

## $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthochinon-mono-imine

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS  
und Dipl.-Chem. HELMUT WULFF<sup>1)</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breg.

Das  $\beta$ -Naphthochinon-1-imin (I) und das  $\alpha$ -Naphthochinon-monoimin (II) wurden in reinem, kristallisiertem Zustand noch nicht isoliert. L. und M. Fieser<sup>2)</sup> erhielten sie bei Redoxpotential-Messungen in Lösung und stellten ihre Zersetzungsfest.

Durch Einwirkenlassen des hochaktiven, nach Kuhn und Hammer<sup>3)</sup> gewonnenen Bleidioxyds auf reine Aminonaphthole glückte uns die Isolierung von kristallisiertem I und II wie folgt:

I: Man löst 2,5 g  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -naphthol-hydrochlorid in 100 cm<sup>3</sup> ausgekochtem Wasser bei 60 °C unter CO<sub>2</sub>-Durchleiten, fügt festes Na-acetat zu, saugt den farblosen Niederschlag unter CO<sub>2</sub> ab, wäscht mit ausgekochtem Wasser und trocknet im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Man löst die erhaltenen 2 g Amino-naphthol, dessen Reinheit für das weitere Gelingen entscheidend ist, in 50 ml absol. Äther und schüttelt mit 4 g aktivem PbO<sub>2</sub> und 5 g gegliühtem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 min kräftig, filtriert die gelbe Lösung, wäscht mit 2×20 ml absol. Äther nach, kühlt die vereinigten Filtrate auf -70 °C, saugt die gelben Blättchen von I ab und trocknet im Vakuum. Die eingegangte Mutterlauge liefert analog eine zweite Fraktion. Vakuumsublimation bei 0,2 mm ergibt 0,9 g entsprechend 45 % d.Theorie Reinprodukt als grünstichig gelbe Nadeln, Fp 95 °C. (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON: ber.: C 76,41 %, H 4,49 %, N 8,91 %; gef.: C 76,07 %, H 4,88 %, N 9,01, 8,85 %).

Das Imin ist gegen Licht recht beständig, wird aber durch Feuchtigkeit unter Braunfärbung und NH<sub>3</sub>-Bildung rasch verändert. Es lässt sich jedoch in wäßrigem Alkohol jodometrisch scharf titrieren, wobei nicht Dioxynaphthalin, sondern Aminonaphthol entsteht. Die Reduktion von I verläuft also rascher als die Hydrolyse. I färbt die Haut braun. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tritt tiefe Rotfärbung ein, die nach etwa 10 min in dunkelblau übergeht. Das IR-Spektrum<sup>1)</sup>, von Dipl.-Phys. Raupp fest (in KBr) und in CCl<sub>4</sub> aufgenommen, zeigt die gleiche CO-Bande wie  $\alpha$ -Naphthochinon bei knapp 6  $\mu$  und eine scharfe NH-Bande bei 3,2  $\mu$ . Das spricht gegen eine intramolekulare H-Brücke, für die auch modellmäßig der N---O-Abstand zu groß ist.

II: Das nach Fieser<sup>2)</sup> erhaltene 4-Amino-1-naphthol-hydrochlorid wird wie oben in das freie, sehr luftraspindliche Amin verwandelt. Man schüttelt wiederum mit PbO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 min und arbeitet auch genau so weiter, jedoch unter möglichstem Lichtausschluß. Das Imin II ist heller gelb als I und lässt sich im Vakuum nur schlecht, unter Hinterlassung von Rückstand, sublimieren. Es hat keinen festen Schmelzpunkt; bei 75–80 °C beginnt Dunkelfärbung. Die höhere Empfindlichkeit zeigt sich in einem N-Defizit bei der Analyse. (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ON: ber.: C 76,4 %, H 4,48 %, N 8,92 %; gef.: C 76,26 %, H 4,48 %, N 5,65, 5,84 %).

Da die C-, H-Werte gut stimmen, ist partiell einfache Hydrolyse eingetreten. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt eine leuchtend gelbe Färbung.

Das IR-Spektrum (in CCl<sub>4</sub>) zeigt die gleiche scharfe CO-Bande bei 6  $\mu$  wie das Chinon; die NH-Bande ist nicht so ausgeprägt wie bei I, liegt aber an der gleichen Stelle (knapp 3,2  $\mu$ ).

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 173]

## Steroid-Trithione<sup>4)</sup>

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS,  
Dipl.-Chem. HANS TREFZGER  
und Dr. ULRICH SCHMIDT

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breg.

Die von U. Schmidt<sup>4)</sup> 1951 und ein Jahr später unabhängig von Lozac'h<sup>5)</sup> gefundene Trithione-Synthese aus  $\beta$ -Ketoestern, Tetraphosphorokasulfid und Schwefel ist zur Gewinnung aliphatischer und hydroaromatischer Trithione besonders geeignet. Mit ihr haben wir Trithione mit dem halbaromatischen Skelett des Equilenins sowie einfacheren Körpern dieses Typs mit drei Ringen gewonnenen.

Als Ausgangsmaterial für das 3,4-Dihydronaphtho-2,1-trithion (II) diente der durch Kondensation von  $\alpha$ -Tetralon mit Oxalester

<sup>1)</sup> Aus Diplomarbeit H. Wulff, Freiburg 1953; dort auch genauere Angaben über UV- und IR-Spektren.

<sup>2)</sup> L. F. u. M. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 56, 1565 [1934].

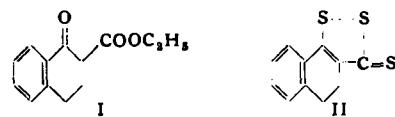
<sup>3)</sup> Organ. Syntheses [London] 17, 9, 69.

<sup>4)</sup> Über Trithione, VIII. Mitt.; VII. Mitt.: A. Lütringhaus u. H. Goetze, diese Ztschr. 64, 661 [1952].

<sup>5)</sup> U. Schmidt, Dipl.-Arbeit Freiburg 1951; D.B.P. 909097 vom 27. 2. 1951 der Dr. W. W. A.G. (Erl. U. Schmidt u. A. Lütringhaus).

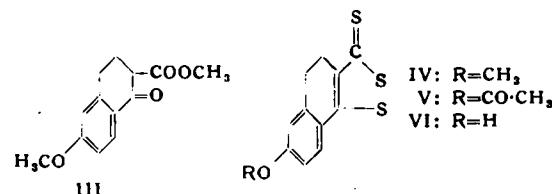
<sup>6)</sup> N. Lozac'h u. L. Legrand, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 234, 1291 [1952].

und nachfolgende Decarbonylierung (die Hückelsoche Methode<sup>6)</sup> ließ sich durch Verwendung von Glaspulver verbessern) gut zugängliche Ketoester I.



Bei dessen Trithionierung bewährte sich, wie in den weiter beschriebenen Fällen, das l. c.<sup>4)</sup> ausgearbeitete Verfahren mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>+S in Schwefelkohlenstoff im Rührkrautklav bei 140 °C (1 h), weil dabei alle Komponenten weitgehend homogen gelöst vorliegen. Das über das Quecksilberchlorid-Addukt isolierte, durch Hochvakuumsublimation gereinigte Trithion (II) bildet aus Aceton oder Alkohol rote Kristalle, Fp 87 bis 88 °C. Die Analyse ber. für C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>S<sub>3</sub>: C 55,89, H 3,41, S 40,69 %; (gef. C 55,93, H 3,39, S 40,68 %) beweist, daß ein Dihydronaphthalin-trithion vorliegt, also noch keine Dehydrierung am C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> durch den Schwefel eintritt. Überdies ist das vollaromatische Naphtho-2,1-trithion bekannt (Fp 170 °C)<sup>7)</sup>.

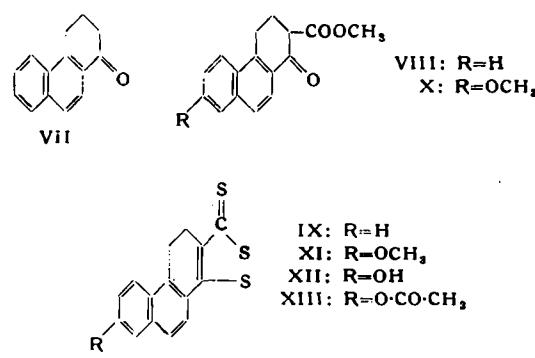
Als Ausgangsmaterial für ein hydroxyl-haltiges Trithion mit drei Ringen diente der Ketoester III, der nach Bachmann und Thomas<sup>8)</sup> vom m-Methoxy-phenylmagnesiumjodid aus durch Umsetzung mit Äthylenoxyd, Ersatz des Hydroxyls durch Brom, Malonestersynthese usw. und Ringschluß gewonnen wurde. Die veresterte Carboxyl-Gruppe wurde wiederum mittels Oxalester und Decarbonylierung eingeführt. Die Trithionierung von III wie oben liefert das Methoxy-trithion IV in orangegelben Blättchen (aus Eisessig) vom Fp 151 °C. (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>3</sub>: ber. C 54,13, H 3,75 %; gef. C 54,21, H 3,98).



Die Entmethylierung nach Prey<sup>9)</sup> durch zweistündiges Erhitzen mit zehnfacher Menge Pyridin-HCl auf 190 °C verlief glatt. Das Phenol (VI) wurde zunächst durch kochendes Acetanhydrid acetyliert; das Acetat (V) kommt aus 85 proz. Essigsäure in dunkelroten Blättchen vom Fp 165–166 °C. (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: ber. C 53,06, H 3,40 %; gef. C 53,26, H 3,35 %).

Das durch Verseifung mit kochender Salzsäure daraus erhaltene Phenol (VI) ist alkalilöslich und bildet braune Nadeln, Fp 212 bis 213 °C.

Zur Gewinnung des 3,4-Dihydrophenanthreno-2,1-trithions (IX) diente das nach Wilds<sup>10)</sup> vom  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid aus gewonnene Keton (VII), das auf dem geschilderten Wege zum Ketoester (VIII) umgesetzt wurde.



Dessen Trithionierung, wie oben ausgeführt, verlief normal und ebenfalls ohne begleitende Dehydrierung; Reinigung über das HgCl<sub>2</sub>-Addukt. IX kommt aus Aceton in violettroten Kriställchen Fp 185 °C, deren Lösungsfarbe dunkelrot ist. (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>S<sub>3</sub>: ber. C 62,89, H 3,51, S 33,58 %; gef. C 62,38, H 3,79, S 32,7 %).

<sup>7)</sup> W. Hückel u. E. Goeth, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1285 [1924].

<sup>8)</sup> L. Legrand, Y. Mollier u. N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1953, 327.

<sup>9)</sup> W. E. Bachmann u. D. G. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 64, 94 [1942].

<sup>10)</sup> V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 445 [1942]; B. Böttcher u. A. Lütringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1942].

<sup>11)</sup> A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. 64, 1424 [1942].

Auch ein Trithion mit der Hydroxyl-Gruppe in der charakteristischen Stellung an  $C_6$  (hier =  $C_7$ ) und der reaktiven  $C=S$ -Gruppe des Trithion-Kerns an der dem  $C_1$ , der aktiven Steroide entsprechenden Stelle wurde erhalten. Der Weg, der von der „Cleve-Säure“ aus über das Jod-nerolin, das  $\beta$ -(6-Nerolyl)-äthanol und weiter (analog dem zu III) zum Ketoester X führt, ist von *Butenandt* und *Schramm*<sup>11</sup>) bzw. von *Bachmann*<sup>12</sup>) bereits vorgezeichnet. Noch günstiger verlief der Weg nach *Stork*<sup>13</sup>) durch Reformatski-Reaktion von 6-Methoxy-1-tetralon mit  $\gamma$ -Bromcrotonester, Verlagerung der Doppelbindungen durch Pd-Kohle, Ringschluß über das Säurechlorid und dann weiteres Verfahren nach *Bachmann* zu X. Dieser ließ sich gut nach der beschriebenen Methode trithionieren. Zur Reinigung von XI diente wieder der Weg über das Sublimat-Addukt und die Regenerierung daraus in Pyridin mit  $H_2S$ . Das 7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthreno-2,1-trithion (XI) kristallisiert aus Eisessig in rotbraunen Nadeln vom Fp 203 °C.  $C_{16}H_{12}OS_3$ : ber. C 60,75, H 3,79%; gef. C 61,17, H 3,80%.

Die Entmethylierung nach *Prey*, genau wie oben, lieferte das Steroid-Trithion XII in über 90 proz. Ausbeute. Es ist in verd. Alkali mit roter Farbe löslich und kommt aus wässr. Pyridin oder Eisessig in rotbraunen, filzigen Nadelchen, Fp 255–255 °C.

Das Acetat (XIII) wurde durch halbstündiges Kochen mit Acetanhydrid und mehrfaches Umkristallisieren daraus in dunkelroten Spießen (Fp 248–249 °C) erhalten. Es lieferte beim Kochen mit 40 proz. Bromwasserstoffsäure das Phenol XII zurück. ( $C_{17}H_{14}O_3S_3$ : ber. C 59,3, H 3,48, S 27,9%; gef. C 59,30, H 3,19, S 27,9%).

Dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung unseres Institutes, der B.A.S.F. (Prof. Dr. Dr. *Reppé*) und den Farbwerken Bayer (Prof. Dr. Dr. *Bayer*) für großzügige Zuverfügungstellung von Ausgangsmaterial.

Eintrag am 26. März 1955 [Z 174]

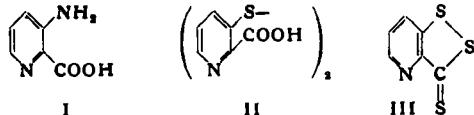
### 2,3-Pyrido-trithion\*)

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS,  
Dipl.-Chem. RUDOLF CORDES  
und Dr. ULRICH SCHMIDT

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Trithione geben mit vielen Schwermetallsalzen Addukte 1:1, die zumeist schwerlöslich oder charakteristisch gefärbt sind<sup>14</sup>). Chemische und spektroskopische Studien, insbes. mit *W. Cleve*<sup>15</sup>), ergaben, daß das Metall an das S-Atom der Thiou-Gruppe in gleicher Art gebunden wird wie anorganische Ester zu Trithionumsalzen<sup>16</sup>).

Um derartigen Addukten zusätzlich eine Chelatisierungsmöglichkeit zu geben, versuchten wir die Darstellung eines an Pyridin kondensierten Trithions (III), in dem die Thion-Gruppe die gleiche Relativstellung zum Pyridin-Stickstoff einnimmt wie die Hydroxyl-Gruppe im 8-Oxychinolin. Die Synthese gelang von dem Disulfid (II) der 3-Mercaptopicolinsäure aus, das aus dem Imid der Chinolinsäure durch *Hofmannschen* Abbau zu I, Diazotierung und Umsetzung mit  $Na_2S_2$  zugänglich ist<sup>17</sup>).



Die Trithionierung von II mit  $P_4S_{10}$  in Xylool<sup>18</sup>) oder in  $CS_2$  im Autoklaven<sup>19</sup>) verlief unbefriedigend. In absol. Pyridin (10 Teile auf je 1 Teil II und  $P_4S_{10}$ ) aber, das für beide Komponenten ausreichendes Lösungsvermögen besitzt, gelang die Umsetzung zu III in 69 proz. Ausbeute durch 3 stündiges Kochen, Eingehen und Eingießen in heißes Wasser. Zur Reinigung kocht man mit heißer 2 n-Salzsäure aus; beim Erkalten kristallisiert die Hauptmenge, der Rest beim Abstumpfen mit Soda. Hochvakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol und Essigester liefert analysen-

<sup>11</sup>) *A. Butenandt u. G. Schramm*, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2088 [1935].

<sup>12</sup>) *W. E. Bachmann, W. Cole u. A. L. Wilds*, J. Amer. chem. Soc. 62, 825 [1940].

<sup>13</sup>) *G. Stork*, ebenda 69, 2938 [1947].

<sup>14</sup>) Über Trithione, IX. Mitt.; VIII. Mitt. siehe vorstehend.

<sup>15</sup>) *B. Böttcher u. A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947]. *M. G. Voronkov, A. S. Broun u. G. B. Karpenko*, Sh. Obsch. Khim. (russ.) 19, 1927 [1949].

<sup>16</sup>) Dissertation Halle 1950.

<sup>17</sup>) *A. Lüttringhaus*, diese Ztschr. 59, 244 [1947].

<sup>18</sup>) *E. Sucharda u. Cz. Troszkiewiczowa*, Chem. Zbl. 1932, II, 3400.

<sup>19</sup>) *Fowles u. Mc. Clelland*, J. chem. Soc. [London] 1941, 187; 1936, 1143.

<sup>20</sup>) *U. Schmidt*, Dipl.-Arbeit Freiburg 1951; D.B.P. Nr. 909097, vom 27. 2. 1951.

reines III in orangefarbenen, flachen Prismen, Fp 178 °C. ( $C_9H_5NS_3$ : ber. C 38,9, H 1,63, N 7,56, S 51,91%; gef. C 38,81, H 2,00, N 8,14, S 52,45%).

Das Absorptionsspektrum in Methanol ist dem des isosteren Benzotrithions („Dithiosulfidin“) ähnlich, zeigt jedoch eine Verschiebung im langwelligsten Maximum von 442 nach 456  $\mu$  (log  $\epsilon = 3,88$ ) und im UV statt eines Maximums bei 278 zwei solche bei 245 und 290  $\mu$ .

Orientierende Versuche ergaben z. B. mit folgenden Metallsalzen 1:1-Addukte:  $AgNO_3$  (rot),  $HgCl_2$  (gelb),  $CdCl_2$  (rot); Bleiacetat liefert beim Erwärmen einen braunen, Wismutnitrat in schwach saurer Lösung einen ockerfarbenen Niederschlag.  $Cu(II)$ -Salze liefern tiefviolette Färbung, beim Stehen violett-schwarze Niederschläge. Keine schwerlöslichen Addukte liefern die Chloride von Al, Zn, Mn, Co und Ni in essigsaurer, acetatgepufferter oder in methanolischer Lösung.

Eintrag am 26. März 1955 [Z 175]

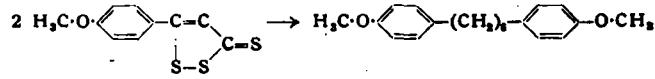
### Entschwefelung von Anethol-trithion durch Raney-Nickel<sup>21</sup>)

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS  
und Dipl.-Chem. RENATE DECKERT

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Läßt man die heiße Lösung von 5 g 3-(p-Methoxy-phenyl)-trithion<sup>1</sup>) in 130  $cm^3$  absol. Xylool zur siedenden Suspension von ca. 110 g Raney-Nickel (partiell entgast durch einstündiges Erhitzen auf 100 °C im Vakuum<sup>2</sup>)) in 130  $cm^3$  absol. Xylool unter Rühren zutropfen, so beobachtet man Entfärbung der tief orange-braunen Lösung. Der Rückstand des Filtrates und des Soxhlet-Extraktes vom Nickel kristallisiert größtenteils. Streicht man nach einigen Tagen auf Ton ab, reinigt durch Hochvakuumsublimation und Umkristallisieren aus Äther-Methanol und Alkohol, so erhält man Blättchen von konstantem Fp 71,5 °C. Sie sind nach Analyse:  $C_{10}H_{10}O_2S_3$  (ber. C 80,50%, H 8,73%; gef. C 80,21, H 8,78) und Mischschmelzpunkt identisch mit 1,6-Di-p-Anisyl-hexan. Der gesamte Schwefel wird also unter Molekельverdopplung und Hydrierung entfernt. (Das Vergleichspräparat gewannen wir nach *Plant* und *Tomlinson*<sup>3</sup>) aus Adipinsäureanhydrid und Anisol in  $CS_2$  mit  $AlCl_3$  unter anschließender *Clemmensen*-Reduktion). Die Ausbeute an einmal umkristallisiertem Material beträgt 1,2 bis 1,5 g (39–48% d.Theorie) und wird geringer, wenn nicht entgastes oder stärker entgastes Raney-Nickel oder nicht absol. Xylool benutzt wird. Auch ist kurzes Erhitzen mit großem Ni-Überschluß vorteilhafter als längeres Kochen etwa gemäß den von *Hauptmann*<sup>4</sup>) angegebenen Beispielen.

Jedenfalls ist die reduktive Molekельverdopplung, die meist nur als Nebenreaktion bei der Ni-Entschwefelung auftritt<sup>5, 6</sup>), hier dominant und wird offenbar durch einen der Pinakon-Reduktion analogen Angriff der Thion-Gruppen zweier am Ni benachbart (im Sinne unserer früher für Fe gegebenen Vorstellungen<sup>5</sup>) aufgewachsener Trithion-Moleküle eingeleitet.



Eintrag am 26. März 1955 [Z 176]

### Guanidierende Wirkung der Formamidinsulfinsäure

Von Dr. WOLFGANG WALTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg

Seit *Böeseken*<sup>6</sup>) die Formamidinsulfinsäure in alkalischer Lösung als starkes Reduktionsmittel für anorganische Ionen beschrieben sind, nur wenige entspr. Beispiele aus der organischen Chemie bekannt geworden<sup>7</sup>). Vor kurzem hat jedoch *Gore*<sup>8</sup>) eine ganze Reihe von Verbindungen – allerdings keine Ketone und  $\alpha$ -Diketone – reduzieren können.

Bei unseren Versuchen, Aminosäuren (Glycin, Alanin,  $\alpha$ -Aminobuttersäure und Norleucin) mit Formamidinsulfinsäure in ammoniakalischer Lösung bzw. in flüssigem Ammoniak zu reduzieren,

<sup>1)</sup> Über Trithione X. Mittelg., IX. Mittelg. s. vorstehend.

<sup>2)</sup> *B. Böttcher u. A. Lüttringhaus*, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947].

<sup>3)</sup> *H. Hauptmann, B. Wladislaw*, J. Amer. chem. Soc. 72, 707 [1950].

<sup>4)</sup> *H. Hauptmann, B. Wladislaw, L. L. Nazario u. W. F. Walter*, Liebigs Ann. Chem. 576, 45 [1952].

<sup>5)</sup> *S. G. Plant, M. E. Tomlinson*, J. chem. Soc. [London] 1935, 1092.

<sup>6)</sup> *G. M. Badger, H. J. Rodda u. W. H. F. Sasse*, ebenda 1954, 4162.

<sup>7)</sup> *A. Lüttringhaus u. H. Goetz*, diese Ztschr. 62, 450 [1950]; 64, 661 [1952].

<sup>8)</sup> *J. Böeseken*, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 55, 1040 [1936].

<sup>9)</sup> *A. P. 2403937; Chem. Abstr. 40, 7650 [1946]. G. D. Sutton*, Textile Manufacturer 78, 38 [1952]. Chem. Abstr. 46, 5846 [1952].

<sup>10)</sup> *P. H. Gore*, Chem. and Ind. 1954, 1355; vgl. diese Ztschr. 67, 186 [1955].