

## Zur Kenntniss des Coronens.

II. Kurze Mitteilung: Über ein Coronenchinon-1,2.

Von

A. Zinke und R. Ott.

Mikroanalysen: M. Sobotka und R. Kretz.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 19. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 27. März 1952.)

In der I. Mitteilung dieser Reihe, die zeitlich schon ziemlich weit zurückliegt, beschrieben A. Zinke<sup>1</sup> und Mitarbeiter unter anderem ein Coronenchinon, das sie durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs in schwefelsaurer Suspension mit Chromsäureanhydrid erhielten. Die Ausbeuten waren mäßig, die Verbindung wurde auch nicht rein erhalten, die Analysenwerte lagen zwischen den für ein Mono- und ein Di-Chinon berechneten.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen ist es nicht nur gelungen, die Ausbeute fast quantitativ zu gestalten, sondern auch ein reines, einheitliches Produkt zu gewinnen. Dieser Erfolg konnte dadurch erzielt werden, daß die Oxydation in nitrobenzolischer Lösung mit Natriumbichromat und Eisessig durchgeführt wurde. Das anfallende Rohprodukt bildet tiefdunkelviolettbraune, feine Nadeln, die durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol bzw. Sublimieren gereinigt werden können. Sie küpen orangefarben, wobei jedoch nicht das gesamte Reduktionsprodukt in Lösung geht. Die Verbindung gibt eine der *Bambergerschen* Reaktion<sup>2</sup> für o-Chinone ähnliche Farbreaktion. Daß sie noch das Coronengerüst enthält, beweist das Ergebnis der Zinkstaubdestillation, die wieder zu Coronen führt.

Mit o-Phenylendiamin in siedendem Eisessig — oder besser Nitrobenzol + Eisessig — entsteht ein sauerstofffreies Diazin, wobei Farbaufhellung eintritt; es kristallisiert in ockergelben Nadeln.

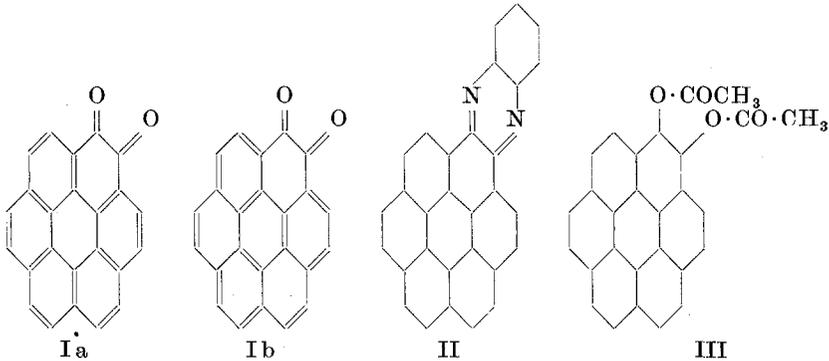
In siedendem Essigsäureanhydrid wird das Chinon bei Zusatz von Zinkstaub reduziert. Man erhält ein Diacetyl-dioxy-coronen.

Diese Befunde sprechen dafür, daß das oben beschriebene Coronenchinon ein o-Chinon der Formel I (a oder b) ist. Peri-Stellung der Carbonyle ist wenig wahrscheinlich, da die Reaktion mit o-Phenylendiamin in diesem Falle zu einem Siebenring führen müsste. Dem Diazin kommt demnach Formel II, dem Acetylprodukt Formel III zu.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

<sup>1</sup> A. Zinke, F. Hanus und O. Ferrares †, Mh. Chem. 78, 343 (1947).

<sup>2</sup> E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 865 (1885).



### Experimenteller Teil.

#### *Coronenchinon-1,2 (I).*

Zur siedenden Lösung von 1 g Coronen in 30 ccm Nitrobenzol + 5 ccm Eisessig tropft man im Verlaufe von 1 Std. eine Lösung von 4 g Natriumbichromat in 30 ccm Eisessig zu, wobei sich sofort das Chinon in dunklen Nadeln abzuschneiden beginnt. Die heiße Lösung wird dann noch mit weiteren 30 ccm Eisessig versetzt und erkalten lassen. Die dunklen Nadeln werden abgesaugt, erst mit Eisessig, dann mit warmer verd. Schwefelsäure und schließlich mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Ausbeute 1 g. Die Reinigung kann durch Sublimieren im  $\text{CO}_2$ -Strom im Vak. (12 mm) oder durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol erfolgen.

Coronenchinon-1,2 bildet lange, feine, dunkelviolettbraune bis fast schwarze Nadeln, die beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen ab  $400^\circ$  sich noch dunkler färben und bis  $460^\circ$  verkohlen. Ab etwa  $340^\circ$  sublimiert es. In kaltem Nitrobenzol, Pyridin und Dioxan ist es wenig, in der Hitze gut, mit dunkelroter Farbe löslich. Anilin löst schon in der Kälte gut. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte sofort mit olivgrüner Farbe, die bei starkem Erhitzen über Blaugrün in Blauviolett übergeht. Es küpt orangefarben unter Ausscheidung gelber kristalliner Flocken; aus der Küpe läßt sich das Chinon wieder ausblasen. Eine feine Suspension des Chinons in siedendem Alkohol gibt auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge eine intensive Gelbfärbung mit grüner Fluoreszenz, die beim Schütteln mit Luft in Violetrot ohne Fluoreszenz übergeht. Durch Stehen ohne Luftzutritt und nachträgliches Schütteln mit Luft läßt sich der Vorgang mehrmals wiederholen, bis schließlich bleibende Violett färbung eintritt.

Zur Analyse wurde das Rohchinon umgeküpt, aus Nitrobenzol umkristallisiert und im Vak. (12 mm Hg) im  $\text{CO}_2$ -Strom sublimiert.

$$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_2 \quad (330,32). \quad \text{Ber. C } 87,26, \text{ H } 3,05.$$

$$\text{Gef. C } 86,89, \text{ H } 3,18.$$

Das Zinkstaubdestillationsprodukt, gelbe Nadeln, erwies sich durch Schmp., Mischschmp. und Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure als Coronen. Der Kohlenwasserstoff löst sich in kalter konz. Schwefelsäure wenig, in warmer gut mit gelbgrüner Farbe, bei starkem Erhitzen tritt auch blaue Fluoreszenz auf.

*Diazin (II).*

Die heiße Lösung von 0,1 g Coronenchinon in 10 cem Nitrobenzol + 5 cem Eisessig versetzt man mit einer Lösung von 0,1 g o-Phenylendiamin in 10 cem Eisessig. Nach wenigen Sek. hellt sich die dunkelrote Lösung auf und es scheiden sich dunkelockergelbe, kleine Nadeln ab. Man kocht kurz auf, läßt erkalten, saugt ab und wäscht mit wenig Nitrobenzol und Alkohol. Ausbeute 0,1 g.

Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus wenig Nitrobenzol (hellrotbraune, kugelige Kristalle) und viel Pyridin (dunkelockergelbe bis hellrotbraune, kleine Nadelchen). Schmp. 362° (unkorr.) nach Sintern ab 348°. Das Diazin sublimiert leicht bei etwa 300°, ist in Nitrobenzol in der Kälte wenig, heiß sehr leicht, in siedendem Pyridin ziemlich, rotgelb mit grünelber Fluoreszenz löslich. Kalte Schwefelsäure löst sofort mit smaragdgrüner Farbe, die beim Erhitzen in leuchtend Blaugrün umschlägt.

$C_{30}H_{14}N_2$  (402,43). Ber. C 89,53, H 3,51, N 6,96.

Gef. C 89,19, H 3,58, N 7,11.

*Reduzierende Acetylierung des Coronenchinons-1,2.*

In die siedende Suspension von 0,1 g fein gepulvertem Coronenchinon in 10 cem Essigsäureanhydrid trägt man Zinkstaub ein. Die Lösung färbt sich hellgelb und nimmt grüne Fluoreszenz an. Nach 2stündigem Sieden läßt man erkalten, filtriert die ausgeschiedenen gelben Kristalle ab und extrahiert den Rückstand mit Dioxan. Eine weitere Menge des Acetylproduktes kann aus der Essigsäureanhydrid-Mutterlauge durch Kochen mit Wasser gewonnen werden. Zur Reinigung kristallisiert man aus Essigsäureanhydrid oder Dioxan-Wasser oder Eisessig-Wasser um.

Ockergelbe, zu Büscheln vereinigte Nadelchen, Schmp. 291° (u. Ze s.). Essigester, Eisessig und Aceton lösen auch in der Siedehitze wenig, heißes Benzol, Xylol, Nitrobenzol, Dioxan leicht. In Pyridin ist es schon in der Kälte leicht löslich, jedoch tritt bei Wasserzusatz sehr rasch Verseifung ein. In konz. Schwefelsäure löst es sich in der Kälte langsam mit olivgrüner Farbe.

$C_{28}H_{16}O_4$  (416,41). Ber. C 80,76, H 3,87.

Gef. C 80,21, H 4,10.