

128. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption,
IV. Mitteil.*): Dicarbonyl-Derivate

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 21. Juli 1951)

Es werden die Absorptionsspektren von Dicarbonyl-Derivaten, insbesondere von Chinoxalinen, untersucht. Die sich auf Grund theoretischer Überlegungen und durch Vergleich mit entsprechenden chromophoren Systemen ergebenden Deutungsmöglichkeiten werden diskutiert.

In der I. Mitteil.¹⁾ wurde die Lichtabsorption von Carbonyl-Derivaten beschrieben. Für Dicarbonyl-Derivate ist naturgemäß grundsätzlich das gleiche Verhalten zu erwarten. Es war jedoch von Interesse, ob beide Derivat-Reste die Absorption ins Langwellige verschieben würden.

Bei den Dicarbonyl-Verbindungen selbst wirkt sich praktisch nur die eine CO-Gruppe auf die Lage des Maximums aus, so daß man auf Grund der Spektren nicht ohne weiteres zwischen Mono- und Dicarbonyl-Verbindungen entscheiden kann. So zeigt z. B. Mukondialdehyd ein λ_{\max} bei 269 m μ ²⁾, Octadiendion bei 276 m μ ³⁾ und 3-Oxo- β -jonon bei 277 m μ ⁴⁾, während die entsprechenden Monocarbonyl-Verbindungen Crotylideneaceton und β -Jonon λ_{\max} bei 264 m μ ⁴⁾ bzw. 296 m μ ⁵⁾ besitzen.

Tafel 1. Lichtabsorption von Mono- und Dicarbonyl-Derivaten*)

Untersuchte Derivate	λ_{\max} in m μ
Diacyl-disemicarbazone ⁶⁾	281
Diacyl-semicarbazone ⁷⁾	268
Aceton-semicarbazone	224 ¹⁾
Diacyl-oxazone	357 ⁸⁾
Diacyl-his-dinitrophenylhydrazone	400, 440 ⁹⁾ (i. Chlf.)
Aceton-dinitrophenylhydrazone	362 ¹⁾
Dibutryl-bis-[<i>p</i> -nitro-phenylhydrazone] ¹⁰⁾	430
Aceton- <i>p</i> -nitro-phenylhydrazone	392 ¹⁾
Octadien-(3.5)-dion-(2.7)-disemicarbazone ¹¹⁾	330, 345
Crotylideneaceton-semicarbazone	290 ¹¹⁾
Octadiendion-bis-phenylsemicarbazone ¹²⁾	343, 355
Crotylideneaceton-phenylsemicarbazone	300 ¹¹⁾

*) Die Extinktionen der Substanzen ließen sich wegen zu geringer Löslichkeit nicht genau bestimmen.

*¹⁾ III. Mitteil., B. 84, 785 [1951]. *²⁾ F. Bohlmann, B. 84, 490 [1951].

*³⁾ P. Karrer, C. Eugster u. S. Perl, Helv. chim. Acta 32, 1013 [1949].

*⁴⁾ H. B. Henbest, Journ. chem. Soc. London 1951, 1074.

*⁵⁾ A. Smakula, Angew. Chem. 47, 657 [1934].

*⁶⁾ A. Burawoy, Journ. chem. Soc. London 1941, 20.

*⁷⁾ T. Posner, B. 34, 3977 [1901]. *⁸⁾ O. Diels, B. 85, 348 [1902].

*⁹⁾ L. Engel, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2419 [1935].

*¹⁰⁾ E. A. Braude u. E. H. R. Jones, Journ. chem. Soc. London 1945, 498.

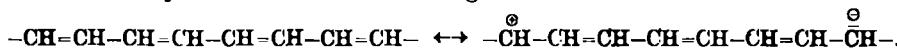
*¹¹⁾ H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, B. 81, 507 [1948].

*¹²⁾ L. Evans u. A. Gillam, Journ. chem. Soc. London 1945, 432.

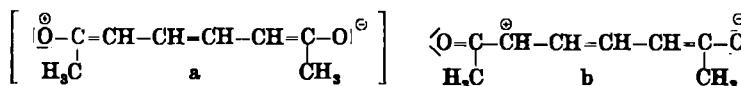
*¹³⁾ K. Winkelmann, Dissertation, Braunschweig 1951.

Die Zahl der Beispiele ließe sich noch beliebig vermehren^{4, 13)}, besonders bei den Carotinoiden gibt es viele derartige Verbindungen. Die Messung der Spektren der Derivate von Dicarbonyl-Verbindungen brachte das zunächst nicht vorauszusehende Ergebnis, daß Dicarbonyl-Derivate wesentlich langwelliger absorbieren als Monocarbonyl-Derivate. In der Tafel 1 sind einige Beispiele für die Lichtabsorption von Dicarbonyl-Verbindungen den entsprechenden Monocarbonyl-Derivaten gegenübergestellt.

Am Beispiel des Diacetyl-monosemicarbazons ist zu sehen, daß schon ein Derivat-Rest genügt, um auch die zweite CO-Gruppe wirksam werden zu lassen. Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der Dicarbonyl-Verbindungen und ihrer Derivate ist vielleicht in den unterschiedlichen Anregungsmöglichkeiten zu suchen. Die Hauptabsorptionsbande ist auf den Übergang des Moleküls vom Grundzustand in den angeregten Zustand zurückzuführen¹⁴⁾, bei einem Polyen in erster Linie wie folgt:

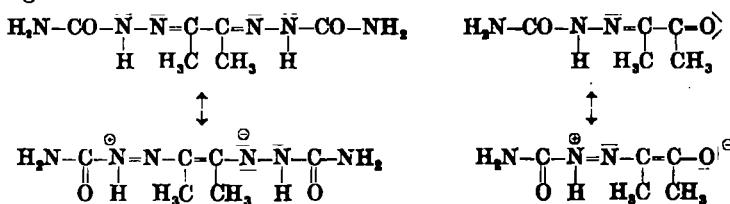


Die analoge angeregte Form wäre beim Octadienidion a :



Man erkennt sofort, daß ein derartiger Übergang sehr wenig wahrscheinlich ist, da das stark elektroaffine O-Atom wenig Neigung besitzt ein Elektronenpaar abzugeben. Man wird daher mit der angeregten Form berechnen müssen. Hieraus ergibt sich in der Tat, daß die zweite CO-Gruppe keinen großen Einfluß ausüben wird.

Bei den Derivaten liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Hier sind an geregte Zustände unter Einschluß beider Reste ohne weiteres möglich und wahrscheinlich. Für das Diacetyl-mono- und disemicarbazone wären folgende Übergänge anzunehmen:



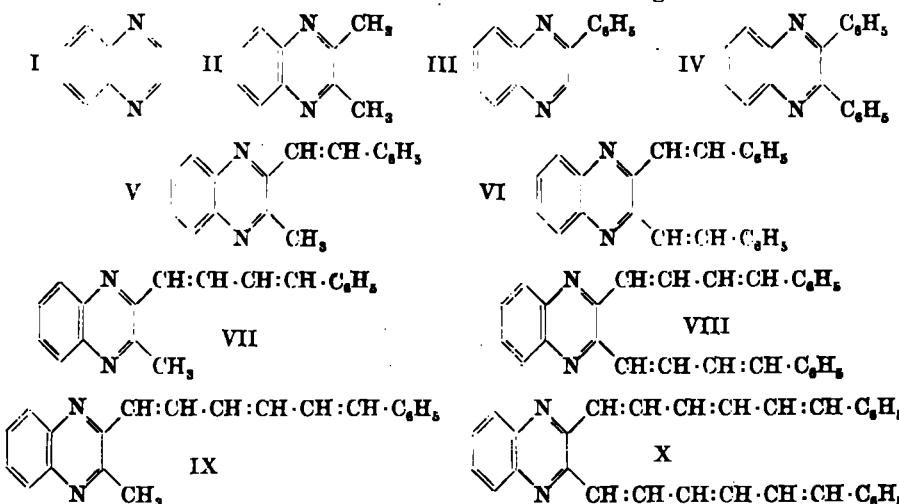
Es genügt somit ein Derivat-Rest als Elektronendonator, um die zweite CO-Gruppe wirksam werden zu lassen. Man kann also in Zweifelsfällen an der Lage der Absorptionsmaxima der Derivate entscheiden, ob ein oder zwei CO-Gruppen in Konjugation zueinander oder zu Doppelbindungen (z. B. beim Octadiendion) stehen, auch wenn es nicht gelingt, ein Bis-Derivat zu erhalten.

Für den Sonderfall der 1,2-Diketone sind die Chinoxaline von besonderer Bedeutung. Ihre Absorptionspektren wurden daher ebenfalls untersucht. Der

¹⁸⁾ P. Karrer u. E. Jucker, „Carotinoide“, Basel 1948; H. Dannenberg, „UV-Absorption der Steroide“, 1940; K. Dimroth, *Angew. Chem.* **52**, 545 [1939].

¹⁴⁾ L. Ferguson, Chem. Rev. **48**, 385 [1948].

Grundkörper, das Chinoxalin (I), zeigt Maxima bei 233 und 315 m μ , von denen das erstere wesentlich intensiver ist. Diese Unterteilung in mehrere Maxima wurde bei allen Chinoxalinen beobachtet. Es wurden folgende Verbindungen untersucht; die Maxima sind in der Tafel 2 zusammengestellt:



Tafel 2. Lichtabsorption von Chinoxalinen und ähnlichen Verbindungen

	λ_{max} i. m μ	ϵ
Chinoxalin (I) ¹⁶⁾	233 315	25700 6100
2,3-Dimethyl-chinoxalin (II) ¹⁶⁾	237 315	24300 6900
2-Phenyl-chinoxalin (III) ¹⁷⁾	263 335	28000 12000
2,3-Diphenyl-chinoxalin (IV) ¹⁸⁾	244 (265) 345	34000 (23000) 11800
3-Methyl-2-styryl-chinoxalin (V) ¹⁹⁾	285 365	22500 22800
2,3-Distyryl-chinoxalin (VI) ²⁰⁾	304 (345) 395	44000 (24000) 18000
3-Methyl-2-[omega-phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VII) ^{*)}	299 385	27000 33000
2,3-Bis-[omega-phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VIII) ²¹⁾	326 365 (420)	64000 56500 (25000)
3-Methyl-2-[omega-phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX) ^{*)}	316 403	31900 35200
2,3-Bis-[omega-phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (X) ²¹⁾	352 394 (445)	67800 85700 (27000) i. Äther
Benzalanilin ²²⁾	262 (310)	16000 (8400)
Cinnamalanilin ²³⁾	307 (335)	27600 (22000)
Benzal-o-phenylenediamin ²⁴⁾	261 367	17100 6300
Cinnamal-o-phenylenediamin ^{*)}	298 385	25700 9200
o-Phenylenediamin	236 294	6500 3300
2-Styryl-chinolin ²⁵⁾	285 324 339	30600 28100

*) Eigene Darstellung (s. Beschreibung der Versuche)

¹⁶⁾ O. Hinsberg, B. 17, 320 [1884]. ¹⁸⁾ S. Gabriel u. A. Sonn, B. 40, 4852 [1907].

¹⁷⁾ O. Fischer u. F. Römer, B. 41, 2350 [1908].

¹⁸⁾ O. Hinsberg u. F. König, B. 27, 2181 [1894].

¹⁹⁾ G. Bennett u. G. Willis, Journ. chem. Soc. London 1929, 256.

²⁰⁾ G. Bennett, Journ. chem. Soc. London 1928, 1860.

²¹⁾ P. Karrer u. Ch. Cochand, Helv. chim. Acta 28, 1181 [1946].

²²⁾ Org. Synth. 1, 73 [1932]. ²³⁾ O. Doebner u. W. v. Miller, B. 16, 1665 [1883].

²⁴⁾ O. Hinsberg u. P. Koller, B. 29, 1497 [1896].

²⁵⁾ O. Wallach u. M. Wüsten, B. 16, 2008 [1883].

Die beiden Methylgruppen in II verschieben das erste Maximum um 4μ ins Langwellige; das gleiche gilt praktisch für alle Chinoxaline von gesättigten 1,2-Diketonen (vergl. z. B. ²⁶)). Beim 2-Phenyl-chinoxalin (III) werden beide Maxima weiter ins Langwellige verschoben, entsprechend mehr beim 3-Methyl-2-styryl-chinoxalin (V), 3-Methyl-2-[ω -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VII) und 3-Methyl-2-[ω -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX). Die Spektren von I, V, VII und

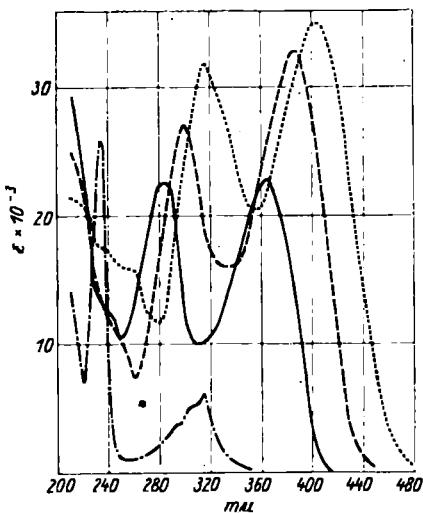


Abbildung 1. Lichtabsorption von Chinoxalin (I) ······, 3-Methyl-2-styryl-chinoxalin (V) —, 3-Methyl-2-[ω -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VII) ——, 3-Methyl-2-[ω -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX) (in Methanol)

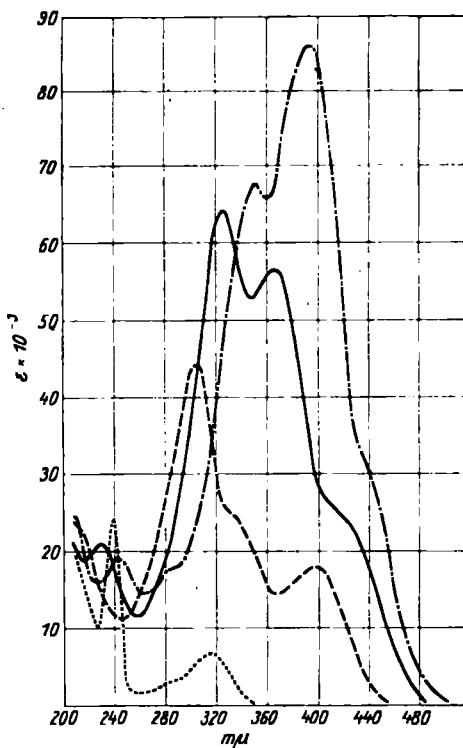


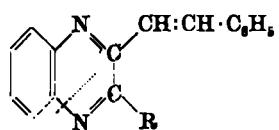
Abbildung 2. Lichtabsorption von 2,3-Dimethyl-chinoxalin (II) 2,3-Distyryl-chinoxalin (VI) ——, 2,3-Bis-[ω -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VIII) ——, 2,3-Bis-[ω -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (X) ······ (in Methanol).

IX sind in der Abbild. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß das zweite Maximum mit steigender Zahl konjugierter C=C-Bindungen immer intensiver wird.

Wie liegen nun die Verhältnisse, wenn das Chinoxalin-System durch zwei ungesättigte Reste substituiert ist? Beim 2,3-Diphenyl-chinoxalin (IV) liegen infolge starker sterischer Hinderung besondere Verhältnisse vor. Beim 2,3-Distyryl-chinoxalin (VI) tritt dagegen, wie am Modell leicht zu erkennen ist, keine Hinderung mehr auf. Trotzdem ist nur eine verhältnismäßig geringe Verschiebung gegenüber V zu beobachten. Dasselbe gilt für VIII und X; auch hier ist gegenüber VII bzw. IX nur eine Verschiebung zu bemerken, wie sie etwa einer neuen konjugierten C=C-Bindung entspricht. Das erste Maximum wird allerdings bei den disubstituierten Verbindungen verdoppelt und ein drittes Maximum tritt mit steigender Zahl von C=C-Bindungen mehr und mehr in Erscheinung (vergl. Abbild. 2), während das langwelligste langsam verschwindet.

²⁶) N. Leonard u. P. Moder, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 5388 [1950].

Um die verschiedenen Maxima bestimmten chromophoren Systemen zuzuordnen zu können, wurden einige einfachere Verbindungen, die Teilstücke der untersuchten Chinoxaline darstellen, gemessen. Wenn man das Cinnamal-anilin mit V vergleicht, sieht man, daß das erste Maximum der Chinoxaline offenbar der gleichen Gruppierung zuzuordnen ist (vergl. die nebenstehende Formel).



Der Vergleich mit dem Cinnamal-*o*-phenylen-diamin zeigt, daß durch das Hinzutreten der zweiten Aminogruppe ein neues Maximum auftritt, das dem zweiten Maximum der Chinoxaline entspricht (vergl. Abbild. 3) und der Absorption des gesamten chromophoren Systems zuzuordnen ist. Schon beim *o*-Phenylendiamin ist ein entsprechendes Maximum festzustellen. Durch Ringschluß über eine CH=Gruppe kommt es zu einer Verschiebung ins Kurzwellige. Anscheinend wird durch die Aromatisierung die Resonanz mit dem ungesättigten Substituenten beeinträchtigt. Das gleiche ist beim 2-Styryl-chinolin festzustellen, dessen Spektrum zum Vergleich gemessen wurde. Bei den disubstituierten Chinoxalinen tritt das zweite Maximum nicht mehr stark in Erscheinung. Jeweils ein Ringstickstoff tritt dort mit einer ungesättigten Seitenkette in Resonanz, während die Wechselwirkung mit dem zweiten N-Atom und dem übrigen System in den Hintergrund gedrängt wird.

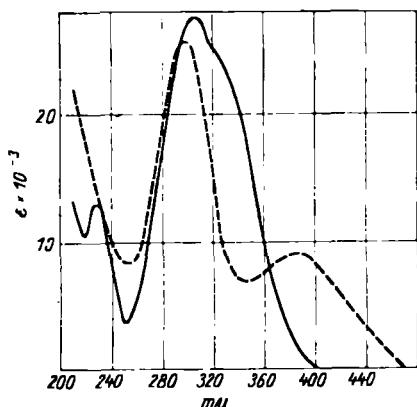


Abbildung 3. Lichtabsorption von Cinnamal-anilin —, Cinnamal-*o*-phenylen-diamin - - - (in Methanol)

phoren Systeme sind identisch, so daß sich ihre Maxima zur doppelten Extinktion überlagern. Dadurch ist der Kurvenverlauf bei Verbindungen vom Typ VII und VIII sehr verschieden. Man kann daher derartige Chinoxaline gut unterscheiden, obwohl die Maxima nicht sehr weit auseinander liegen.

Die Chinoxaline VI, VII, VIII und IX fluorescieren in Lösung mehr oder weniger stark, besonders unter der Analysenquarzlampe. Alle vier Verbindungen werden in Lösung beim Belichten auch unter Stickstoff rasch zerstört, was sich durch den Verlust des Fluoreszenzvermögens und einen Abbau der UV-Maxima zu erkennen gibt. Es konnten bisher noch keine definierten Umlagerungsprodukte isoliert werden. Unter Lichtausschluß sind die Lösungen tagelang unverändert haltbar. Die Fluoreszenz ist anscheinend mit einer irreversiblen Reaktion gekoppelt.

Beschreibung der Versuche

Alle Spektren wurden im Beckman-Spektrophotometer gemessen. Da in Methanol praktisch die gleichen Absorptionskurven wie in Petroläther erhalten werden, wurde Methanol wegen der besseren Lösungseigenschaften als Lösungsmittel benutzt. Die

bereits bekannten Verbindungen wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt und bis zur Schmp.-Konstanz aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert; sie wurden i. Hochvak. getrocknet.

3-Methyl-2-[ω -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VII): 1.5 g Diacetyl und 2.3 g Zimtaldehyd wurden in 5 ccm Alkohol mit 3 Tropfen Piperidin und 1 Tropfen Eisessig versetzt. Nach 24 Stdn. war die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach dem Absaugen wurden die Kristalle mit Methanol ausgekocht, das Ungelöste (Dikondensationsprodukt) abfiltriert und die Methanolösung eingeengt. Nach Stehenlassen im Eisschrank bei -15° wurde 1 g [3-Phenyl-propen-(2)-yliden]-diacetyl vom Schmp. 107° (aus Methanol + Wasser) erhalten.

0.5 g des Diketons wurden in 40 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g σ -Phenyldiamin in 40 ccm Alkohol und 0.5 ccm Eisessig 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde heiß mit Kohle behandelt. Aus Methanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 138° .

$C_{19}H_{18}N_2$ (272.3) Ber. C 83.80 H 5.92 Gef. C 83.81 H 6.12

Cinnamal- σ -phenylendiamin: Durch Umsetzung molarer Mengen σ -Phenyldiamin und Zimtaldehyd bei 20° in alkohol. Lösung wurden sofort braungelbe Kristalle erhalten; aus Alkohol Schmp. $138-140^\circ$.

$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 Gef. C 81.21 H 6.37

3-Methyl-2-[ω -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX): 1.6 g Diacetyl und 3 g Phenylpentadienyl²⁷⁾ wurden in 10 ccm Alkohol mit 3 Tropfen Piperidin und 1 Tropfen Eisessig versetzt. Nach 24 Stdn. wurde der entstandene Kristallbrei abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Die Kristalle wurden mit 50 ccm Benzol ausgekocht, wobei die Hauptmenge des Dikondensationsproduktes ungelöst blieb. Die Lösung wurde auf 20 ccm eingeengt, nochmals abgesaugt und dann mit Petroläther angespritzt. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die mehrmals aus Benzol + Petroläther umkristallisiert bei 120 bis 121° schmolzen.

200 mg. Diketon ([ω -Phenyl-pentadienyliden]-diacetyl) wurden in 20 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 200 mg σ -Phenyldiamin in 20 ccm Alkohol und 0.3 ccm Eisessig 2 Stdn. gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. hinterließ ein kristalliner Rückstand (IX), der mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde. Gelbe Kristalle vom Schmp. $154-155^\circ$.

$C_{21}H_{18}N_2$ (298.4) Ber. C 84.54 H 6.08 Gef. C 84.60 H 6.46

129. Hans Brockmann, Ernst Herbert Frhr. von Falkenhausen, Rütger Neeff, Alfons Dorlars und Guntmar Budde: Die Konstitution des Hypericins

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]
(Eingegangen am 31. Juli 1951)

Durch reduzierende Acetylierung des Hypericins wurde eine blaue, kristallisierte Verbindung dargestellt. Es wird gezeigt, daß sie 4.5.7.10.4'.5'.7'-Heptaacetoxy-2.2'-dimethyl-meso-naphthodianthen ist und damit der endgültige Beweis für die Konstitution des Hypericins erbracht. Eine Hypothese über die Entstehung des Hypericins in der Pflanze wird diskutiert.

Hypericismus (Hartheukrankheit) und Fagopyrismus (Buchweizenkrankheit), zwei gelegentlich bei Weidetieren auftretende, schon lange

²⁷⁾ Dargestellt nach den Angaben von R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 113 [1928].