

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

## Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge

IV. Mitteilung:

### Phenanthrenchinon, Pyridin und Fructose

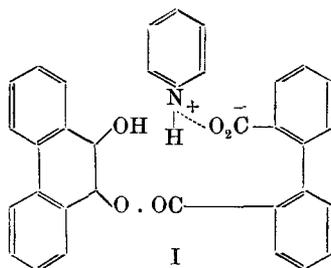
Von Otto Diels und Wolfgang Ernst Thiele

(Eingegangen am 15. Juli 1940)

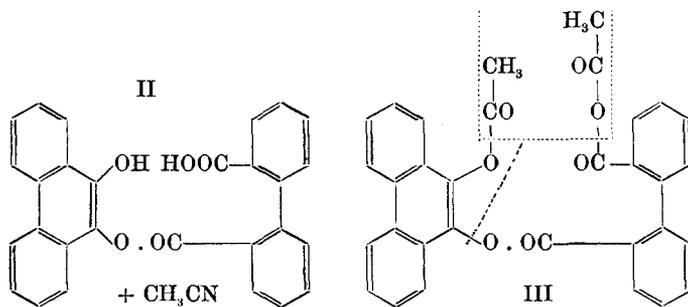
Bei Untersuchungen, über die später im Zusammenhang berichtet werden soll, haben wir die Beobachtung gemacht, daß bei der Behandlung einer siedenden Lösung von Phenanthrenchinon in Pyridin mit Fructose in erheblicher Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{33}H_{23}O_5N$  entsteht. Wie diese Formel zeigt, enthält sie formal 2 Mol. Phenanthrenchinon, 1 Mol. Pyridin und 1 Mol.  $H_2O$ . Es erschien daher nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen von O. Diels und R. Kassebart<sup>1)</sup> sowie von O. Diels und H. Preiß<sup>2)</sup> nicht ausgeschlossen, daß es sich dabei um ein pyridinhaltiges Zwischenprodukt eines Dimerisierungsvorganges des Phenanthrenchinons handelt, wie dies ja auch bei dem Übergang des p-Chinons in sein Trimeres festgestellt worden ist. Es hat sich indessen gezeigt, daß diese Vermutung nicht zutrifft. Vielmehr ist durch den Abbau der Verbindung  $C_{33}H_{23}O_5N$  wie auch durch Vergleichssynthese einwandfrei festgestellt worden, daß ihr die Strukturformel I zukommt und daß sie demnach das Pyridin-Salz einer Diphen-(9,10-dioxy-phenanthren)-ester-säure vorstellt.

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 530, 51 (1937); 536, 78 (1938).

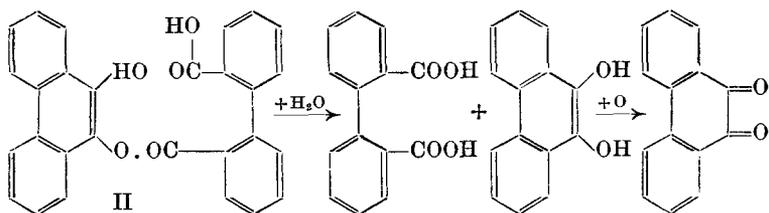
<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 543, 94 (1939).



Die dem Pyridinsalz (I) entsprechende freie Estersäure läßt sich daraus durch Behandlung mit Ameisensäure oder durch vorsichtige Einwirkung von Ammoniak oder Alkali leicht gewinnen und in Form einer besonders gut krystallisierenden Acetonitril-Doppelverbindung (II) charakterisieren:



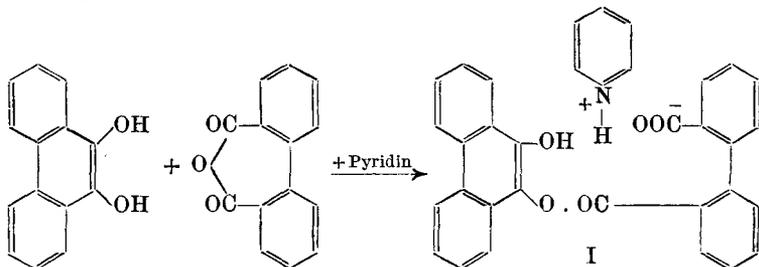
Bei der Acetylierung geht diese in eine Acetylverbindung (III) über, die sich thermisch spalten läßt. Als Spaltstücke haben sich Essigsäureanhydrid und Diphenylsäureanhydrid bequem fassen lassen, während es nicht gelungen ist, das dritte Spaltstück in reinem Zustand zu isolieren.



Die Einwirkung von Alkalien auf die Estersäure II führt bereits bei Zimmertemperatur zu ihrer glatten Spaltung in

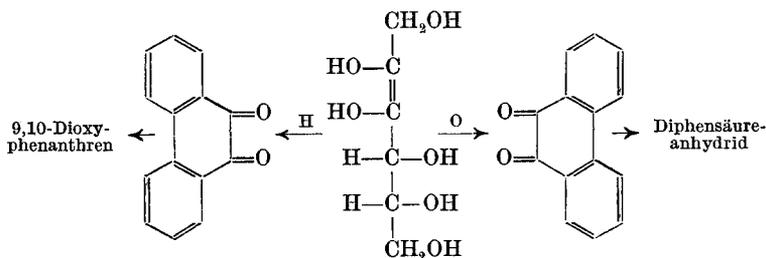
Diphensäure und in eine alkalische Lösung von 9,10-Dioxyphenanthren, die aus der Luft mit Begierde Sauerstoff aufnimmt und die entsprechende Menge von Phenanthrenchinon abscheidet.

Schließlich wurde der experimentelle Beweis erbracht, daß umgekehrt beim kurzen Erwärmen der berechneten Mengen 9,10-Dioxyphenanthren und Diphensäureanhydrid in Pyridin das Pyridinsalz I in ausgezeichneter Ausbeute entsteht:

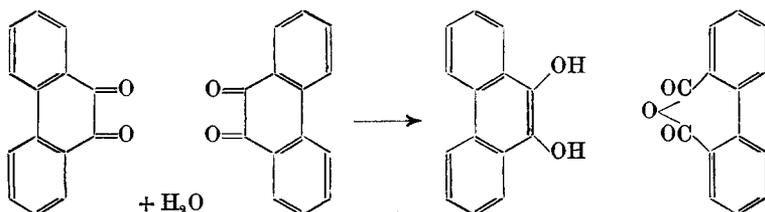


Während nach den mitgeteilten experimentellen Befunden an der Struktur des Pyridin-Salzes I keine Zweifel bestehen können, ist die Deutung des Reaktionsmechanismus bei seiner Entstehung nicht ganz einfach. Denn selbst wenn man annimmt, daß unter der Wirkung der Fructose eine Reduktion des Phenanthrenchinons zum 9,10-Dioxyphenanthren stattfindet, so fehlt es zunächst an einer genügenden Erklärung für die Bildung des anderen Reaktionspartners Diphensäureanhydrid. Da außerdem mit Sicherheit experimentell festgestellt worden ist, daß Phenanthrenchinon auch bei viele Stunden fortgesetztem Sieden in wasserfreiem oder mit Wasser etwas verdünntem Pyridin nicht angegriffen wird und daß das Chinon auch beim Kochen mit Pyridin und Glucose nicht verändert wird, bleibt kaum etwas anderes übrig als die Annahme einer der Fructose eigentümlichen Redox-Wirkung gegenüber dem Phenanthrenchinon.

Vielleicht spielt dabei eine „Enol-Form“ der Fructose eine Rolle, die möglicherweise einem Molekül Phenanthrenchinon den nötigen Wasserstoff für die Reduktion, einem zweiten den erforderlichen Sauerstoff für die Auroxydation zum Diphensäureanhydrid liefern könnte:



Man kann also im Endergebnis den ganzen Vorgang gewissermaßen als eine sich unter der Redox-Wirkung der Fructose abspielende Cannizzarose Reaktion betrachten:



Die sich auf diese Weise bildenden Reaktionsprodukte verankern sich dann in Pyridinlösung — wie bei der Vergleichssynthese — zum Pyridinsalz I.

Die im vorstehenden mitgeteilten Beobachtungen scheinen uns von allgemeinerem Interesse zu sein und nach verschiedener Richtung Anregung zu experimenteller Forschung zu bieten. Wir haben daher die Fortführung der Untersuchung unter wesentlich erweiterten Gesichtspunkten in Angriff genommen und bitten, uns die ungestörte Bearbeitung der sich aus unseren Befunden ergebenden Fragen zu überlassen.

### Beschreibung der Versuche

#### Pyridinsalz der Diphen-(9,10-dioxy-phenanthren-)estersäure (I)

Zu einer heißen Lösung von 40 g Phenanthrenchinon in 250 ccm Pyridin (pur.) fügt man 36 g Fructose hinzu. Dabei beobachtet man ein leichtes Aufschäumen und eine geringe Aufhellung der Lösungsfarbe. Die Mischung wird dann 12 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abkühlen die dunkelbraune Lösung in einem schräggestellten Erlenmeyer bei Zimmertemperatur langsam eingedunstet. Dabei scheiden sich

innerhalb von 10—14 Tagen 10—15 g orange gefärbte Krystalle ab, die aus unverändertem Phenanthrenchinon bestehen. Die abfiltrierte Lösung wird mit 1 Liter Äther durchgeschüttelt, wobei sich eine braune, nach Pyridin und Karamel riechende Schmiere abscheidet, aus der sich definierte Produkte nicht gewinnen lassen. Die von der Schmiere getrennte ätherische Lösung, die hellorange gefärbt ist, wird wiederum im schräggestellten Erlenmeyer soweit eingedunstet, bis eine zähflüssige, nach Pyridin riechende Lösung zurückbleibt, aus der sich nochmals orangegefärbte Krystalle von Phenanthrenchinon (2—3 g) abgeschieden haben. Von diesen wird abfiltriert, und das Filtrat mit etwa der gleichen Raummenge Acetonitril versetzt. Alsbald beginnt dann die Abscheidung hellgelblicher Krystalle, die nach 24 Stunden beendet ist. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen der Krystalle auf Ton 8—12 g. Zur völligen Reinigung wurde dieses Rohprodukt mehrmals aus der gerade ausreichenden Menge einer Mischung von Pyridin und Acetonitril (im Verhältnis 1:15) umkrystallisiert und auf diese Weise in nahezu farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt  $155^{\circ}$  (u. Zers.) gewonnen.

5,022, 5,033 mg Subst.: 14,210, 14,210 mg  $\text{CO}_2$ , 2,070, 2,020 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
— 3,307, 3,620 mg Subst.: 0,078, 0,087 ccm N ( $22,5^{\circ}$ , 752 mm).

$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$	Ber. C 77,2	H 4,48	N 2,73
	Gef. „ 77,16, 76,99	„ 4,61, 4,49	„ 2,70, 2,75

### Überführung des Pyridinsalzes in die Acetonitril-Doppelverbindung der Estersäure (II)

Werden 6 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung fein zerrieben, mit 50 ccm 10%-iger Kalilauge gut durchgeschüttelt, so entsteht zunächst eine klare Lösung, aber bereits nach etwa 2—3 Sekunden scheidet sich ein dicker gelber Brei ab und macht sich der Geruch nach Pyridin bemerkbar. Nunmehr fügt man 60 ccm verdünnte Salzsäure hinzu, filtrierte den hellrosa gefärbten Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton (5 g). Zur Analyse wurde das Rohprodukt mehrmals aus Acetonitril umkrystallisiert und bildet dann prächtige, farblose Prismen, die bei  $134^{\circ}$  (u. Zers.) schmelzen.

4,827, 4,621 mg Subst.: 13,440, 12,850 mg CO<sub>2</sub>, 1,890, 1,830 mg H<sub>2</sub>O.  
 — 3,118, 3,217 mg Subst.: 0,077, 0,082 ccm N (25°, 760 mm).



Ber.	C 75,8	H 4,43	N 2,94
Gef.	„ 75,93, 75,83	„ 4,38, 4,43	„ 2,83, 2,92

### Acetylierung der Estersäure zur Verbindung III

2 g Estersäure (II) werden mit 2,5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich dabei gelblich und nach dem Abkühlen scheiden sich aus ihr langsam farblose Krystalle ab. Zur Analyse wurden sie aus Acetonitril umkrystallisiert und schmelzen dann bei 155°.

4,380, 4,180 mg Subst.: 11,860, 11,305 mg CO<sub>2</sub>, 1,825, 1,705 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>7</sub>	Ber.	C 74,1	H 4,3
	Gef.	„ 73,85, 73,76	„ 4,66, 4,56

### Thermische Zersetzung des Acetylierungsproduktes (III)

#### Abspaltung von Diphensäure-anhydrid

Erhitzt man das Acetylierungsprodukt (III) vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so siedet Essigsäureanhydrid heraus, und die Schmelze nimmt eine dunkelgrüne Farbe an. Wird das nach dem Erkalten glasig erstarrte Produkt mit heißem Acetonitril in Lösung gebracht, so erhält man beim Abkühlen farblose, lange prismatische Nadeln, die zur Analyse mehrmals aus Acetonitril umkrystallisiert wurden und bei 222—224° schmelzen.

3,790, 4,665 mg Subst.: 10,390, 12,795 mg CO<sub>2</sub>, 1,295, 1,565 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	Ber.	C 75,0	H 3,6
	Gef.	„ 74,77, 74,80	„ 3,82, 3,75

### Einwirkung von Ammoniak auf das Acetylierungsprodukt III

Werden 5 g des Acetylierungsproduktes (III) mit 30 ccm konzentrierter wäßriger Ammoniaklösung in einem verschlossenen Kölbchen kräftig geschüttelt, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine Erwärmung sowie eine grünlich-gelbe Färbung des Bodenkörpers. Nach mehrstündigem Schütteln wird vom Ungelösten abfiltriert, das gelbe Rohprodukt auf Ton getrocknet und mit Benzol durchgeschüttelt, wobei ein Teil mit gelber

Farbe in Lösung geht und ein fast farbloser Rückstand hinterbleibt. Die gelbe Lösung gibt beim Eindunsten eine geringe Menge von Phenanthrenchinon. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure verrieben und geht dabei in ein graues Krystallpulver über, das mehrmals aus Acetonitril umkrystallisiert, die prächtigen und charakteristischen Krystalle der Estersäure (II) liefert. Der Mischschmelzpunkt mit dieser und der Schmelzpunkt der Substanz werden beide bei  $134^{\circ}$  (u. Zers.) gefunden.

#### Einwirkung von Ammoniak auf die Estersäure (II)

5 g fein pulverisierte Estersäure (II) werden mit 30 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak einige Stunden geschüttelt. Man beobachtet dabei sofort nach dem Übergießen mit Ammoniak das Auftreten einer grünlich-gelben Färbung und ein Zusammenbacken der Substanz. Später verwandelt sich das Produkt während des Schüttelns in einen körnig-krystallinen, schwefelgelben Körper, der abfiltriert wird, während man das Filtrat an der Luft sich selbst überläßt. Aus dem letzteren scheiden sich dabei von der Oberfläche her gelbe Flocken aus, die aus Phenanthrenchinon bestehen, während die Lösung eine grünlich-blaue Farbe annimmt. Der abfiltrierte schwefelgelbe Körper enthält noch etwas Phenanthrenchinon, wird davon durch Schütteln mit Benzol befreit, ist dann nahezu farblos und wiegt 4 g. Die ganze Menge wird mit 50 ccm wasserfreier Ameisensäure übergossen und gibt dann 3,3 g eines grau gefärbten Produktes, das nach Sintern von  $140^{\circ}$  an bei etwa  $180^{\circ}$  klar schmilzt. Werden 1,2 g dieser Substanz mit sehr verd. Kalilauge (50 ccm Wasser und 1 ccm 50%iger Kalilauge) geschüttelt, so entsteht eine klare, olivgrüne Lösung, die in einer flachen Schale an der Luft sich selbst überlassen wird. Die Lösung färbt sich zunächst grünlich-blau, dann beginnt die Abscheidung gelber Massen von der Oberfläche her und schließlich entfärbt sich die Lösung nach einigen Tagen völlig. Die gelbe Abscheidung (0,5 g) besteht aus Phenanthrenchinon. Die farblose Mutterlauge, im Vakuum über Chlorcalcium eingedunstet, ergibt farblose Krystalle in einer Menge von 1,6 g, die bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure 0,8 g Diphensäure liefern.

## Spaltung der Estersäure (II) durch Kalilauge

Beim Schütteln von 5 g Estersäure mit 5—6 ccm 50%-iger Kalilauge tritt vorübergehend fast vollständige Lösung ein, aus der sich aber sehr bald hellgelbliche Krystallnadelchen abscheiden. Man fügt dann 180 ccm Wasser unter kräftigem Schütteln hinzu, wobei eine klare, dunkelolivgrüne Lösung entsteht. Wird diese einige Tage offen in einer flachen Schale sich selbst überlassen, so beginnt sofort die Ausscheidung gelber Häute von der Oberfläche her. Sie bestehen aus Phenanthrenchinon, dessen Menge 1,7 g beträgt. Die schließlich völlig entfärbte und eingedunstete Mutterlauge hinterläßt 5 g hellgraue Krystalle, die bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure in Diphensäure übergehen.

## Bildung von Diphensäure-anhydrid beim Erhitzen des Pyridinsalzes (I) mit Essigsäureanhydrid

5 g des Pyridinsalzes (I) werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die nach dieser Zeit etwas gelbliche Lösung wird dann nach dem Erkalten in ungefähr 50 ccm Wasser eingetragen, wobei sich nach einiger Zeit unter Erwärmung eine ölige Substanz abscheidet, die bei der Behandlung mit Acetonitril krystallinisch wird und beim Umkrystallisieren aus siedendem Essigsäureanhydrid in schönen Nadeln vom Schmelzpt. 223° erhalten wird. Sie ist identisch mit Diphensäureanhydrid.

4,320 mg Subst.: 11,900 mg CO<sub>2</sub>, 1,510 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 75,00 H 3,57 Gef. C 75,13 H 3,91

## Synthese des Pyridinsalzes I

Beim Aufkochen von 0,55 Diphensäure-anhydrid mit 0,52 g Phenanthren-hydrochinon in 5 ccm Pyridin entsteht eine hellorange gefärbte Lösung, die noch heiß mit so viel Wasser versetzt wird, daß gerade noch die entstehende Trübung verschwindet. Beim Abkühlen beginnen sich dann bald gelbliche Krystalle auszuscheiden (0,86 g), die, mehrmals aus einem Acetonitril-Pyridin-Gemisch (15:1) umkrystallisiert, bei 155° (u. Zers.) schmelzen. Die so gewonnene Substanz zeigt mit dem auf anderem Wege hergestellten Pyridinsalz (I) keine

Schmelzpunktsdepression, und auch die daraus dargestellte Estersäure (II) vom Schmelzp.  $134^{\circ}$  (u. Zers.) zeigt keine Schmelzpunktsdepression mit der auf anderem Wege gewonnenen.

#### Phenanthrenchinon und Pyridin

Beim Erhitzen von 40 g Phenanthrenchinon mit 250 ccm Pyridin (pur.) während 12 resp. 96 Stunden unter Rückfluß zum Sieden konnte nicht die geringste Veränderung der beiden Komponenten festgestellt werden.

#### Phenanthrenchinon, Glucose und Pyridin

Auch der Versuch, eine Reaktion zwischen Phenanthrenchinon, Glucose und Pyridin herbeizuführen, schlug fehl. Alle 3 Ausgangsstoffe wurden nach 12- und mehrstündigem Kochen unverändert zurückerhalten.