

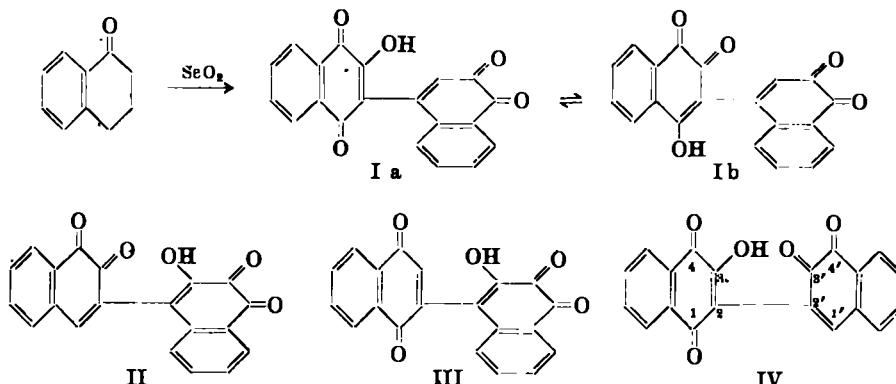
## 89. Friedrich Weygand und Irmgard Frank: Die Oxydation von $\alpha$ -Tetralon mit Selendioxyd

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]  
(Eingegangen am 2. April 1951)

Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Tetralon mit Selendioxyd bildet sich unter Verknüpfung zweier Naphthalinkerne in 1.2-Stellung das 3-Oxy-dinaphthyl-(2.1')-dichinon-(1.4, 3'.4').

Bei der Einwirkung von Selendioxyd auf 3-Methyl-tetralon-(1) entsteht durch Oxydation und Dehydrierung über das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) das 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4) (Phthiocol<sup>1</sup>). Aus  $\alpha$ -Tetralon bildet sich aber nicht, wie man danach erwarten könnte, das 2-Oxy-naphthochinon-(1.4). Eine eingehendere Untersuchung hat die seinerzeit<sup>1</sup> geäußerte Vermutung bestätigt, daß als Hauptprodukte Dinaphthochinone entstehen. Es kann vor allem eine in wäßrigem Natriumhydrogencarbonat lösliche Verbindung isoliert werden, die aus Dioxan und wäßriger Essigsäure in Form orangefarbener Nadelchen erhalten wird. Sie schmilzt bei 258–259° und hat nach der Elementaranalyse und der Mol.-Gewichts-Bestimmung die Zusammensetzung C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Durch weiteres Behandeln mit Selendioxyd (z. B. in siedendem Eisessig) wird sie nicht verändert.

Bei der Acetylierung liefert die Verbindung ein Monoacetat und bei der reduzierenden Acetylierung ein Pentaacetat. Sie stellt demnach ein Oxydichinon dar. Über die Verknüpfung der beiden Naphthalinkerne gibt die Zinkstaubdestillation Auskunft: es bildet sich bei dieser Dinaphthyl-(1.2').



Formulierungen mit O-Atomen im ursprünglich aromatischen Kern des  $\alpha$ -Tetralons brauchen nicht in Betracht gezogen zu werden, da das Selendioxyd primär nur die neben der Ketogruppe stehende CH<sub>2</sub>-Gruppe angreifen kann. Deshalb kann auch III von den drei möglichen Formeln I, II und III ausgeschlossen werden, was durch die Bildung eines Diphenazins bei der Kondensation des Oxy-dichinons mit *o*-Phenyldiamin bestätigt wird. Nur I (in der Form I b) und II können ein Diphenazin liefern.

<sup>1</sup>) F. Weygand u. K. Schröder, B. 74, 1844 [1941].

Die Entscheidung zwischen I und II konnte durch Messung der Redoxpotentiale herbeigeführt werden. I stellt in der energetisch stabilsten Form Ia ein  $\alpha,\beta$ -Dinaphthochinon dar, während II ein  $\beta,\beta$ -Dinaphthochinon ist. Dementsprechend<sup>2)</sup> waren bei I zwei weit auseinanderliegende Stufen bei der reduzierenden potentiometrischen Titration zu erwarten, während bei II auch noch zwei, aber viel enger beieinander liegende Stufen erwartet werden konnten. Zum Vergleich wurde das 3-Oxy-dinaphthyl-(2,2')-dichinon-(1,4,3',4')<sup>3)</sup> (IV) herangezogen.

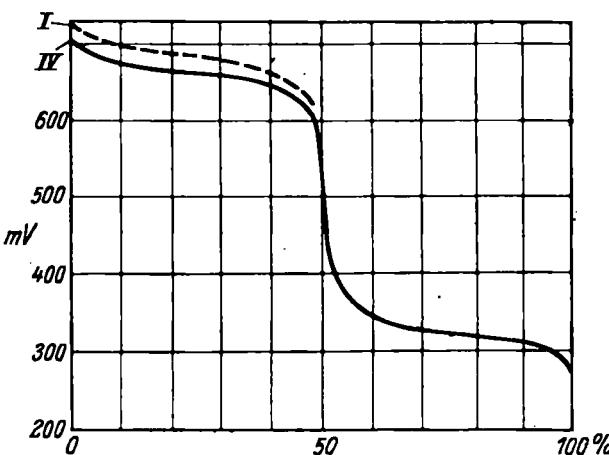


Abbildung. Bestimmung der Redoxpotentiale von  
3-Oxy-dinaphthyl-(2,2')-dichinon-(1,4,3',4') (IV)  
3-Oxy-dinaphthyl-(2,1')-dichinon-(1,4,3',4') (I)

$E_h$  von IV:  $\beta$ -Naphthochinonstufe + 666 mV,  $\alpha$ -Naphthochinonstufe + 326 mV  
 $E_h$  von I:  $\beta$ -Naphthochinonstufe + 681 mV,  $\alpha$ -Naphthochinonstufe + 327 mV

Die Bestimmungen wurden in 50-proz. Essigsäure reduzierend mit  $TiCl_3$ -Lösung in der von K. Wallenfels und W. Möhle<sup>2)</sup> beschriebenen Apparatur vorgenommen.

Unser Oxy-dichinon zeigt wie IV zwei deutlich verschiedene Reduktions-Oxydationspotentiale (Abbildung.), von denen jeweils das höhere der  $\beta$ -Chinon-Gruppierung und das niedere der  $\alpha$ -Chinon-Gruppierung zugehört. Dem aus  $\alpha$ -Tetralon mit Selendioxyd erhältlichen Oxy-dichinon kommt daher die Formel I zu.

In ihr ist die Stellung des fünften Sauerstoffatoms ebenfalls mit Sicherheit festgelegt, da I als  $\beta,\beta$ -Dinaphthochinon bei der Phenazinbildung reagiert, nach der Bestimmung des Redoxpotentials aber in der  $\alpha,\beta$ -Dinaphthochinon-Form vorliegt. Das ist nur durch die Formelbilder  $Ia \rightleftharpoons Ib$  ausdrückbar. Somit kann das fünfte O-Atom nur in einem chinoiden Ring liegen.

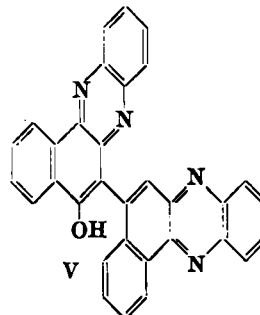
<sup>2)</sup> L. F. Fieser u. M. A. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 798 [1931]; L. F. Fieser u. M. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1565 [1934]; **57**, 491 [1935]; K. Wallenfels u. W. Möhle, B. **76**, 924 [1943].

<sup>3)</sup> Von H. Wichelhaus (B. **30**, 2199 [1897]) aus  $\beta$ -Naphthochinon erstmalig mit Eisen(III)-chlorid erhalten und von S. C. Hooker u. L. F. Fieser (Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1217 [1930]) aufgeklärt.

Seine Einführung durch Selendioxyd wird verständlich, da schon bei der Einwirkung von Selendioxyd auf 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) das Eintreten eines weiteren O-Atoms in den chinoiden Kern (unter Phthiocol-Bildung) sich ergeben hatte<sup>1)</sup>. Man hätte erwarten können, daß sowohl in I wie auch in IV durch Selendioxyd noch ein weiteres Sauerstoffatom in den  $\beta$ -chinoiden Ring einföhrbar sei. Das ist aber nicht der Fall. Vielleicht ist das Oxydationspotential von Selendioxyd nicht hoch genug, oder die sterische Hinderung ist zu groß.

Bezüglich der Entstehungsweise von I aus  $\alpha$ -Tetralon kann angenommen werden, daß ein radikalischer Mechanismus für die Vereinigung der beiden Naphthalinkerne verantwortlich zu machen ist. Das unterschiedliche Verhalten von 3-Methyl- $\alpha$ -tetralon<sup>1)</sup> und  $\alpha$ -Tetralon bei der Oxydation mit Selendioxyd ist somit recht bemerkenswert.

Wie bereits erwähnt, kann I mit *o*-Phenyldiamin in Eisessig leicht zu einem gelben Diphenazin (V) kondensiert werden, das sich von der tautomeren Form Ib ableitet. Ein rotes Monophenazin fiel zwar zunächst aus, konnte aber nicht in reinem Zustand isoliert werden, da es mit V durchsetzt war. Bei der Kondensation von IV mit *o*-Phenyldiamin wurde jedoch ein rotes Monophenazin gefaßt, da es schwieriger in das Diphenazin verwandelt wird. Durch Weiterkondensation mit *o*-Phenyldiamin ist jedoch auch in diesem Falle ein Diphenazin erhältlich.



### Beschreibung der Versuche

3-Oxy-dinaphthyl-(2.1')-dichinon-(1.4, 3'.4') (I): Zur Lösung von 3 g  $\alpha$ -Tetralon in 30 ccm Propyl- oder Isopropylalkohol gab man eine Lösung von 6 g Selendioxyd in 7 ccm Wasser und schüttelte bei 30° 17–22 Stunden. Nach Abtrennung des ausgeschiedenen Selens wurde mit Äther versetzt und zunächst mit Wasser nicht umgesetzte Selenige Säure ausgewaschen. Dann schüttelte man das Oxy-dichinon mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, wobei die äther. Schicht noch dunkelbraun gefärbt blieb.

Die braunrote Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde mit wenig Äther ausgeschüttet, worauf mit 2n HCl angesäuert wurde. Da das Oxy-dichinon gegen Alkali empfindlich ist, empfiehlt sich möglichst rasches Arbeiten. Die ausgefallene Substanz wurde auf Ton getrocknet, aus wenig Dioxan und aus währ. Essigsäure umkristallisiert. Orangerote Nadelchen vom Schmp. 258–259° (Kofler-Mikroschmp.-App.); Ausb. 50 mg.

$C_{30}H_{18}O_5$  (330.1) Ber. C 72.73 H 3.05 Mol.-Gew. 330.1  
Gef. C 72.01 H 3.26 Mol.-Gew. 317

3-Acetoxy-dinaphthyl-(2.1')-dichinon-(1.4, 3'.4'): 200 mg I wurden in 1.5 ccm einer aus 7 ccm Essigsäureanhydrid und 0.2 ccm konz. Schwefelsäure bereiteten Mischung bei 30° 1 Stde. gerührt. Nach Eingießen in Wasser und mehrmaligem Umlösen aus Methanol Schmp. 128° (gelb, nicht deutlich kristallisiert).

$C_{22}H_{12}O_6 + H_2O$  (390.3) Ber. C 67.68 H 3.62 Gef. C 67.43 H 3.76

1.3.4.3'.4'-Pentaacetoxy-dinaphthyl-(2.1'): I wurde in Essigsäureanhydrid mit Zinkstaub und wenig Pyridin reduzierend acetyliert<sup>4)</sup>. Aus Äther + Petroläther und aus 50-proz. Essigsäure farblose Kristalle vom Schmp. 140°.

$C_{30}H_{24}O_{10}$  (544.5) Ber. C 66.17 H 4.44 Gef. C 66.10 H 4.47

<sup>4)</sup> Analog der Gewinnung von 3-Methyl-naphthochinon-(1.2)-dihydrodiacetat aus 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) (B. 74, 1850 [1941]).

$\alpha, \beta$ -Dinaphthyl aus I: 500 mg I wurden mit 8 g Zinkstaub fein zerrieben. In 4 Anteilen wurde das Gemisch in Reagensgläsern bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. An den kälteren Teilen schieden sich Kristalle ab, die aus Äther + Petroläther umkristallisiert wurden. Schmp. 72–73°, Misch-Schmp. mit  $\alpha, \beta$ -Dinaphthyl\* (Schmp. 73°) bei 73°.

5-[2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(3)]-ang-naphthophenazin: 500 mg 3-Oxy-dinaphthyl-(2.2')-dichinon-(1.4,3'.4') (IV), 0.5 g *o*-Phenyldiamin und 1 g krist. Natriumacetat wurden in 50 ccm Eisessig 20 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das rote Monophenazin schied sich dabei kristallin ab. Es wurde abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Äther und Methanol gewaschen. Schmp. 285°; Ausb. etwa 500 mg.

$C_{28}H_{14}O_2N_2$  (402.4) Ber. C 77.60 H 3.51 N 6.93 Gef. C 77.46 H 3.81 N 7.25

6-Oxy-di-ang.-naphthophenazin-(5.5'): Es entstand, als man zu dem vorstehend beschriebenen Ansatz nach 20 Min. Erhitzen noch 0.3 g *o*-Phenyldiamin in etwas Eisessig gelöst zufügte und weitere 30 Min. unter Rückfluß erhitzte. Das gelbe Diazin wurde ebenfalls mit Wasser, Äther und Methanol gewaschen; Schmp. 332°.

$C_{32}H_{18}ON_4$  (474.5) Ber. C 80.98 H 3.83 N 11.82 Gef. C 80.52 H 3.98 N 11.88

6-Oxy-di-ang.-naphthophenazin-(5.6') (V): 500 mg I, 0.6 g *o*-Phenyldiamin und 1 g krist. Natriumacetat wurden in 50 ccm Eisessig unter Rückfluß erhitzt. Nach einigen Minuten fiel bereits das rote Monophenazin aus, das aber bereits mit gelben Kristallen des Diphenazins durchsetzt war. Das Monoazin konnte, da ein Umkristallieren nicht möglich war, nicht rein isoliert werden. Es wurden daher bei einem weiteren Ansatz noch 0.3 g *o*-Phenyldiamin zugefügt. Nach insgesamt 40 Min. Erhitzungsdauer wurde das gelbe Diphenazin abgesaugt und mit Wasser, Äther und Alkohol gewaschen. Ausb. 500 mg; Schmp. 340°.

$C_{32}H_{18}ON_4$  (474.5) Ber. C 80.98 H 3.83 N 11.82 Gef. C 78.54 H 3.83 N 10.88

Wie die Analyse zeigt, war die Verbindung nicht ganz rein; sie konnte aber infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden.

## 90. Friedrich Weygand, Werner Perkow und Peter Kuhner: Über N-Glykoside, VII. Mitteil.: *p*-Nitranilin-glykoside und eine Synthese von Gentiose aus *p*-Nitranilin-*N*-glucosid\*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 6. April 1951)

Es wird die Darstellung von *p*-Nitranilin-*N*-glykosiden beschrieben. Diese eignen sich zur Isolierung von Zuckern, da sie durch Erwärmen mit verd. Essigsäure leicht in die Komponenten gespalten werden können. Sie gehen die Amadori-Umlagerung unter den üblichen Bedingungen nicht ein. Eine Gentiose-Synthese aus *p*-Nitranilin-*N*-glucosid wird mitgeteilt.

Bei Synthesen von reduzierenden Disacchariden mit Hilfe von Acetohalogenzuckern kann die 1-Stellung des zu glykosidifizierenden Zuckers durch eine Acylgruppe (z. B. Acetyl) oder eine Alkylgruppe (z. B. Methyl) verschlossen sein. Wir untersuchten nun, ob auch ein Verschluß der 1-Stellung durch ein aromatisches Amin noch eine Disaccharidbildung ermöglicht.

Für den Versuch einer Gentiose-Synthese wählten wir das *N*-Glucosid des *p*-Nitranilins, da wir erwarteten, daß infolge der geringen Basizität des *p*-Nitranilins bei der Herstellung des *N*-Glucosids und der anschließend erfor-

\*) VI. Mitteil.: F. Weygand u. A. Bergmann, B. 80, 261 [1947].