

α - und β -Naphthochinon-mono-imine

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und Dipl.-Chem. HELMUT WULFF¹⁾

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Das β -Naphthochinon-1-imin (I) und das α -Naphthochinon-monoimin (II) wurden in reinem, kristallisiertem Zustand noch nicht isoliert. L. und M. Fieser²⁾ erhielten sie bei Redoxpotential-Messungen in Lösung und stellten ihre Zersetzlichkeit fest.

Durch Einwirkenlassen des hochaktiven, nach Kuhn und Hammer³⁾ gewonnenen Bleidioxyds auf reine Aminonaphthole glückte uns die Isolierung von kristallisiertem I und II wie folgt:

I: Man löst 2,5 g α -Amino- β -naphthol-hydrochlorid in 100 cm³ ausgekochtem Wasser bei 60 °C unter CO₂-Durchleiten, fügt festes Na-acetat zu, saugt den farblosen Niederschlag unter CO₂ ab, wäscht mit ausgekochtem Wasser und trocknet im Vakuum über P₂O₅. 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 PbO₂ und 5 g geglühtem Na₂SO₄ 5 min kräftig, filtriert die gelbe Lösung, wäscht mit 2x20 ml absol. Äther nach, kühlt die vereinigten Filtrate auf -70 °C, saugt die gelben Blättchen von I ab und trocknet im Vakuum. Die eingeengte Mutterlauge liefert analog eine zweite Fraktion. Vakuumsublimation bei 0,2 mm ergibt 0,9 g entsprechend 45 % d. Theorie Reinprodukt als grünlichgelbe Nadeln, Fp 95 °C. (C₁₆H₉ON: 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 NH₃-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. H₂SO₄ tritt tiefe Rotfärbung ein, die nach etwa 10 min in dunkelblau übergeht. Das IR-Spektrum⁴⁾, von Dipl.-Phys. Raupp fest (in KBr) und in CCl₄ aufgenommen, zeigt die gleiche CO-Bande wie α -Naphthochinon bei knapp 6 μ und eine scharfe NH-Bande bei 3,2 μ . Das spricht gegen eine intramolekulare H-Brücke, für die auch modellmäßig der N—O-Abstand zu groß ist.

II: Das nach Fieser²⁾ erhaltene 4-Amino-1-naphthol-hydrochlorid wird wie oben in das freie, sehr luftempfindliche Amin verwandelt. Man schüttelt wiederum mit PbO₂ und Na₂SO₄ 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 Dunkelzersetzung. Die höhere Empfindlichkeit zeigt sich in einem N-Defizit bei der Analyse. (C₁₆H₉ON: ber.: C 76,4 %, H 4,46 %, 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. H₂SO₄ gibt eine leuchtend gelbe Färbung.

Das IR-Spektrum (in CCl₄) zeigt die gleiche scharfe CO-Bande bei 6 μ wie das Chinon; die NH-Bande ist nicht so ausgeprägt wie bei I, liegt aber an der gleichen Stelle (knapp 3,2 μ).

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 173]

Steroid-Trithione*)

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

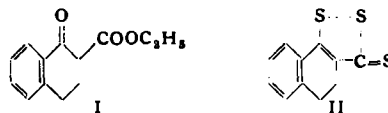
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Die von U. Schmidt⁴⁾ 1951 und ein Jahr später unabhängig von Lozac'h⁵⁾ gefundene Trithion-Synthese aus β -Ketoestern, Tetraphosphordekasulfid und Schwefel ist zur Gewinnung aliphatischer und hydroaromatischer Trithione besonders geeignet. Mit ihr haben wir Trithione mit dem halbaromatischen Skelett des Equilenins sowie einfachere Körper dieses Typs mit drei Ringen gewonnen.

Als Ausgangsmaterial für das 3,4-Dihydronaphto-2,1-trithion (II) diente der durch Kondensation von α -Tetralon mit Oxalester

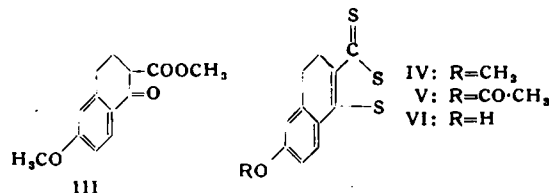
- ¹⁾ Aus Diplomarbeit H. Wulff, Freiburg 1953; dort auch genauere Angaben über UV- und IR-Spektren.
- ²⁾ L. F. u. M. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 56, 1565 [1934].
- ³⁾ Organ. Syntheses [London] 17, 9, 69.
- ⁴⁾ Über Trithione, VIII. Mitt.; VII. Mitt.: A. Lüttringhaus u. H. Goetze, diese Ztschr. 64, 661 [1952].
- ⁵⁾ U. Schmidt, Dipl.-Arbeit Freiburg 1951; D.B.P. 909097 vom 27. 2. 1951 der Dr. Wander A.G. (Erf. U. Schmidt u. A. Lüttringhaus).
- ⁶⁾ N. Lozac'h u. L. Legrand, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 234, 1291 [1952].

und nachfolgende Decarboxylierung (die Hückelsche Methode⁶⁾) 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.⁴⁾ ausgearbeitete Verfahren mit P₄S₁₀ + S in Schwefelkohlenstoff im Rührautoklav 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 C₁₁H₈S₃: C 55,89, H 3,41, S 40,69 %; (gef. C 55,93, H 3,39, S 40,68 %) beweist, daß ein Dihydronaphtalin-trithion vorliegt, also noch keine Dehydrierung am C₃—C₄ durch den Schwefel eintritt. Überdies ist das vollaromatische Naphtho-2,1-trithion bekannt (Fp 170 °C)⁷⁾.

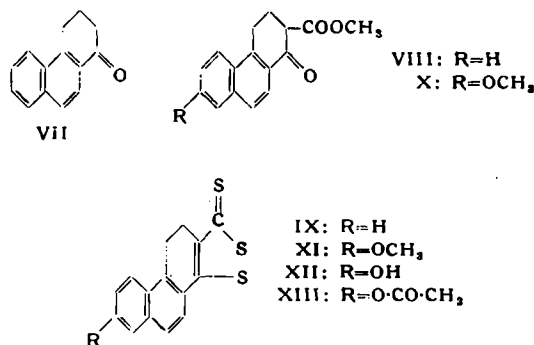
Als Ausgangsmaterial für ein hydroxylhaltiges Trithion mit drei Ringen diente der Ketoester III, der nach Bachmann und Thomas⁸⁾ vom m-Methoxy-phenylmagnesiumjodid aus durch Umsetzung mit Äthylenoxyd, Ersatz des Hydroxyls durch Brom, Malonestersynthese usw. und Ringschluß gewonnen wurde. Die veresterte Carboxyl-Gruppe wurde wiederum mittels Oxalester und Decarboxylierung eingeführt. Die Trithionierung von III wie oben liefert das Methoxy-trithion IV in orangefarbenen Blättchen (aus Eisessig) vom Fp 151 °C. (C₁₃H₁₀OS₃: ber. C 54,13, H 3,75 %; gef. C 54,21, H 3,98).



Die Entmethylierung nach Prey⁹⁾ 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 85proz. Essigsäure in dunkelroten Blättchen vom Fp 165–166 °C. (C₁₃H₁₀O₄S₃: 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-Dihydronaphteno-2,1-trithions (IX) diente das nach Wilds¹⁰⁾ vom α -Naphthyl-magnesiumbromid aus gewonnene Keton (VII), das auf dem geschilderten Wege zum Ketoester (VIII) umgesetzt wurde.



Deessen Trithionierung, wie oben ausgeführt, verlief normal und ebenfalls ohne begleitende Dehydrierung; Reinigung über das HgCl₂-Addukt. IX kommt aus Aceton in violettroten Kriställchen Fp 185 °C, deren Lösungsfarbe dunkelrot ist. (C₁₅H₁₀S₃: ber. C 62,89, H 3,51, S 33,58 %; gef. C 62,38, H 3,79, S 32,7 %).

- ⁶⁾ W. Hückel u. E. Goth, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1285 [1924].
- ⁷⁾ L. Legrand, Y. Mollier u. N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1953, 327.
- ⁸⁾ W. E. Bachmann u. D. G. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 64, 94 [1942].
- ⁹⁾ V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 445 [1942]; B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1942].
- ¹⁰⁾ A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. 64, 1424 [1942].

Auch ein Trithion mit der Hydroxyl-Gruppe in der charakteristischen Stellung an C₂ (hier = C₇) und der reaktiven C=S-Gruppe des Trithion-Kerns an der dem C₁₇ der aktiven Steroide entsprechenden Stelle wurde erhalten. Der Weg, der von der „Cleve-Säure“ aus über das Jod-nerolin, das β-(6-Nerolyl)-äthanol und weiter (analog dem zu III) zum Ketonester X führt, ist von *Butenandt* und *Schramm*¹¹⁾ bzw. von *Bachmann*¹²⁾ bereits vorgezeichnet. Noch günstiger verlief der Weg nach *Stork*¹³⁾ durch *Reformatski*-Reaktion von 6-Methoxy-1-tetralon mit γ-Bromcrotonester, Verlagerung der Doppelbindungen durch Pd-Kohle, Ringschluß über das Säurechlorid und dann weiteres Verfahren nach *Bachmann* zu X. Dieses 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 H₂S. Das 7-Methoxy-3,4-dihydrophenanthreno-2,1-trithion (XI) kristallisiert aus Eisessig in rotbraunen Nadeln vom Fp 203 °C. C₁₈H₁₄O₃S₃; 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 90proz. Ausbeute. Es ist in verd. Alkali mit roter Farbe löslich und kommt aus wäsr. Pyridin oder Eisessig in rotbraunen, filzigen Nadelchen, Fp 253–255 °C.

Das Acetat (XIII) wurde durch halbtündiges Kochen mit Acetanhydrid und mehrfaches Umkristallisieren daraus in dunkelroten Spießen (Fp 248–249 °C) erhalten. Es lieferte beim Kochen mit 40proz. Bromwasserstoffsäure das Phenol XII zurück. (C₁₇H₁₃O₃S₃; 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. Reppe) und den Farbwerken Bayer (Prof. Dr. Dr. Bayer) für großzügige Zuverfügungstellung von Ausgangsmaterial.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 174]

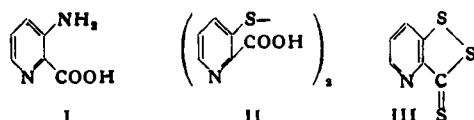
2,3-Pyrido-trithion*)

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 sind¹⁴⁾. Chemische und spektroskopische Studien, insbes. mit *W. Cleve*¹⁵⁾, ergaben, daß das Metall an das S-Atom der Thion-Gruppe in gleicher Art gebunden wird wie anorganische Ester zu Trithioniumsalzen¹⁶⁾.

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 *Hofmanns*chen Abbau zu I, Diazotierung und Umsetzung mit Na₂S₂ zugänglich ist¹⁷⁾.



Die Trithionierung von II mit P₄S₁₀ in Xylol¹⁸⁾ oder in CS₂ im Autoklaven¹⁹⁾ verlief unbefriedigend. In absol. Pyridin (10 Teile auf je 1 Teil II und P₄S₁₀) aber, das für beide Komponenten ausreichendes Lösungsvermögen besitzt, gelang die Umsetzung zu III in 69proz. Ausbeute durch 3stündiges Kochen, Einengen 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-

¹¹⁾ A. Butenandt u. G. Schramm, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2088 [1935].

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

¹³⁾ G. Stork, ebenda 69, 2938 [1947].

¹⁴⁾ Über Trithione, IX. Mitt.; VIII. Mitt. siehe vorstehend.

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

¹⁶⁾ Dissertation Halle 1950.

¹⁷⁾ A. Lüttringhaus, diese Ztschr. 59, 244 [1947].

¹⁸⁾ E. Sucharda u. Cz. Troszkiewiczówna, Chem. Zbl. 1932, II, 3400.

¹⁹⁾ Fowkes u. Mc. Clelland, J. chem. Soc. [London] 1941, 187; 1936, 1143.

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

reines III in orangeroten, flachen Prismen, Fp 178 °C. (C₇H₅NS₃; 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 („Dithiosulfiden“) ähnlich, zeigt jedoch eine Verschiebung im langwelligsten Maximum von 442 nach 456 mμ (log ε = 3,88) und im UV statt eines Maximums bei 278 zwei solche bei 245 und 290 mμ.

Orientierende Versuche ergaben z. B. mit folgenden Metallsalzen 1:1-Addukte: AgNO₃ (rot), HgCl₂ (gelb), CdCl₂ (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, acetat-gepufferter oder in methanolischer Lösung.

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 175]

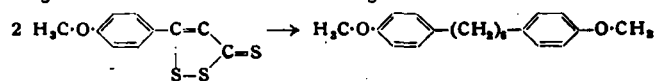
Entschwefelung von Anethol-trithion durch Raney-Nickel*)

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)-trithion¹⁾ in 130 cm³ absol. Xylol zur siedenden Suspension von ca. 110 g Raney-Nickel (partiell entgast durch einstündiges Erhitzen auf 100 °C im Vakuum²⁾) in 130 cm³ absol. Xylol 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: C₁₀H₁₀O₂ (ber. C 80,50 %, H 8,73 %; gef. C 80,21, H 8,78) und Mischschmelzpunkt identisch mit 1,6-Di-p-Anisylhexan. Der gesamte Schwefel wird also unter Molekelverdoppelung und Hydrierung entfernt. (Das Vergleichspräparat gewannen wir nach *Plant* und *Tomlinson*³⁾ aus Adipinsäureanhydrid und Anisol in CS₂ mit AlCl₃ 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 entgast oder stärker entgast Raney-Nickel oder nicht absol. Xylol benutzt wird. Auch ist kurzes Erhitzen mit großem Ni-Überschuß vorteilhafter als längeres Kochen etwa gemäß den von *Hauptmann*⁴⁾ angegebenen Beispielen.

Jedenfalls ist die reduktive Molekelverdoppelung, die meist nur als Nebenreaktion bei der Ni-Entschwefelung auftritt^{5, 6)}, 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 Vorstellungen⁶⁾) aufgewachsener Trithion-Molekeln eingeleitet.



Eingeg. am 26. März 1955 [Z 176]

Guanidierende Wirkung der Formamidinsulfinsäure

Von Dr. WOLFGANG WALTER

Aus dem Chemischen Institut der Universität Hamburg

Seit *Böeseken*⁶⁾ die Formamidinsulfinsäure in alkalischer Lösung als starkes Reduktionsmittel für anorganische Ionen beschrieb, sind nur wenige entspr. Beispiele aus der organischen Chemie bekannt geworden⁷⁾. Vor kurzem hat jedoch *Gore*⁸⁾ eine ganze Reihe von Verbindungen – allerdings keine Ketone und α-Diketone – reduzieren können.

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

^{*)} Über Trithione X. Mittellg., IX. Mittellg. s. vorstehend.

¹⁾ B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1947].

²⁾ H. Hauptmann, B. Wladislaw, J. Amer. chem. Soc. 72, 707 [1950].

³⁾ H. Hauptmann, B. Wladislaw, L. L. Nazario u. W. F. Walter, Liebigs Ann. Chem. 576, 45 [1952].

⁴⁾ S. G. Plant, M. E. Tomlinson, J. chem. Soc. [London] 1935, 1092.

⁵⁾ G. M. Badger, H. J. Rodda u. W. H. F. Sasse, ebenda 1954, 4162.

⁶⁾ A. Lüttringhaus u. H. Goetze, diese Ztschr. 62, 450 [1950]; 64, 661 [1952].

⁷⁾ J. Böeseken, Rec. trav. Chim. Pays-Bas 55, 1040 [1936].

⁸⁾ A. P. 2403937; Chem. Abstr. 40, 7650 [1946]. G. D. Sutton, Textile Manufacturer 78, 38 [1952]; Chem. Abstr. 46, 5846 [1952].

⁹⁾ P. H. Gore, Chem. and Ind. 1954, 1355; vgl. diese Ztschr. 67, 186 [1955].