

Während 1 Mol Benzophenon wegen verschiedener Nebenreaktionen (z. B. Bildung von Benzpinakon $(I-H)_2$) höchstens zur Synthese von 5 Mol Terebinsäure ausreichte, konnten mit 1 Mol Anthrachinon bis 325 Mole Terebinsäure in allerdings etwa zehnmal langsamere Reaktion photosynthetisiert werden.

Der Photosensibilisator (I) bildet nach Absorption eines wirksamen Lichtquants ein stark dehydrerend wirkendes phototrop-
isomeres Liradikal I^{rad5}), dessen Reaktion mit Isopropanol zu Semi-benzpinakon-radikal $(I-H)$ und Semipinakon-radikal (II) führt. II addiert sich an III zum Dia-terebinsäure-radikal IV. Durch Dimerisation von $I-H$ entstandenes Benzpinakon $(I-H)_2$ wird durch IV dehydrert, wobei unter Rückbildung von I Dia-terebinsäure (V) sowie $I-H$ entstehen. V liefert durch Abspaltung von Wasser Terebinsäure (VI).

Die Sensibilisation durch Anthrachinon verläuft analog, jedoch in Rk. 4 mit einem andersartigen H-Donator. Die geschilderte photosensibilisierte Addition erwies sich außer im Sensibilisator in der alkoholischen wie in der ungesättigten Komponente als vielfach variabel. Z. B. erhielten wir so aus Maleinsäure und Butanol-(2) Methyl-äthyl-paraconsäure⁶⁾ (57 % d.Th.) oder konnten wir analog Isopropanol an Allylalkohol im Anti-Markownikoff-Sinne addieren.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen ausgedehnt. Sie wurde ermöglicht durch wirksame Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Farbwerke Hoechst A.-G., wofür die Autoren herzlich danken.

Eingegangen am 13. März 1956 [Z 307]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

Zur Konstitution der Orcinfarbstoffe*)

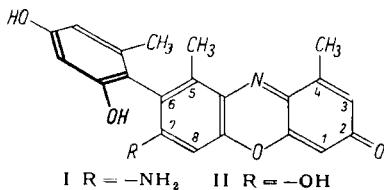
Von Dr. H. MUSSO, Dipl.-Chem. H.-G. MATTHIES,
cand. chem. H. BEECKEN und cand. chem. H. KRÄMER
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Bei der Autoxydation von Orcin (3,5-Dihydroxy-toluol) in wäßrigem Ammoniak entsteht der früher häufig in der Textilfärberei verwendete, oft untersuchte, in seiner Konstitution aber bisher unbekannte Orcinfarbstoff. Kürzlich konnte er verteilungsschrammographisch in 12 definierte Komponenten zerlegt werden, die sich nach ihren Eigenschaften, vor allem nach den Spektren, in drei Gruppen einteilen lassen. Fünf der sieben Hauptkomponenten waren kristallisiert und analysenrein erhalten worden⁷⁾.

Inzwischen ist uns die Kristallisation der letzten beiden Hauptkomponenten (VI, B III) gelungen, und die Konstitutionsermittlung soweit fortgeschritten, daß wir für die meisten Orcinkomponenten Strukturformeln angeben können und Namen vorschlagen.

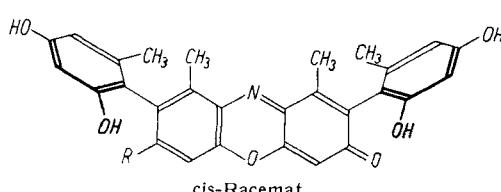
1. Gruppe

Komp. I α -Amino-orcin ($R_f = 1,00$)⁸⁾
III β -Amino-orcin ($R_f = 0,65$)
IV γ -Amino-orcin ($R_f = 0,46$)



2. Gruppe

Komp. II α -Oxy-orcin ($R_f = 0,77$)
V β -Oxy-orcin ($R_f = 0,33$)
VI γ -Oxy-orcin ($R_f = 0,24$)
Nebenkomp. Va, VIa und VIIb.
($R_f = 0,28, 0,18$ und $0,10$)



⁵⁾ G. O. Schenck, Z. Naturforsch. 3b, 59 [1948].

⁶⁾ S. S. G. Sircar, J. chem. Soc. [London] 1927, 1257.

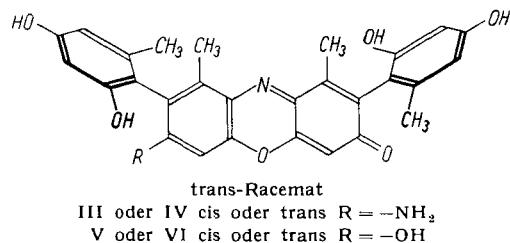
⁷⁾ III. Mitteilg. über Orcinfarbstoffe.

⁸⁾ II. Mitteilg. H. Musso, Chem. Ber. 89, 1659 [1956].

⁹⁾ R_f = relative Wanderungsgeschwindigkeit an der Cellulosepulversäule in Butanol-Phosphatpuffer p_H 11,75.

3. Gruppe

Komp. B III ($R_f = 0,45$)
Nebenkomp. B I und B II
($R_f = 0,73$ und $0,64$)



III oder IV cis oder trans $R = -NH_2$
V oder VI cis oder trans $R = -OH$

Zunächst wurde die Einheitlichkeit der Komponenten durch Craig-Verteilung überprüft, und eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Verteilungskurven festgestellt. Mit Pyridin-Acetanhydrid bilden I und II kristallisierte Triacetate, III bis VI kristallisierte Pentaacetate, deren Molgewichte ebullioskopisch und durch quantitative Hydrierung ermittelt wurden. Die charakteristischen Banden zwischen $6,0$ und $6,5 \mu$ im IR-Spektrum der Farbstoffe und ihrer Acetate deuten auf ein Phenoxazon-Grundgerüst hin. Die Schlüsselfrequenzen dieses Chromophors wurden an zahlreichen Phenoxazonen ermittelt. Aus den IR-Spektren der Acetate erkennt man ferner, daß I, III und IV neben phenolischen Hydroxy-Gruppen auch acetylierbare Amino-Gruppen besitzen.

Die weitere Konstitutionsermittlung gründet sich auf eine Deutung der Bandenverschiebung in den sichtbaren Spektren mit Säure und Alkali (vgl. hierzu⁹⁾) und den Vergleich mit den Spektren einfacher 7-Amino- und 7-Hydroxy-phenoxazone, der zeigt, daß die Orcin-Reste in den Farbstoffen praktisch keinen Einfluß auf die Lichtabsorption des Grundgerüsts ausüben. Das ist aber nur bei einer Verknüpfung dieser Reste in 3,6-Stellung möglich.

Symmetriebetrachtungen ergeben, daß III und IV einerseits sowie V und VI andererseits Diastereomerenpaare darstellen, da die Orcin-Reste durch die o-ständigen Substituenten am Durchdrehen um die Verknüpfungsstelle gehindert werden. Eine Zuordnung, bei welchem Racemat die Hydroxy-Gruppen an den Orcin-Resten auf der gleichen Seite (cis) der Phenoxazon-Ebene liegen und bei welcher sie entgegengesetzt angeordnet sind (trans), konnte noch nicht getroffen werden. Man kann aber reines III und reines IV bzw. V und VI jeweils in ein Gemisch aus beiden umlagern, indem man sie in Glycerin 1 h auf $200^\circ C$ erhitzt und so mindestens einem Orcin-Rest das Durchdrehen thermisch doch ermöglicht. Damit ist auch die Verknüpfungsstelle innerhalb der Orcin-Reste bewiesen.

Ferner stellten wir fest, daß die Nebenkomp. Va, VIa und VIIb bei der Einwirkung von Luft und Alkali aus V und VI entstehen, wobei das chromophore System erhalten bleibt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Sachbeihilfe.

Eingegangen am 19. Dezember 1956 [Z 433]

Darstellung von Hexaalkoxy-äthanen

Von Priv.-Doz. Dr. H. BAGANZ, Dipl.-Chem. K. E. KRÜGER und G. BEIER

Organisch-Chemisches Institut der Techn. Universität, Berlin-Charlottenburg

Wir erhielten durch Umsetzung von 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthanen mit Natriumalkoholaten in absol. Alkohol im Autoklaven bei $145^\circ C$ und 50–85 atü (6–7 h) die Orthoester der Oxalsäure in guter Ausbeute.

Lagert man Chlor bei -10° bis $-15^\circ C$ an 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthenen an, aus 1,2-Dichlor-1,2-dialkoxyäthan über das 1-Chlor-1,2-dialkoxyäthen¹⁰⁾ und das nicht isolierte 1,1,2-Trichlor-1,2-dialkoxyäthan gut zugänglich, so erhält man in 70–80 proz. Ausbeute 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthan.

1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dialkoxyäthan: $K_{p,1} 100,5^\circ C$; $Fp 64,5^\circ C$; Ausb. 74 %. 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dibutoxyäthan: $K_{p,1} 108$ bis $110^\circ C$; Ausb. 80 %. Hexaäthoxyäthan: $K_{p,1} 63^\circ C$; Ausb. 76 %. Hexabutoxyäthan: $K_{p,0,1} 151$ – $152^\circ C$; Ausb. 62 %.

Eingegangen am 4. Februar 1957 [Z 436]

⁹⁾ G. Schwarzenbach, H. Mohler u. J. Sorge, Helv. chim. Acta 21, 1636 [1938].

¹⁰⁾ H. Baganz u. K. E. Krüger, Chem. Ber. 87, 1622 [1954].