: 3100, 1675, 1643, 1612, 1575 cm⁻¹.

C₂₄H₁₆O₄N₂ (396,37) Ber. C 72,72 H 4,07 N 7,07% Gef. C 72,66 H 3,88 N 7,11%

11. *peri-Naphtindandion*-(1,3) (XXII). Eine Probe XXII (Rohprodukt)¹³) wurde mit siedendem Nitrobenzol extrahiert. Die beim Abkühlen ausgefallene Substanz wurde nochmals aus Nitrobenzol umkristallisiert und anschliessend 2mal bei 196–199° sublimiert. Smp. ab ca. 264° (Zers.) (schwarze Flüssigkeit bei 270–272°) (Lit.: 245–252° [33]; 265° [25]; 272° [34]). IR.: 2500, 1626, 1605 cm⁻¹ (vgl. Fig. 2). NMR.: vgl. Fig. 4.

C₁₃H₈O₂ (196,2) Ber. C 79,58 H 4,11% Gef. C 79,31 H 4,21%

12. *Chinonaphtalon* (XXIV) [*Chinoly*-*peri-naphtindandion*-(1,3)]¹⁴) [2-(2'-*Chinoly*)-2,3-*di*-*hydro-phenalen*-1,3-*dion*]. – a) Nach [23] hergestelltes XXIV wurde 2mal aus Alkohol umkristallisiert und 3mal bei 235–240° sublimiert (Vorsublimat verworfen). Gelbe Kristalle vom Smp. 265–266° (Lit.: 254–255° [23]; 261–262° [31]). IR.: 1635, 1608–1610, 1590 cm⁻¹ (vgl. Fig. 3b). NMR.: vgl. Fig. 5. (Probe a).

b) Die nach [31 a] erhaltene Schmelze wurde pulverisiert und einmal im Hochvakuum bei 230–270° sublimiert. Rohausbeute: 1,82 g (56%) XXIV. Eine Probe wurde 2mal aus Methylen-

¹¹) Lässt sich auch aus Dimethylformamid umkristallisieren.

¹²) Die beim Abkühlen auskristallisierte Verbindung wurde verworfen.

¹³) Herrn Dr. H. BURKHARD danken wir für die freundliche Überlassung einer Probe. Für die Synthese vgl. [32].

¹⁴) Benennung nach [35].

chlorid-Alkohol umkristallisiert und 2mal bei 245–248° sublimiert (Vorsublimat verworfen). Smp. 264–265° (sintert ab ca. 260°). Identisch in Misch-Smp., IR. und UV. mit Fall 12a). (Probe b).

$C_{22}H_{13}O_2N$ (323,32)	Ber. C 81,72	H 4,05	N 4,33%
Probe a	Gef. „ 81,81	„ 3,92	„ 4,31%
Probe b	„ „ 81,61	„ 4,31	„ 4,62%

13. *Monokondensationsprodukt XXVI*. Eine Suspension von 2,64 g Naphtalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-dianhydrid in ca. 40 ml Nitrobenzol wurde mit 5 g Chinaldin versetzt und $2\frac{3}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 2,94 g (76%) braunrotes, kristallines XXVI. Eine Probe wurde 2mal aus α -Chlornaphtalin umkristallisiert und 2mal bei 330–340° sublimiert. Zers. ab ca. 360°. IR.: 1778, 1740, 1640–1645, 1625, 1615, 1600 cm^{-1} .

$C_{24}H_{11}O_5N$ (393,33)	Ber. C 73,28	H 2,82	N 3,56%	Gef. C 73,07	H 2,61	N 3,52%
-----------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

14. *Phenylimid XXVII*. 871 mg XXVI wurden mit 70 ml Anilin $3\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung ergab 950 mg (91,5%) XXVII. Eine Probe wurde 2mal aus Anilin umkristallisiert und 2mal bei 315–320° sublimiert. Smp. 395–398° (allmähliche Zers. ab ca. 340°). IR.: 1710, 1675, 1635, 1595 cm^{-1} .

$C_{30}H_{16}O_4N_2$ (468,44)	Ber. C 76,91	H 3,44	N 5,98%	Gef. C 76,73	H 3,63	N 5,89%
-------------------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Technisch-chemischen Abteilung der ETH Zürich ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden im Technisch-chemischen Laboratorium der ETH und im Physikalisch-chemischen Laboratorium der Firma SANDOZ AG, Basel, (Dr. M. KOHLER) aufgenommen. Die NMR.-Aufnahmen verdanken wir Herrn H.-R. LOOSLI.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden einige bekannte Chinophtalone z. T. auf modifizierte Art hergestellt und IR.-spektroskopisch mit einer Anzahl neuerer, chinophtalon-artig gebauter Farbstoffe aus der Reihe der Pyromellitsäure, Naphtalin- und Perylen-tetracarbonsäure verglichen.

Auf Grund der Carbonylabsorption der betreffenden Verbindungen lassen sich die Chinophtalone der Fünfring-Dion-Reihe (Phtalsäure-, Trimellitsäure- und Pyromellitsäure-Reihe) von den Chinophtalonen der Sechsring-Dion-Reihe (Naphtalensäure-, Naphtalin- und Perylen-tetracarbonsäure-Reihe) unterscheiden.

Farbendepartement der SANDOZ AG, Basel, und
Technisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. N. JONES & C. SANDORFY in A. WEISSBERGER, «Technique of Org. Chemistry» Vol. IX, Chemical Applications of Spectroscopy, S. 494, Interscience, New York 1956.
- [2] N. B. COLTHUP, L. H. DALY & S. E. WIBERLEY, «Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy», S. 245, Academic Press, New York & London 1964.
- [3] L. J. BELLAMY, «Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution», S. 105, Steinkopff, Darmstadt 1955.
- [4] A. D. CROSS, «Introduction to Pratical Infra-Red Spectroscopy», S. 62, Butterworths, London 1960.
- [5] Lit. [1], Seite 569.
- [6] Über Chinophtalone vgl. K. VENKATARAMAN, in R. E. KIRK & D. F. OTHMER, «Encyclopedia of Chem. Technology» Vol. XI, S. 403, Interscience, New York 1953; H. A. LUBS, «The Chemistry of Synthetic Dyes & Pigments», S. 261, Reinhold, New York 1955.
- [7] E. JACOBSEN, Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 7, 161–164 (1882) (DRP 23188, 25144, 27785); E. JACOBSEN & C. L. REIMER, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 1082 (1883).

- [8] A. EIBNER & Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **375**, 303 (1901); *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34**, 2303 (1901); **35**, 1656, 2297 (1902); **37**, 3006, 3605 (1904); **39**, 2218 (1906).
- [9] R. KUHN, *Naturwiss.* **20**, 619 (1932).
- [10] R. KUHN & F. BÄR, *Liebigs Ann. Chem.* **576**, 155 (1935).
- [11] L. E. TENENBAUM, «Pyridine and Derivatives», in E. KLINGSBERG, «Heterocyclic Compounds» Vol. *II*, S. 196, Interscience, New York 1961; H. S. MOSHER, «The Chemistry of the Pyridines», in R. C. ELDERFIELD, «Heterocyclic Compounds» Vol. *I*, S. 497, Wiley, New York 1950; A. R. KATRITZKY & J. M. LAGOWSKI in A. R. KATRITZKY, «Advances in Heterocyclic Chemistry» Vol. *I*, S. 429, Academic Press, New York 1963.
- [12] a) F. ZWILGMAYER, US Pat. 2592370 (1952); DuPONT, US Pat. 2818409–10 (1957). b) A. W. BAUER, US Pat. 2795582 (1957). c) E. S. GIFFORD, US Pat. 2828311 (1958). d) BASF, US Pat. 3036876 bzw. EP 865308 (1958); BASF, DP 1234183 (1959). e) J. W. RICHTER, *Chem. Abstr.* **56**, 13935 (1962) bzw. US Pat. 3023212–4 (1962). f) DuPONT, US Pat. 3108109 (1962); FP 88258 (1966). g) SANDOZ, FP 1403435 (1964). h) ICI, Belg. Pat. 678479 (1966). i) CIBA, FP 1445003 (1966). j) H. R. SCHWEIZER, «Künstliche org. Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte», S. 291, Springer, Heidelberg 1964.
- [13] H. ROSENTHAL, Diss. ETH Zürich Nr. 3685, S. 60 ff., Juris, Zürich 1965.
- [14] Z. ECKSTEIN & J. PLENKIEWICZ, *Chem. Abstr.* **59**, 6320 g (1963).
- [15] T. T. DUMPIS & G. YA. VANAG, *Proc. Acad. Sci. USSR, Chem. Sect.* **142**, 9 (1962); YU. N. SHEINKER, B. E. ZAITSEV & M. E. PEREL'SON, *Chem. Abstr.* **62**, 9942 (1965); E. D. BERGMANN, A. HELLER & H. WEILER-FEILCHENFELD, *Bull. Soc. chim. France 1959*, 635; V. OSKAJA & G. VANAGS, *Chem. Abstr.* **59**, 7439 (1963); O. NEILAND & M. VAVERE, *J. gen. Chemistry URSS (engl. Translation)* **33**, 1032 (1963).
- [16] Über Keto-Enol Tautomerie vgl. J. L. BURDETT & M. T. ROGERS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2105 (1964).
- [17] D. G. MANLY, A. RICHARDSON, A. M. STOCK, C. H. TILFORD & E. D. AMSTUTZ, *J. org. Chemistry* **23**, 373 (1958).
- [18] D. HADŽI & H. W. THOMPSON, «Hydrogen Bonding», Pergamon, London 1959; G. C. PIMENTEL & A. L. McCLELLAN, «The Hydrogen Bond», Freeman, San Francisco 1960.
- [19] G. KLOSE & E. UHLEMANN in B. PESCE, «Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry», S. 237, Academic Press, New York & London 1965; vgl. auch E. UHLEMANN & H. MÜLLER, *J. pr. Chem.* [4] **30**, 163 (1965); G. KLOSE, H. MÜLLER & E. UHLEMANN, *Z. Naturforsch.* **19B**, 952 (1964).
- [20] ROSANNA MONDELLI & L. MERLINI in B. PESCE, «Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry», S. 243, Academic Press, New York & London 1965.
- [21] B. K. MANUKIAN, Habilitationsschrift ETH, Zürich 1965.
- [22] O. M. ALY, W. I. AWAD & A. M. ISLAM, *J. org. Chemistry* **23**, 1624 (1958).
- [23] W. I. AWAD & O. M. ALY, *J. org. Chemistry* **25**, 1872 (1960).
- [24] G. KARLSONE, E. GIDRINIETSE & J. LINABERGS, *Chem. Abstr.* **64**, 8104a (1966).
- [25] G. ERRERA, *Gazz. chim. ital.* **41** (I), 190 (1911).
- [26] D. G. O'SULLIVAN & P. W. SADLER, *J. chem. Soc.* **1956**, 2205 oben; R. F. BRANCH, *Nature* **177**, 671 (1956); **179**, 42 (1957); L. A. DUNCANSON, *J. chem. Soc.* **1953**, 1207.
- [27] L. M. JACKMAN, «Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», S. 122 ff., Pergamon, London 1959.
- [28] H. HAUTH, D. STAUFFACHER, P. NIKLAUS & A. MELERA, *Helv.* **48**, 1087 (1965).
- [29] B. K. MANUKIAN, *Helv.* **48**, 1999 (1965); J. C. D. BRAND & G. EGLINTON, «Application of Spectroscopy to Org. Chemistry», S. 141, Oldbourne, London 1965.
- [30] J. KOVAČEVIĆ-KOSTIĆ, Diss. ETH Zürich, Nr. 3789, Juris, Zürich 1966.
- [31] a) A. EIBNER & M. LÖBERING, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 2216 (1906); b) Y. Yamazaki, T. ISHII & K. SHIRO, *Chem. Abstr.* **53**, 14105i (1959).
- [32] E. YU. GUDRINIETSE, E. YA. DREIMANIS & G. YA. VANAG, *J. gen. Chemistry URSS (engl. Translation)* **26**, 289 (1956).
- [33] G. WOJACK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **71**, 1102 (1938).
- [34] H. GREUNE & G. LANGBEIN DP 753210 (1952).
- [35] A. E. PORAI-KOSHITS & I. I. CHIZHEVSKAYA, *J. gen. Chemistry URSS (engl. Translation)* **26**, 2175 (1956).