

# 128. Ferdinand Bohlmann: Konstitution und Lichtabsorption, IV. Mittell.): 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. Mittell.<sup>1)</sup> 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  $\lambda_{\max}$  bei 269 m $\mu$ <sup>2)</sup>, Octadiendion bei 276 m $\mu$ <sup>3)</sup> und 3-Oxo- $\beta$ -jonon bei 277 m $\mu$ <sup>3)</sup>, während die entsprechenden Monocarbonyl-Verbindungen Crotylidenaceton und  $\beta$ -Jonon  $\lambda_{\max}$  bei 264 m $\mu$ <sup>4)</sup> bzw. 296 m $\mu$ <sup>5)</sup> besitzen.

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

Untersuchte Derivate	$\lambda_{\max}$ in m $\mu$
Diacetyl-disemicarbazon <sup>6)</sup> . . . . .	281
Diacetyl-semicarbazon <sup>7)</sup> . . . . .	268
Aceton-semicarbazon . . . . .	224 <sup>1)</sup>
Diacetyl-osazon . . . . .	357 <sup>8)</sup>
Diacetyl-bis-dinitrophenylhydrazon . . . . .	400, 440 <sup>9)</sup> (i. Chlf.)
Aceton-dinitrophenylhydrazon . . . . .	362 <sup>1)</sup>
Dibutyl-bis-[p-nitro-phenylhydrazon] <sup>10)</sup> . . . . .	430
Aceton-p-nitro-phenylhydrazon . . . . .	392 <sup>1)</sup>
Octadien-(3.5)-dion-(2.7)-disemicarbazon <sup>6)</sup> . . . . .	330, 345
Crotylidenaceton-semicarbazon . . . . .	290 <sup>11)</sup>
Octadiendion-bis-phenylsemicarbazon <sup>12)</sup> . . . . .	343, 355
Crotylidenaceton-phenylsemicarbazon . . . . .	300 <sup>11)</sup>

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

<sup>1)</sup> III. Mittell., B. 84, 785 [1951]. <sup>1)</sup> F. Bohlmann, B. 84, 490 [1951].

<sup>2)</sup> P. Karrer, C. Eugster u. S. Perl., *Helv. chim. Acta* 32, 1013 [1949].

<sup>3)</sup> H. B. Henbest, *Journ. chem. Soc. London* 1951, 1074.

<sup>4)</sup> A. Smakula, *Angew. Chem.* 47, 657 [1934].

<sup>5)</sup> A. Burawoy, *Journ. chem. Soc. London* 1941, 20.

<sup>6)</sup> T. Posner, B. 34, 3977 [1901]. <sup>7)</sup> O. Diels, B. 35, 348 [1902].

<sup>8)</sup> L. Engel, *Journ. Amer. chem. Soc.* 57, 2419 [1935].

<sup>9)</sup> E. A. Braude u. E. H. R. Jones, *Journ. chem. Soc. London* 1945, 498.

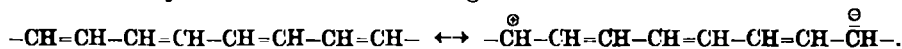
<sup>10)</sup> H. H. Inhoffen, H. Pommer u. F. Bohlmann, B. 81, 507 [1948].

<sup>11)</sup> L. Evans u. A. Gillam, *Journ. chem. Soc. London* 1945, 432.

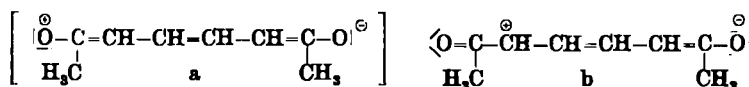
<sup>12)</sup> K. Winkelmann, *Dissertat.*, Braunschweig 1951.

Die Zahl der Beispiele ließe sich noch beliebig vermehren<sup>13)</sup>, besonders bei den Carotinoiden gibt es viele derartige Verbindungen. Die Messung der Spektren der Derivate von Dicarboxyl-Verbindungen brachte das zunächst nicht vorauszusehende Ergebnis, daß Dicarboxyl-Derivate wesentlich langwelliger absorbieren als Monocarboxyl-Derivate. In der Tafel 1 sind einige Beispiele für die Lichtabsorption von Dicarboxyl-Verbindungen den entsprechenden Monocarboxyl-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 Dicarboxyl-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 zurückzuführen<sup>14)</sup>, bei einem Polyen in erster Linie wie folgt:

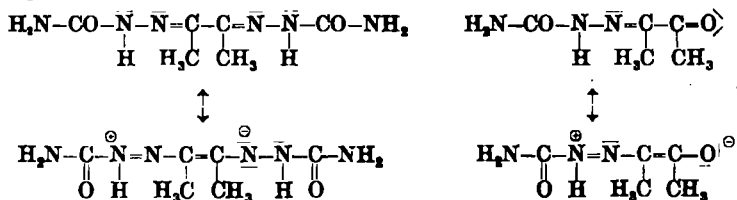


Die analoge angeregte Form wäre beim Octadiendion a:



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 angeregte Zustände unter Einschluß beider Reste ohne weiteres möglich und wahrscheinlich. Für das Diacetyl-mono- und disemicarbazon wären folgende Übergänge anzunehmen:



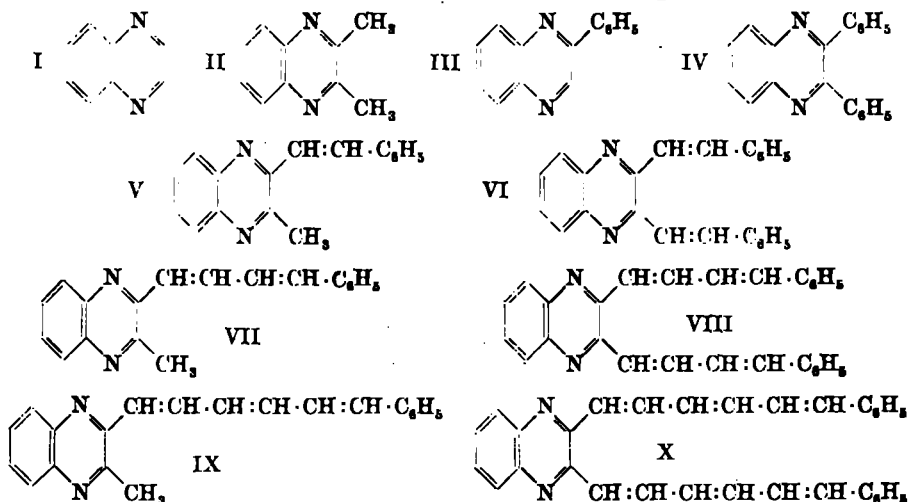
Es genügt somit ein Derivat-Rest als Elektronendonator, um die zweite CO-Gruppe wirksam werden zu lassen. Man kann also in Zweifelsfällen an der Lage der Absorptionsmaxima der Derivate entscheiden, ob ein oder zwei CO-Gruppen in Konjugation zueinander oder zu Doppelbindungen (z. B. beim Octadiendion) 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 Absorptionsspektren wurden daher ebenfalls untersucht. Der

<sup>13)</sup> P. Karrer u. E. Jucker, „Carotinoide“, Basel 1948; H. Dannenberg, „UV-Absorption der Steroide“, 1940; K. Dimroth, *Angew. Chem.* **52**, 545 [1939].

<sup>14)</sup> L. Ferguson, *Chem. Rev.* **43**, 385 [1948].

Grundkörper, das Chinoxalin (I), zeigt Maxima bei 233 und 315  $\mu$ , 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

	$\lambda_{\max}$ i. $\mu$		$\epsilon$	
Chinoxalin (I) <sup>15)</sup>	233	315	25700	6100
2,3-Dimethyl-chinoxalin (II) <sup>16)</sup>	237	315	24300	6900
2-Phenyl-chinoxalin (III) <sup>17)</sup>	263	335	28000	12000
2,3-Diphenyl-chinoxalin (IV) <sup>18)</sup>	244 (265)	345	34000 (23000)	11800
3-Methyl-2-styryl-chinoxalin (V) <sup>19)</sup>	285	365	22500	22800
2,3-Distyryl-chinoxalin (VI) <sup>20)</sup>	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) <sup>21)</sup>	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) <sup>21)</sup>	352	394 (445)	67800	85700 (27000) i. Äther
Benzalanilin <sup>22)</sup>	262 (310)		16000	(8400)
Cinnamalanilin <sup>23)</sup>	307 (335)		27600	(22000)
Benzal-o-phenylendiamin <sup>24)</sup>	261	367	17100	6300
Cinnamal-o-phenylendiamin *)	298	385	25700	9200
o-Phenylendiamin	236	294	6500	3300
2-Styryl-chinolin <sup>25)</sup>	285	324 339	30600	28100

\*) Eigene Darstellung (s. Beschreibung der Versuche)

<sup>15)</sup> O. Hinsberg, B. 17, 320 [1884]. <sup>16)</sup> S. Gabriel u. A. Sonn, B. 40, 4852 [1907].

<sup>17)</sup> O. Fischer u. F. Römer, B. 41, 2350 [1908].

<sup>18)</sup> O. Hinsberg u. F. König, B. 27, 2181 [1894].

<sup>19)</sup> G. Bennett u. G. Willis, Journ. chem. Soc. London 1929, 256.

<sup>20)</sup> G. Bennett, Journ. chem. Soc. London 1928, 1860.

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

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

<sup>24)</sup> O. Hinsberg u. P. Koller, B. 29, 1497 [1896].

<sup>25)</sup> O. Wallach u. M. Wüsten, B. 16, 2008 [1883].

Die beiden Methylgruppen in II verschieben das erste Maximum um 4 m $\mu$  ins Langwellige; das gleiche gilt praktisch für alle Chinoxaline von gesättigten 1.2-Diketonen (vergl. z.B.<sup>26)</sup>). Beim 2-Phenyl-chinoxalin (III) werden beide Maxima weiter ins Langwellige verschoben, entsprechend mehr beim 3-Methyl-2-styryl-chinoxalin (V), 3-Methyl-2-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VII) und 3-Methyl-2-[ $\omega$ -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX). Die Spektren von I, V, VII und

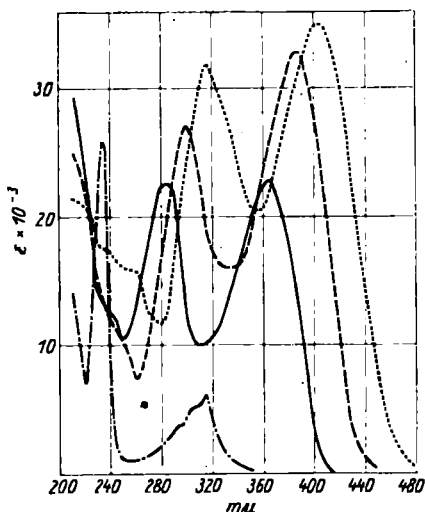


Abbildung 1. Lichtabsorption von Chinoxalin (I) — · — · —, 3-Methyl-2-styryl-chinoxalin (V) — — —, 3-Methyl-2-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VII) — · — · —, 3-Methyl-2-[ $\omega$ -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX) · · · · · (in Methanol)

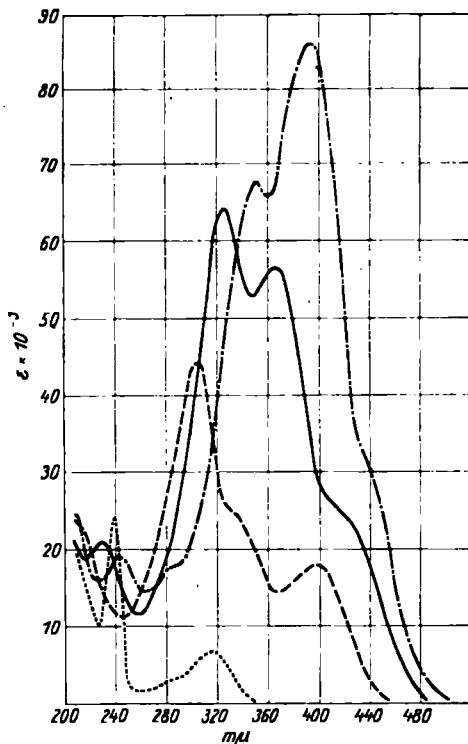


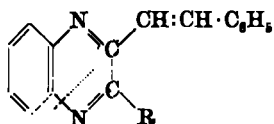
Abbildung 2. Lichtabsorption von 2.3-Dimethyl-chinoxalin (II) · · · · ·, 2.3-Distyryl-chinoxalin (VI) — — —, 2.3-Bis-[ $\omega$ -phenyl-butadienyl]-chinoxalin (VIII) — · — · —, 2.3-Bis-[ $\omega$ -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (X) · · · · · (in Methanol).

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

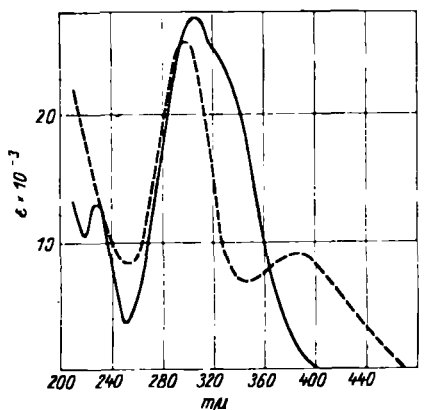
Wie liegen nun die Verhältnisse, wenn das Chinoxalin-System durch zwei ungesättigte Reste substituiert ist? Beim 2.3-Diphenyl-chinoxalin (IV) liegen infolge starker sterischer Hinderung besondere Verhältnisse vor. Beim 2.3-Distyryl-chinoxalin (VI) tritt dagegen, wie am Modell leicht zu erkennen ist, 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.

<sup>26)</sup> N. Leonard u. P. Moder, Journ. Amer. chem. Soc. **72**, 5388 [1950].

Um die verschiedenen Maxima bestimmten chromophoren Systemen zuordnen 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*-Phenyldiamin ist ein entsprechendes Maximum festzustellen. Durch Ringschluß über eine



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

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.

Die sich ergebenden zwei chromophoren 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-[ $\omega$ -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 Methanollösung eingengt. Nach Stehenlassen im Eisschrank bei  $-15^{\circ}$  wurde 1 g [3-Phenyl-propen-(2)-yliden]-diacetyl vom Schmp.  $107^{\circ}$  (aus Methanol + Wasser) erhalten.

0.5 g des Diketons wurden in 40 ccm Benzol gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g *o*-Phenylendiamin 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.  $138^{\circ}$ .

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

Cinnamal-*o*-phenylendiamin: Durch Umsetzung molarer Mengen *o*-Phenylendiamin und Zimtaldehyd bei  $20^{\circ}$  in alkohol. Lösung wurden sofort braungelbe Kristalle erhalten; aus Alkohol Schmp.  $138-140^{\circ}$ .

$C_{18}H_{18}N_2$  (222.3) Ber. C 81.05 H 6.35 Gef. C 81.21 H 6.37

3-Methyl-2-[ $\omega$ -phenyl-hexatrienyl]-chinoxalin (IX): 1.6 g Diacetyl und 3 g Phenylpentadienal<sup>27)</sup> 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 eingengt, nochmals abgesaugt und dann mit Petroläther angespritzt. Es schieden sich gelbe Kristalle ab, die mehrmals aus Benzol + Petroläther umkristallisiert bei  $120$  bis  $121^{\circ}$  schmolzen.

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

$C_{22}H_{18}N_2$  (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*-naphthodianthren 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

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