

**387. Hans-Joachim Teuber und Norbert Götz: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XIV. Mitteil.<sup>\*)</sup>: Chinolartige Substitutionsprodukte der Naphthalinreihe**

[Aus dem Dyson-Perrins-Laboratorium der Universität Oxford  
und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 27. August 1956)

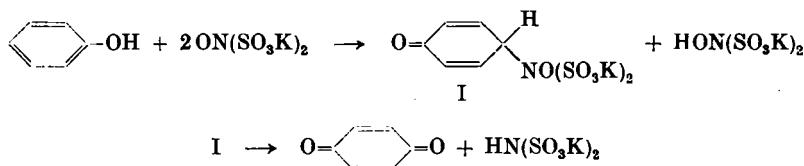
*Herrn Professor Sir Robert Robinson zum 70. Geburtstag gewidmet*

Geeignete Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols reagieren mit 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat unter Ersatz eines Wasserstoffs durch den Rest  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ . Man erhält Chinitrole, in denen ein Sauerstoff der Nitrogruppe durch zwei Sulfosäure-Reste ersetzt ist. Als Nebenprodukt können die entsprechenden Chinone entstehen.

Die aus 1-Alkyl-naphtholen-(2) analog wie mit Salpetriger Säure gebildeten Chinitrole tauschen bei der Reaktion mit Nitrophenylhydrazin den an Kohlenstoff gebundenen Rest  $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$  gegen eine OH-Gruppe aus und liefern so die Hydrone der entsprechenden Chinole. Von Mineralsäuren werden die Substitutionsprodukte der 1-Alkyl-naphthole im Ausgangs-Naphthol, 2 Moll. Hydrogensulfat und Nitroxyl zerlegt, das als Distickstoffmonoxid isoliert wurde.

Die UV- und IR-Spektren der einschlägigen Verbindungen sowie Fragen des Reaktionsverlaufs werden erörtert.

Bei der Chinonbildung aus einwertigen Phenolen mit Hilfe von Kalium-nitrosodisulfonat hat man anzunehmen, daß die schrittweise verlaufende Reaktion in erster Stufe chinolide Substitutionsprodukte (I) entstehen läßt, die spontan in Chinon und Imidodisulfonat,  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , zerfallen<sup>1)</sup>.



Bei der Formulierung dieses Reaktionsverlaufs taucht die Frage auf, ob die Reaktion in geeigneten Fällen auf der Zwischenstufe I haltmachen kann. Es ist uns gelungen, erstmals in der Reihe des Cyclopenteno-naphthalins und Cyclopenteno-phenanthrens Verbindungen des Typus I (in der *o*-chinoliden Form) zu isolieren.

#### Chinitrole aus $\alpha$ -Naphtholen

Läßt man das Keto-naphthol (Hydroxy-benzindanon) II<sup>2)</sup> oder das Phenanthrol III<sup>3)</sup> in der üblichen Weise mit 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat reagieren, so scheiden sich bald gut kristallisierte, gelbliche bis ockergelbe,

<sup>\*)</sup> XII. und XIII. Mitteil.: H.-J. Teuber, Angew. Chem. 68, 420, 628 [1956]; XI. Mitteil.: H.-J. Teuber u. G. Staiger, Chem. Ber. 89, 489 [1956].

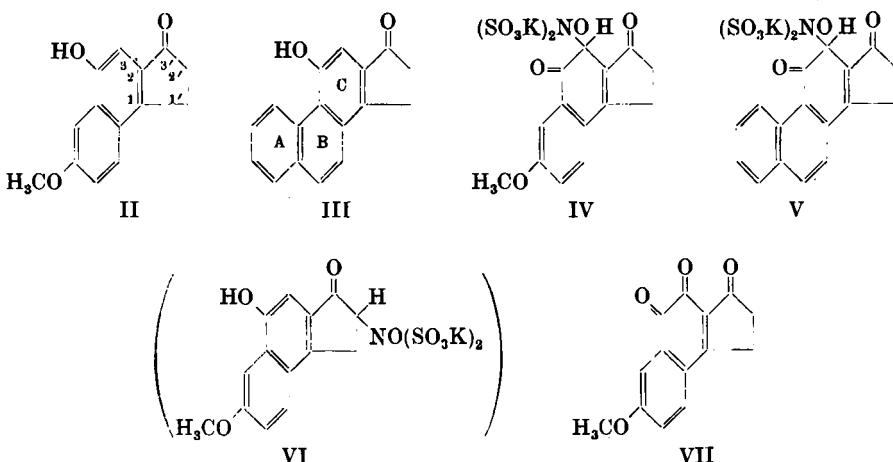
<sup>1)</sup> H.-J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. 86, 1036 [1953].

<sup>2)</sup> L. C. Bateman u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1941, 398.

<sup>3)</sup> R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1938, 1390.

salzartige Stoffe ab, die in organischen Mitteln unlöslich sind. Es handelt sich um die chinitrolartigen Substitutionsprodukte IV und V; sie sind ziemlich instabil und zersetzen sich in Lösung, allmählich aber auch in festem Zustand, wobei saure Reaktion auftritt. Analyse und Infrarotspektrum beweisen, daß IV und V den Nitrosodisulfonat-Rest enthalten.

Als Nebenprodukt entsteht aus II das braunrote *o*-Chinon VII, das von Schwefliger Säure entfärbt wird. Entsprechendes gilt für das Hydroxyphenanthren III.



Das Chinitrol IV löst sich in 6–12 n HCl tiefrot. Dabei entsteht nicht, wie zunächst erwartet, das Chinon VII. Vielmehr liegt ein halochromieähnlicher Effekt vor, den das Ausgangs-Naphthol II nicht zeigt. Von Natronlauge wird IV zerstetzt.

Ancheinend wird IV von Säuren weiter verändert, so daß nicht sicher ist, ob IV oder aber Folgeprodukte für die Rotfärbung verantwortlich sind. Immerhin schließt die Farbreaktion aus, daß IV von Mineralsäuren sogleich zum Ausgangs-Naphthol II zerlegt wird, wie dies bei den Substitutionsprodukten aus 1-Alkyl-naphthalen-(2) (s. unten) der Fall ist.

An Stelle von IV wäre auch die Formulierung VI denkbar, wenn man berücksichtigt, daß die Ketogruppe den aromatischen Kern desaktiviert, die ihr benachbarte Methylengruppe aber aktiviert. VI scheidet jedoch aus, weil die *O*-AcetylDerivate von II und III nicht oder nur sehr träge reagieren. Ketone<sup>4)</sup> sprechen überdies gewöhnlich erst in alkalischer Lösung an. Auch ist die Chinonbildung und die Kuppelung mit Diazoniumsalzen<sup>3)</sup> nur durch eine Reaktion an C<sup>3</sup> zu erklären.

Das Infrarotspektrum des Chinitrols V (Abbild. 4) zeigt außer den für den Nitrosodisulfonat-Rest charakteristischen Banden bei etwa 8 und 11.8  $\mu$  nur eine Carbonylfrequenz bei 5.96  $\mu$ , die der CO-Bande des Ausgangs-Phenanthrins entspricht (Abbild. 3; es handelt sich hier um das *O*-AcetylDerivat von III, dessen Carbonylfrequenz bei 5.71  $\mu$  durch die Estergruppe bedingt ist und daher außer Betracht bleibt). Die  $\gamma$ -Schwingungen

<sup>4)</sup> H.-J. Teuber, Angew. Chem. 68, 420 [1956].

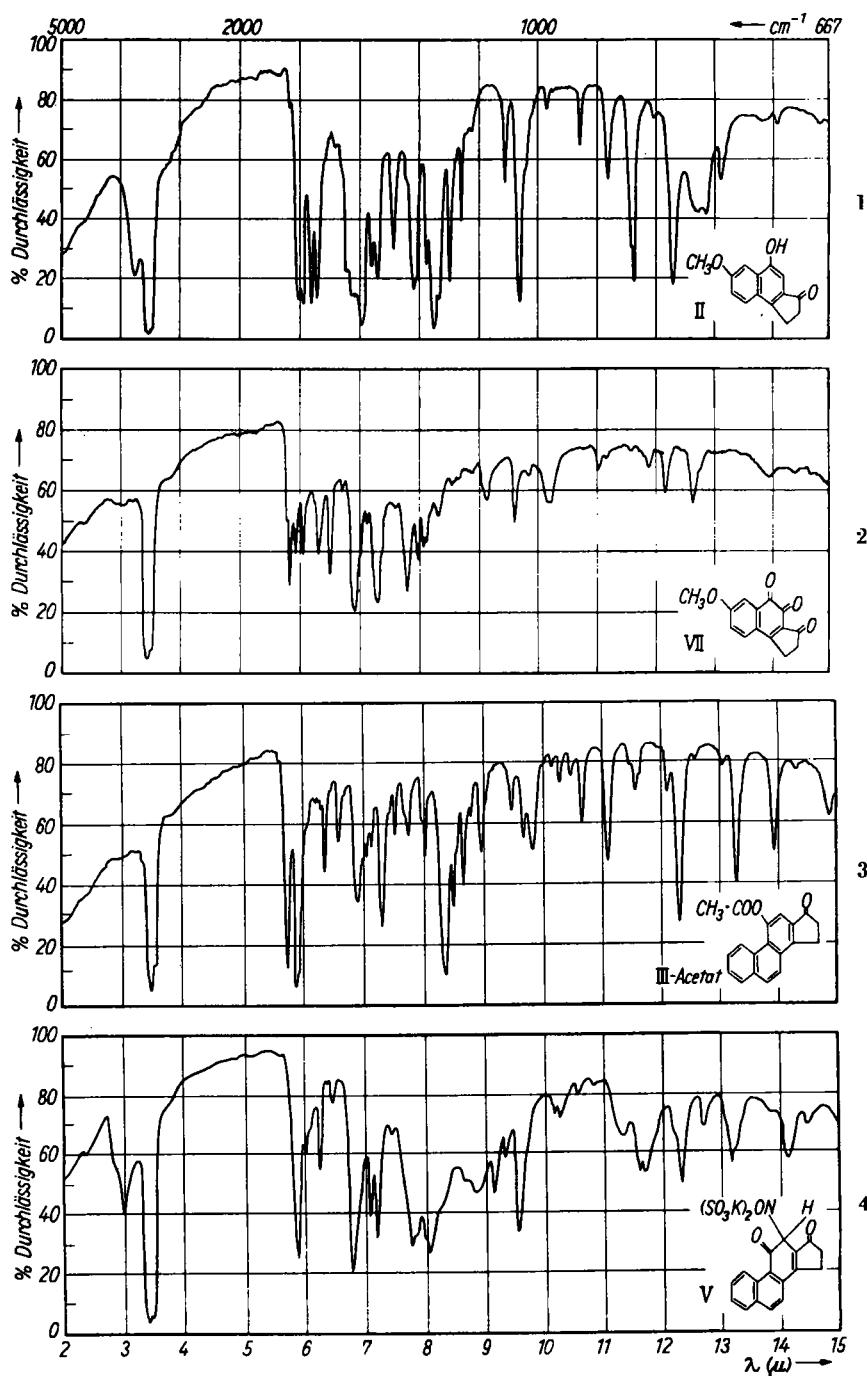


Abbildung. 1-4. Infrarotspektren (Paraffin-Einbettung)

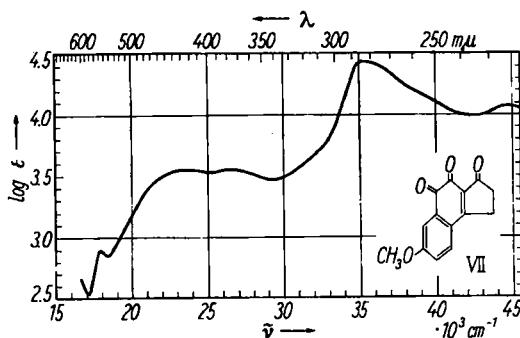
um 12.3 und 13.3  $\mu$  sind auch im Substitutionsprodukt vorhanden (vicinal tetrasubstituierter bzw. ortho-disubstituierter Benzolring). Die Frequenz bei 11.08  $\mu$  (Abbild. 3) ist möglicherweise als  $\gamma$ -Schwingung des pentasubstituierten Ringes C zu deuten<sup>5</sup>). Sie könnte im Falle des Chinitrols (Abbild. 4) in einer Bande bei 11.43  $\mu$  ihr Gegenstück besitzen.

Obwohl das Chinitrol V ohne OH-Frequenz sein sollte, ist die bei 100° vorgetrocknete Substanz im Kaliumbromid-Gemisch offenbar hygroskopisch; denn als Carbonyl-Ober-Schwingung dürfte die bei 3.02  $\mu$  gelegene Bande wohl nicht zu deuten sein.

Die  $\gamma$ -Schwingungen des Naphthols II (Abbild. 1) bei 12.3 und etwa 12.8  $\mu$  sind auch im Chinon VII (Abbild. 2) vorhanden, wenngleich nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Die Frequenz bei 11.63  $\mu$  fehlt hingegen, was zur Annahme eines pentasubstituierten Benzolringes in II paßt, der im Chinon VII keinen Wasserstoff mehr trägt. Dieser Befund stützt die Beobachtung, daß für die  $\gamma$ -Schwingungen chinoide Ringe anscheinend ähnliche Regeln wie für den Benzolring gelten<sup>6</sup>.

Gegenüber dem Keto-naphthol II zeigt das Chinon VII eine auffallend kurzwellige Carbonylfrequenz bei 5.81  $\mu$ . Ob diese Bande durch die Chinonsauerstoffe oder die alicyclische Ketogruppe hervorgerufen wird, können wir nicht entscheiden. Zweifellos ist jedoch die Ketogruppe für die kurzwellige CO-Frequenz in irgendeiner Form verantwortlich. Andere o-Naphthochinone, die in der V. Mitteil.<sup>7</sup>) beschrieben sind und deren IR-Spektren Herr Dr. F. B. Strauss aufgenommen hat, zeigen im äußersten Fall eine Carbonylfrequenz bei 5.89  $\mu$  (4-Methoxy-naphthochinon-(1.2)), meist aber längerwellige Banden.

Das UV-Spektrum des Chinons VII (Abbild. 5) besitzt fünf Maxima, von denen die Bande bei 285 m $\mu$  am intensivsten ist. Zwei weitere, gleichstarke Maxima liegen bei 377 und 420 m $\mu$ , eine Carbonyl-Vorbande bei 560 m $\mu$ . Das Spektrum erlaubt einen Vergleich mit dem des 7-Hydroxy-naphthochinons-(1.2)<sup>7</sup>), dessen Maxima bei 265 und 335 m $\mu$  im vorliegenden Fall nach längeren Wellen verschoben sind (Einfluß des Methoxyls?), während die bei 455 m $\mu$  befindliche Bande durch die Anwesenheit der Ketogruppe nach 420 m $\mu$ <sup>8</sup>) hypsochrom verlagert ist.



Abbild. 5. Absorptionsspektrum des o-Naphthochinons VII

<sup>5)</sup> Vergl. H. Dannenberg, U. Schiedt u. W. Steidle, Z. Naturforsch. 8b, 269 [1953].

<sup>6)</sup> W. Otting u. G. Staiger, Chem. Ber. 88, 828 [1955]. Eine Andeutung dafür, daß auch chinolide bzw. chinitrolartige Ringe in jene Regel mit einbezogen werden könnten, gibt ein Vergleich von Abbild. 3 und 4, sofern die Bande bei 11.43  $\mu$  (Abbild. 4) im Sinne eines pentasubstituierten Ringes gedeutet werden darf. Daß sie nicht zur Nitrosodisulfonat-Schwingung (~11.8  $\mu$ ) gehört, zeigt ein Vergleich mit Abbild. 6.

Abbild. 7 und 8 weisen demgegenüber eher darauf hin, daß die von uns zunächst vermutete Verallgemeinerung jener Regel nicht zulässig ist.

<sup>7)</sup> H.-J. Teuber u. N. Götz, Chem. Ber. 87, 1236 [1954].

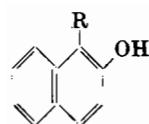
<sup>8)</sup> Der Unterschied im Lösungsmittel (Methanol bzw. Chloroform) bleibt hier unberücksichtigt.

Die Frage, weshalb aus den  $\alpha$ -Naphtholen II und III als Hauptprodukt Chinitrole und nicht die zugehörigen *o*-Chinone entstehen, bedarf noch der Klärung. Man könnte an eine Fixierung des zusammen mit dem Imidodisulfonat-Rest abzuspaltenden Protons durch die 3'-Ketogruppe oder an sterische Einflüsse denken.

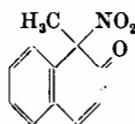
### Chinitrole aus $\beta$ -Naphtholen

Auch in der  $\beta$ -Naphtholreihe vermag das Fremysche Radikal unter Bildung chinitrolartiger Verbindungen substituierend zu wirken. Aus 1-Alkyl-naphtholen-(2) erhält man Produkte, die eine analoge Struktur wie das mit Salpetriger Säure gebildete Chinitrol X besitzen. Es wird also kein Sauerstoff in die noch verfügbare ortho-Stellung an C<sup>3</sup> unter Bildung des hypothetischen Naphthochinons-(2,3) eingeführt, sondern es reagiert nur die 1-Stellung, trotz des dort vorhandenen Substituenten.

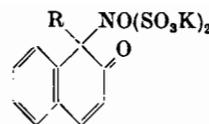
Die  $\beta$ -Naphthole VIII und IX, die in  $\alpha$ -Stellung eine Methyl- bzw.  $\beta$ -Cyanäthylgruppe tragen, gehen mit 2 Moll. Nitrosodisulfonat in die Chinitrole C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>NS<sub>2</sub>K<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O (XI) bzw. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>K<sub>2</sub> · 1 H<sub>2</sub>O (XII) über, die sich im Verlauf von 1–2 Stdn. in Ausbeuten bis zu 80 bzw. 98.5 % aus dem Reaktionsgemisch abscheiden. Es handelt sich um farblose, gut kristallisierte Substanzen, die nur wasserlöslich sind und sich auch im festen Zustand allmählich zersetzen. Sie bilden beim Erhitzen der wäßrigen Lösung das Ausgangs-Naphthol zurück, schneller bei der Einwirkung von Mineralsäuren oder von Dithionit.



VIII: R = CH<sub>3</sub>  
IX: R = CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CN



X

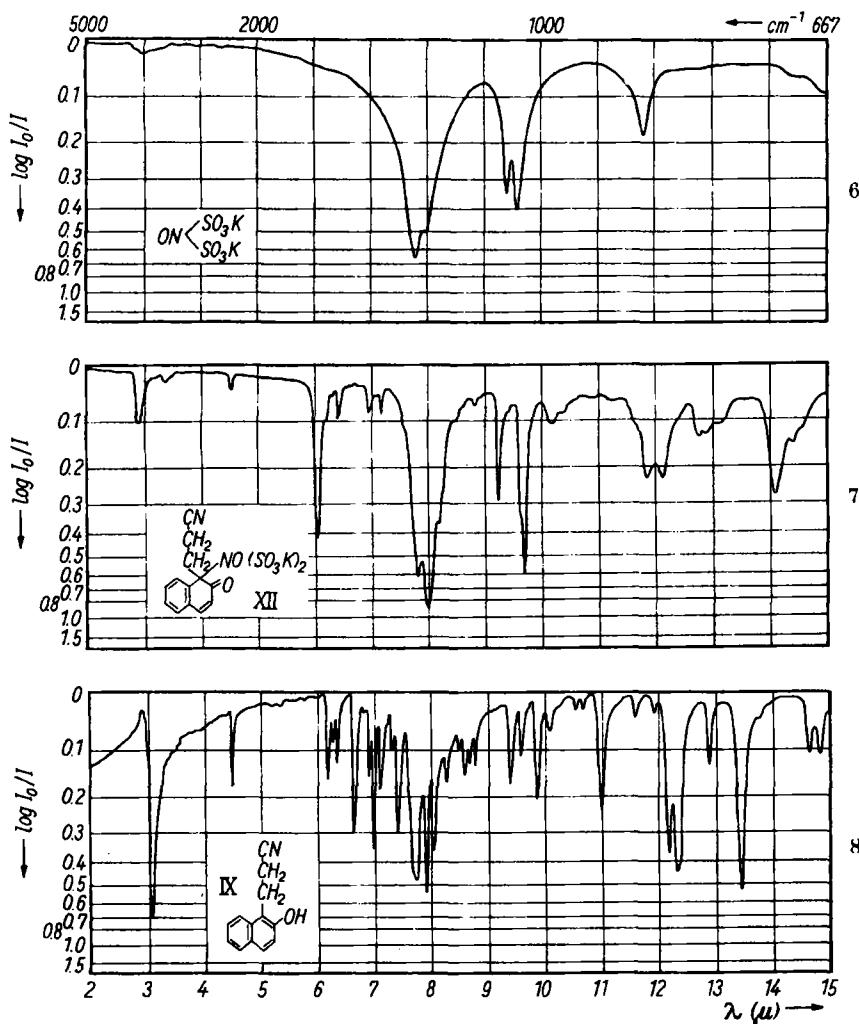


XI: R = CH<sub>3</sub>  
XII: R = CH<sub>2</sub> · CH<sub>2</sub> · CN

Daß XI und XII eine Carbonylfunktion und den Nitrosodisulfonat-Rest enthalten, wird durch das Infrarotspektrum bestätigt (Abbild. 6 und 7). Dieses läßt jedoch keine Entscheidung darüber zu, ob das Fremysche Radikal über den Sauerstoff oder Stickstoff mit der organischen Komponente verknüpft ist. Aus theoretischen Gründen und in Analogie zu den bereits bekannten Chinitrolen dürfte der Stickstoff am Kohlenstoff haften.

Ein Vergleich von Abbild. 7 und 8 lehrt, daß der  $\gamma$ -Schwingungsbereich von Substitutionsprodukt und Ausgangs-Naphthol nicht übereinstimmen, obwohl die Zahl der Ringwasserstoffe dieselbe ist.

Die UV-Spektren der Chinitrole XI und XII (Abbild. 9) sind einander ausgesprochen ähnlich, unterscheiden sich aber wesentlich von den Spektren der Ausgangs-Naphthole und dem Spektrum des Kalium-nitrosodisulfonats (Abbild. 10).



Abbild. 6-8. Infrarotspektren (in Kaliumbromid) des Kalium-nitrosodisulfonats, des chinitrolartigen Substitutionsproduktes aus 1-[ $\beta$ -Cyan-äethyl]-naphthol-(2) (XII) und des 1-[ $\beta$ -Cyan-äethyl]-naphthols-(2) (IX)

Das Maximum bei 230 m $\mu$  (Abbild. 9) dürfte dem Benzolring zuzuordnen sein. Es behält seine Lage nach der Substitution durch das Fremysche Radikal bei<sup>9</sup>), zeigt jedoch einen deutlichen Intensitätsabfall ( $\log \epsilon 4.9 \rightarrow 4.2$ ). Die für das Naphthalingerüst charakteristische Feinstrukturbande bei 280–290 m $\mu$  verschwindet im Substitutionsprodukt als Folge des Überganges vom vollaromatischen in ein teilchinoides System. Das Maximum der Naphthole VIII und IX bei 335 m $\mu$  wird durch eine starke Bande bei 325–330 m $\mu$  (XI bzw. XII) abgelöst, an der die Carbonylgruppe als Chromophor beteiligt ist.

<sup>9)</sup> Die Verschiebung von 230 nach 240 m $\mu$  könnte durch die Verwendung von Wasser an Stelle von Methanol als Lösungsmittel bedingt sein.

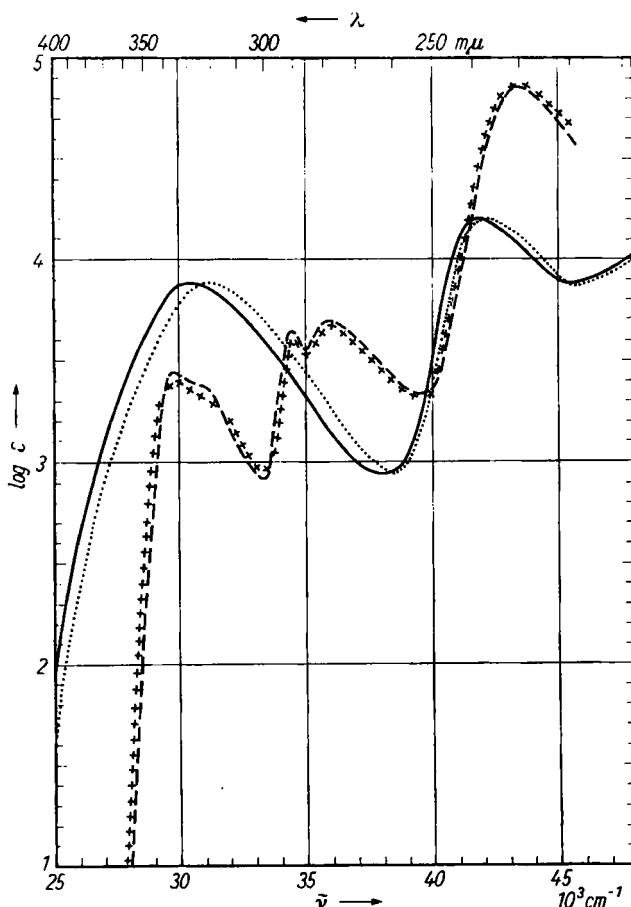
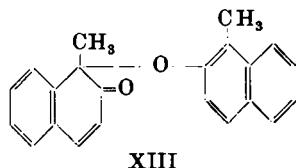


Abbildung. 9. Absorptionspektren von chinitrolartigem Substitutionsprodukt aus 1-[ $\beta$ -Cyan-äethyl]-naphthal-(2) (XII) —, chinitrolartigem Substitutionsprodukt aus 1-Methyl-naphthal-(2) (XI) ...., 1-[ $\beta$ -Cyan-äethyl]-naphthal-(2) ---, 1-Methyl-naphthal-(2) +++. Die erste und zweite Substanz waren in Wasser gelöst, die dritte und vierte in Methanol

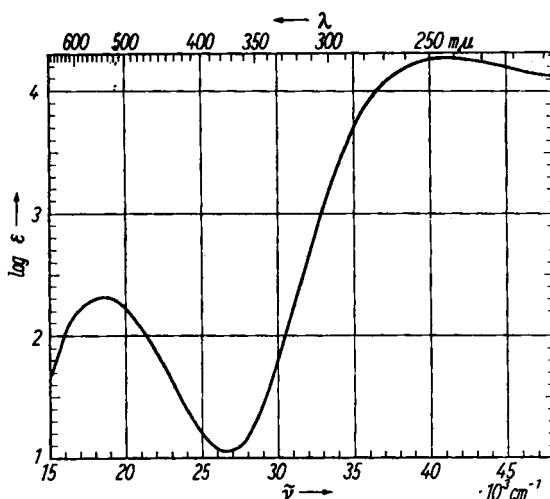
Die Verbindung XI interessiert im Zusammenhang mit Pummerer's<sup>10)</sup> Dehydromethylnaphthal XIII, das durch Dimerisation radikalischer Zwischenprodukte entsteht<sup>11).</sup>



Dessen Carbonylfunktion wurde durch die Bildung eines Dinitrophenylhydrazons nachgewiesen<sup>10).</sup> Derselbe Nachweis gelingt auch an unseren Chinitrolen. Dabei wird gleichzeitig der Nitrosodisulfonat-Rest abgespalten und

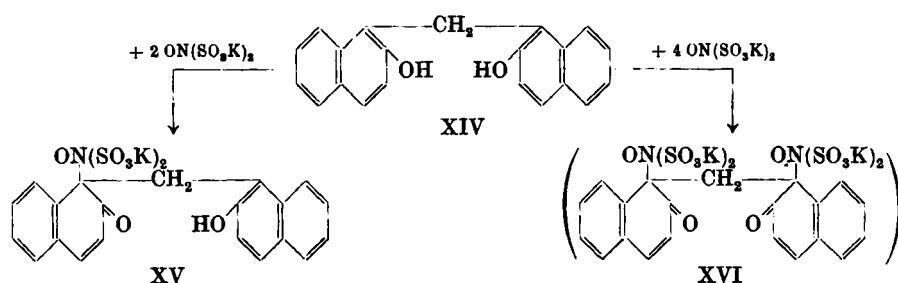
<sup>10)</sup> R. Pummerer u. I. Veit, Chem. Ber. 86, 412 [1953]; R. Pummerer u. E. Cherbiliez, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2957 [1914]; 52, 1392 [1919].

<sup>11)</sup> Derartige Radikale werden auch in unserem Fall gebildet, jedoch werden sie vom Kalium-nitrosodisulfonat wieder abgefangen.

Abbild. 10. Absorptionsspektrum von Kalium-nitrosodisulfonat in  $m/4 \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 

durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, so daß man Nitrophenylhydrazone von Chinolen erhält.

Im Falle des Methylen-di- $\beta$ -naphthols (XIV), das sowohl mit 2 als auch 4 Moll. Oxydationsmittel reagiert, konnte nur das Mono-Substitutionsprodukt XV isoliert werden. Daß mit 4 Moll. Nitrosodisulfonat dennoch auch das Disubstitutionsprodukt XVI gebildet wird, ließ sich dadurch zeigen, daß mit Mono- und Dinitrophenylhydrazin in saurer Lösung die Bishydrazone des XVI entsprechenden Dichinols erhalten werden.



Die gewohnte Analogie zwischen Fremyschem Salz und Persäuren tritt in der vorliegenden Untersuchung darin zu Tage, daß das der Verbindung X bzw. XI entsprechende Chinol mit Hilfe von Peressigsäure aus 1-Methyl-naphthol-(2) entsteht<sup>12)</sup>.

#### Hydrolytische Spaltung der Chinitrole aus $\beta$ -Naphtholen

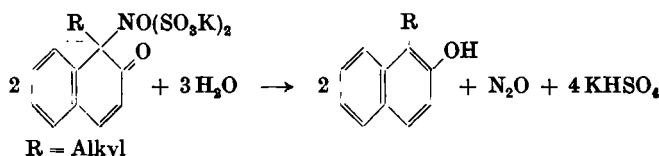
Bei der Einwirkung von verd. Mineralsäuren werden die Substitutionsprodukte des 1-Methyl- und 1-[ $\beta$ -Cyan-äthyl]-naphthols-(2) hydrolytisch ge-

<sup>12)</sup> R. B. Woodward u. W. E. Doering, J. Amer. chem. Soc. 67, 863 [1945], dort Fußnote 29.

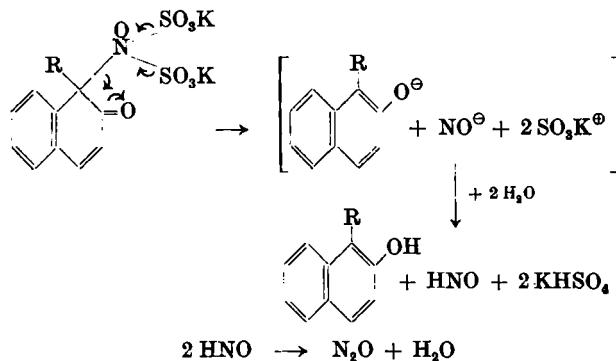
spalten. Es galt, die neben dem Ausgangs-Naphthol gebildeten anorganischen Reaktionsprodukte zu identifizieren, um so Auskunft über den Verbleib des bei der Spaltung freigesetzten Oxydationsäquivalents zu gewinnen.

Qualitative Versuche zeigten, daß kein Nitrit, Nitrat, Hydroxylamin oder Amidosulfonat entstehen, und daß der Schwefel nur als Hydrogensulfat, nicht aber als Sulfit vorliegt. Auch wird kein Wasserstoffperoxyd gebildet. Der Stickstoff wurde nicht elementar – dies war bereits wegen der alleinigen Bildung von Hydrogensulfat unwahrscheinlich –, sondern bemerkenswerterweise als Distickstoffmonoxid herausgespalten, wie quantitativ durch Verbrennung mit Wasserstoff in der Explosionspipette bestimmt<sup>13)</sup>.

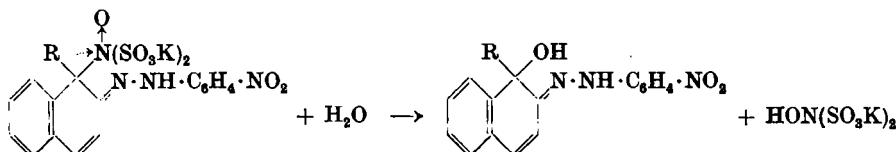
Da 4 Moll. Kaliumhydrogensulfat pro Mol. N<sub>2</sub>O gebildet werden, lautet die Hydrolysegleichung:



Die Reaktion wird durch Addition eines Protons an den Carbonylsauerstoff eingeleitet, wodurch die einzelnen Bindungen folgendermaßen polarisiert werden:



Blockiert man die Carbonylfunktion durch Einwirkung von Nitrophenylhydrazin, so lagert sich in saurer Lösung ein Proton an die NO-Gruppierung an, und die C–N-Bindung wird unter Bildung von Chinol und Hydroxylamino-disulfonat gespalten:



<sup>13)</sup> Nach der Gleichung: N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> → N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Der Betrag der Volumenkontraktion stimmt mit dem Betrag des N<sub>2</sub>O-Volumens überein.

Die quantitative Bestimmung wurde am Produkt aus 1-[β-Cyan-äthyl]-naphthol-(2) (XII) vorgenommen, weil dieses verhältnismäßig stabil und lagerfähig ist.

Das primär entstandene Nitroxyl-Ion (Nitrosyl-Anion) könnte sich auch zu Untersalpetriger Säure dimerisieren, ehe es in Form von Distickstoffmonoxid entweicht. Seine Lebensdauer ist im vorliegenden Fall offenbar gering. Wir konnten es weder mit Kalium-nickel(II)-cyanid,  $K_2[Ni(CN)_4]$ <sup>14)</sup>, noch analog der Reaktion von Angelii-Rimini nachweisen.

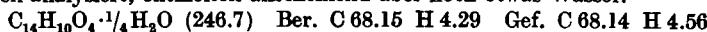
Da bei der Hydrolyse der Chinitrole XI und XII wieder die Ausgangs-Naphthole zurückgebildet werden, läuft der gesamte Vorgang der Substitution und Wiederabspaltung darauf hinaus, daß sich je 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat disproportionieren. Da man dem Stickstoff im Fremyschen Radikal die Oxydationsstufe Null zuschreiben kann<sup>15)</sup>, wird der Stickstoff durch die vorübergehende Substitution am aromatischen Kern formal zu NH (dem Hydroxylamin-disulfonat entsprechend) und NOH disproportioniert.

Hrn. Professor Sir Robert Robinson danken wir für die Überlassung von Ausgangsstoffen, Hrn. Dr. F. B. Strauss, Oxford, und Hrn. Dr. W. Otting, Heidelberg, für die Aufnahme der Infrarotspektren.

#### Beschreibung der Versuche\*)

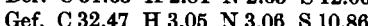
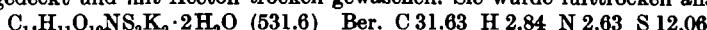
**3'-Keto-4-hydroxy-6-methoxy-1,2-cyclopenteno-naphthalin (II) und Kalium-nitrosodisulfonat:** 3'-Keto-4-acetoxy-6-methoxy-1,2-cyclopenteno-naphthalin<sup>2)</sup> vom Schmp. 191° (Lit.: 194°) wurde mit methanol. Natriumhydroxyd zu II verseift. Von diesem wurden 456 mg (2 mMol) in 190 ccm Aceton mit der Lösung von 1.7 g Kalium-nitrosodisulfonat in 170 ccm Wasser + 2 ccm *n* Natriumacetat versetzt. Das Oxydationsmittel wurde schnell verbraucht. Nach etwa 10 Min. begann sich die gelb-rotbraune Lösung zu trüben. Man gab weitere 0.5 g Fremysches Salz in 25 ccm Wasser hinzu. Nach insgesamt 20 Min. wurde die jetzt tiefrote Lösung klar filtriert, 2 Stdn. im Eisschrank belassen und anschließend i. Vak. vom größten Teil des Acetons befreit. Mit viel Chloroform erhielt man einen orangefarbenen Auszug. Die wäßrige, annähernd neutrale Schicht war danach noch tiefrot. Sie wurde mit Schweflige Säure hellgelb, ohne daß die Gelbfärbung in Chloroform ging. Jener rötliche Chloroformauszug hinterließ nach Waschen mit Wasser und Eindampfen rote Nadeln und Prismen (~ 30 mg), die zwischen 165 und 170° ziemlich plötzlich grau und dunkel wurden und oberhalb von 225° allmählich unter Zersetzung schmolzen (Erhitzen bis 260°). Die rote Lösung der Kristalle in Methanol oder Aceton wurde durch Schweflige Säure entfärbt.

Aus viel warmem Aceton unter Einengen umkristallisiert, erscheint das substituierte Naphtho-ortho-chinon VII in braunroten Prismen. Sie wurden ohne weitere Reinigung lufttrocken analysiert, enthielten anscheinend aber noch etwas Wasser.



Das UV-Spektrum (in Methanol) zeigte Maxima bei 225 (4.06), 285 (4.43), 377 (3.54), 420 (3.55) und 560 (2.89) m $\mu$ .

In einem anderen Ansatz wurden 0.23 g (1 mMol) Keto-naphthol II in 40 ccm Dioxan bei 25° mit der filtrierten Lösung von 1.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 50 ccm Wasser + wenig Phosphatpuffer versetzt. Die klare Mischung schied bald beige-farbene bis ockergelbe Prismen (0.4 g) ab. Die kaliumhaltige Substanz (IV) wurde mit Wasser gedeckt und mit Aceton trocken gewaschen. Sie wurde lufttrocken analysiert.



<sup>14)</sup> W. Hieber, R. Nast u. E. Proeschel, Z. anorg. Chem. 256, 159 [1948].

<sup>15)</sup> Nach dem Schema:  $ON(SO_3K)_2 + H_2O \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + 2KHSO_4$ . Die Zersetzung des Fremyschen Salzes in neutraler Lösung durch Barium- oder Blei-Ionen, wobei sich die schwer löslichen Sulfate abscheiden, verläuft möglicherweise nach dieser Gleichung.

\*) Die im Schwefelsäure-Kolben genommenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Das Infrarotspektrum zeigt dieselben charakteristischen Banden bei etwa  $8\mu$  und  $11.8\mu$  wie das Fremysche Salz selbst.

Beim Versuch, das in organischen Mitteln kaum lösliche, salzartige Produkt umzukristallisieren (etwa durch Lösen in 250 Tln. Wasser von  $20^\circ$ , Zusatz des gleichen Vol. einer lauwarm gesättigten Kaliumchloridlösung und Abkühlen), wurde keine reinere Substanz erhalten. Auch beim Lösen in Wasser und Einengen i. Vak. trat teilweise Zersetzung ein.

Charakteristisch für den Stoff ist die Purpurrotfärbung mit  $6-12\text{ n HCl}$ , die das Ausgangs-Naphthol II nicht zeigt. Ein 3 Jahre altes Präparat zeigte noch diese Färbung, obwohl abgeschwächt. Beim Kochen der salzauren Lösung verschwindet die Rotfärbung, und es tritt ein gelber Niederschlag auf. Auch beim Zusatz von etwas konz. Schwefliger Säure zur salzauren Lösung verblaßt die Rotfärbung. Die feste Substanz wurde beim Aufbewahren an der Luft allmählich rötlich und reagierte dann sauer.

Bei dem Versuch, die Verbindung  $C_{14}H_{11}O_{10}NS_2K_2$  zu oximieren, wurden in einem Fall wenig gelbe, sublimierbare Nadeln isoliert, die kein Ausgangs-Naphthol zu sein schienen.

Verbindung  $C_{17}H_{11}O_9NS_2K_2$  (V): 270–280 mg 3'-Keto-4-hydroxy-1,2-cyclopenteno-phenanthren (III), die aus der bei  $207^\circ$  schmelzenden O-Acetylverbindung<sup>3)</sup> durch alkalische Verseifung gewonnen waren, wurden in 140 ccm warmem Aceton + 10 ccm Dioxan gelöst und mit der Lösung von 1.4 g Kalium-nitrosodisulfonat in 110 ccm Wasser versetzt (Farbumschlag). Nach 20 Min. wurden weitere 0.7 g Oxydationsmittel in 35 ccm Wasser zugefügt. Nach 1–2 Std. wurde der inzwischen entstandene, ockergelbe Bodenkörper (Nadeln und Prismen) abgesaugt, mit Wasser und Aceton gewaschen und unmittelbar analysiert. Die Farbe der roten Mutterlauge schlug beim Zusatz von Schwefliger Säure augenblicklich nach Gelb um. Mit Chloroform ließ sich nur sehr wenig extrahieren.

Die Analysen verschiedener Präparate ergaben zu hohe Kohlenstoffwerte im Verhältnis zum Stickstoff- und Schwefelgehalt. Möglicherweise wurde 1 Mol. Aceton addiert, oder es war noch unumgesetztes Ausgangs-Phenanthrol vorhanden.

$C_{17}H_{11}O_9NS_2K_2 \cdot 1\text{ Aceton}$  (573.6) Ber. C 41.87 H 2.99 N 2.44 S 11.17  
Gef. C 43.00, 43.58 H 3.11, 2.69 N 2.35, 2.87 S 10.76

Das Infrarotspektrum der bei  $100^\circ/15$  Torr getrockneten Substanz (Abbild.4) zeigt keine auf einen Acetongehalt hindeutende Carbonylfrequenz, beweist jedoch mit seinen Banden bei etwa  $8$  und  $11.8\mu$ , daß der Nitrosodisulfonat-Rest aufgenommen wurde.

Mit  $6-12\text{ n HCl}$  gibt die Substanz eine intensive Gelb- bis Orange-, jedoch keine Rotfärbung.

Wird verdünnter als im obigen Ansatz oxydiert, so fällt kein Substitutionsprodukt aus. Es entsteht eine tiefrote Lösung, die über Nacht wenig braunrote Kristalle des o-Chinons abscheidet. Schweflige Säure entfärbt.

Das O-Acetyl derivat von III reagiert mit dem Fremyschen Radikal nicht oder nur sehr langsam.

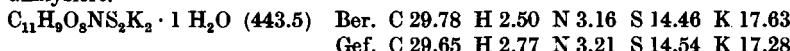
Verbindung  $C_{11}H_9O_8NS_2K_2$  (XI) · 1  $H_2O$  aus VIII

a) 1-Methyl-naphthol-(2) (VIII): Nach der Vorschrift von K. Fries und E. Hübner<sup>10)</sup> wurden 45 g Bis-[2-hydroxy-naphthyl-(1)]-methan (XIV) in 100 Tln. 10-proz. Natronlauge mit 45 g Zinkstaub 8 Std. unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen auf  $20^\circ$  mit 13 ccm einer 40-proz. Formaldehydlösung versetzt und 4 Std. bei  $20^\circ$  belassen. Diese Operation (Zusatz von Zinkstaub, 8stdg. Erhitzen, Abkühlen auf  $20^\circ$ , Zusatz von Formaldehydlösung, mindestens 4 Std. – meist über Nacht – Stehenlassen) wurde noch dreimal wiederholt, wobei die Zusätze an Zinkstaub (20, 10 bzw. 5 g) und Formaldehyd (8,5 bzw. 3 ccm) laufend vermindert wurden. Abschließend wurden nochmals 8 ccm Formaldehyd-Lösung zugefügt, anderntags vom Zinkstaub abfiltriert und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein Gemisch von Methylnaphthol und Methylen-di-β-naphthol abschied. Dieses wurde abgesaugt und wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen. Das gelöste Methylnaphthol kristallisierte in der Kälte in farblosen Nadeln vom Schmp.  $110-112^\circ$ , die bei  $50^\circ/1$  Torr getrocknet wurden.

$C_{11}H_{10}O$  (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37 Gef. C 83.76 H 6.86

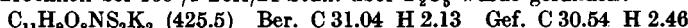
<sup>10)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 435 [1906].

b) Verbindung  $C_{11}H_9O_8NS_2K_2$  (XI) · 1  $H_2O$ : Filtrierte Lösungen von 316 mg VIII (2 mMol) in 50 ccm Methanol, 1.2 g Kalium-nitrosodisulfonat (4 mMol) in 60 ccm Wasser + 40 ccm  $m/e$   $KH_2PO_4$  wurden unter Umschütteln vereinigt. Eine zunächst entstandene Trübung blieb beim Zusatz von 25 ccm Methanol bestehen. Mit 12 ccm Wasser wurde eine klare Lösung erhalten, deren Violettfärbung innerhalb von 5 Min. merklich zurückging. Nach 70 Min. Stehenlassen ( $0^\circ$ ) wurde der inzwischen ausgefallene farblose, kristalline Niederschlag abgesaugt, mit 50-proz. Methanol und anschließend mit reinem Methanol gewaschen. Die Substanz wurde lufttrocken sowie nach Abdunsten bei 20–100 Torr analysiert.



Verlust nach Trocknen bei  $100^\circ/1$  Torr/24 Stdn. 4.49%; ber. für 1  $H_2O$  4.06%.

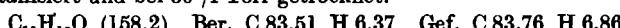
Nach Trocknen bei  $100^\circ/1$  Torr/24 Stdn. über  $P_2O_5$  wurde gefunden:



Die Verbindung XI besitzt keinen definierten Schmelzpunkt. Beim Erhitzen in evakuierten Schmp.-Röhrchen verfärbt sie sich gegen  $150$ – $175^\circ$ , erreicht zwischen  $180^\circ$  und  $190^\circ$  und schmilzt bei etwa  $200^\circ$  (Zers.). Die Substanz ist löslich in Wasser und unlöslich in den meisten organ. Lösungsmitteln. Die in mehreren Versuchen ermittelte optimale Ausbeute beträgt 80% der Theorie.

Verhalten der Verbindung  $C_{11}H_9O_8NS_2K_2 \cdot H_2O$ : a) Aus einer angeäuerten Kaliumjodid-Lösung wird Jod ausgeschieden.

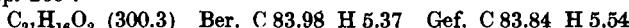
b) Reaktion mit Dithionit: 260 mg Substitutionsprodukt (0.6 mMol) wurden in 25 ccm Wasser gelöst. Auf die Zugabe von 210 mg Natriumdithionit (1 mMol) in 5 ccm Wasser trübe sich die Lösung sofort. Nach 60 Min. Stehenlassen in Eiswasser wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vak.-Exsiccator 15 Stdn. über Natriumhydroxyd getrocknet. Die farblosen Nadeln schmolzen bei  $110$ – $111^\circ$ ; Ausb. 80 mg (87% d. Th.). Das gebildete Methylnaphthal wurde aus Petroläther umkristallisiert und bei  $50^\circ/1$  Torr getrocknet.



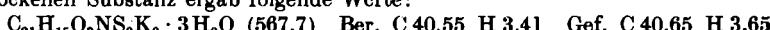
c) Hydrolyse: 520 mg Substitutionsprodukt (8 Tage alt) wurden in 50 ccm kaltem Wasser gelöst, filtriert und 3 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt; Trübung, nach weiteren 7 Min. Öltropfen, in Eis erstarrend. Das Produkt wurde abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Filtrat war schwach gelb und kongosauer. Von der festen Substanz wurden 60 mg isoliert. Diese lösten sich in 1 ccm Methanol. Die methanolische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und über Aluminiumoxyd filtriert. Die so gereinigte Lösung hinterließ beim Abdampfen farblose Kristalle von 1-Methyl-naphthal-(2), die bei  $109$ – $111^\circ$  schmolzen.

Einige mg Substitutionsprodukt (1 Woche alt) wurden auf Indikatorpapier mit 1 Tropfen Wasser angefeuchtet: Sofort kongosauere Reaktion.

Verbindung  $C_{21}H_{15}O_9NS_2K_2$  (XV) · 3  $H_2O$  aus XIV: Verb. XIV wurde nach Fries und Hübner<sup>10</sup>) aus  $\beta$ -Naphthol und Formaldehyd dargestellt und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp.  $200^\circ$ .



Die Lösung von 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat (8 mMol) in 120 ccm Wasser + 40 ccm  $m/e$   $KH_2PO_4$  wurde unter Umschwenken zu der in Eis gekühlten Lösung von 1.2 g XIV (4 mMol) in 120 ccm Aceton hinzugefügt, ein geringfügiger Niederschlag durch 80 ccm Wasser und 30 ccm Aceton gelöst. Anschließend wurde filtriert und in Eis gestellt. Nach etwa 20 Min. war die violette Farbe des Nitrosodisulfonats verschwunden. Nach 90 Min. wurde abgesaugt und wiederholt mit einem kalten Wasser-Aceton-Gemisch (3:2) gewaschen. Man erhielt 300 mg fast farblose (gelbstichige) Nadeln und kristalline Schollen. Das Filtrat lieferte, weitere 45 Min. bei  $0^\circ$  aufbewahrt, weitere 1.2 g Substitutionsprodukt, die Mutterlauge noch 400 mg. Gesamtausb. 1.9 g (84% d. Th.). Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:



Ein bei etwa 50 Torr über Nacht abgedunstetes Präparat wurde vollständig analysiert:  
 $C_{21}H_{15}O_9NS_2K_2 \cdot 3H_2O$  (567.7) Ber. C 40.55 H 3.41 N 2.25 S 10.32 K 12.58  
 Gef. C 40.42 H 3.53 N 2.43 S 10.60 K 12.71

Der Verlust nach 24 stdg. Trocknen bei 70°/1 Torr über  $P_2O_5$  betrug 9.31%; ber. für  $3H_2O$  8.70%.

Mit Dithionit entstand das Ausgangs-Naphthol: 300 mg der Verbindung  $C_{21}H_{15}O_9NS_2K_2 \cdot 3H_2O$  (0.53 mMol) wurden in 200 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit 210 mg  $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$  (1 mMol), gelöst in 5 ccm Wasser, versetzt und kurz aufgekocht (Trübung). Beim Erkalten kristallisierten farblose Nadeln, die bei 0° abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurden: 150 mg (94% d. Th.) vom Schmp. 204–205°. Misch-Schmp. mit Methylen-di-β-naphthol (XIV) ebenso.

#### 2.4-Dinitro- und *p*-Nitro-phenylhydrazone des XVI entspr. Dichinols

a) 2.4-Dinitro-phenylhydrazone: 300 mg XIV (1 mMol) wurden in 60 ccm Methanol gelöst und unter Umschütteln in die Lösung von 1.2 g Kalium-nitrosodisulfonat (4 mMol) in 60 ccm Wasser + 20 ccm  $m_1/KH_2PO_4$  eingegossen. Nachträglich wurden noch 35 ccm Wasser, 25 ccm Methanol sowie 25 ccm Wasser zugesetzt, um einen homogenen Ansatz zu erhalten. Nach 60 Min. (0°) wurden 800 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (4 mMol), gelöst in 200 ccm 2*n* HCl, eingetragen. Nach weiteren 60 Min. (20°) wurde der entstandene, leuchtend rote, mikrokristalline Niederschlag abgesaugt, mit 2*n* HCl und Wasser gewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet. Ausb. 620 mg (90% d. Th.). Das Rohprodukt sinterte ab 160° unter leichter Verfärbung und schmolz bei 220–230° (Zers.). Es ist kaum löslich in Petroläther (Sdp. 40° und 60–70°), wenig löslich in Ligroin, löslich in Aceton, Eisessig und Xylool, in der Wärme gut löslich in Toluol. Zum Umkristallisieren wurden 320 mg in 100 ccm siedendem Toluol gelöst. In der Kälte kristallisierten 100 mg dunkelbraunrote Spieße und Quader von metallischem Oberflächenglanz; Schmp. 281 bis 283° (Zers.).

Zur Analyse wurde das Hydrazon nochmals aus Toluol umgelöst und bei 80°/1 Torr getrocknet.

$C_{33}H_{24}O_{10}N_8$  (692.6) Ber. C 57.23 H 3.49 N 16.17 Gef. C 56.91 H 3.19 N 16.65

b) *p*-Nitro-phenylhydrazone: 600 mg XIV (2 mMol) wurden in 150 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 2.4 g Kalium-nitrosodisulfonat (8 mMol) in 150 ccm Wasser + 40 ccm  $m_1/KH_2PO_4$  vereinigt. Um eine homogene Mischung zu erhalten, wurden noch 50 ccm Methanol + 50 ccm Wasser zugefügt. Nach 60 Min. wurde die filtrierte Lösung von 1.27 g *p*-Nitro-phenylhydrazin (8 mMol) in 100 ccm 2*n* HCl zugesetzt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach etwa 1 Stde. begann ein dunkelroter Stoff zu kristallisieren, der nach 15 Stdn. abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vak.-Exsiccator getrocknet wurde. Ausb. 900 mg (75% d. Th.); Schmp. 205° (Zers.) nach Erweichen ab 195°.

Das Hydrazon war kaum löslich in Petroläther, mäßig löslich in Äther, Methanol, Alkohol, gut löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Toluol. Schmp. 234–236° (aus Alkohol). Zur Analyse wurde bei 80°/1 Torr 24 Stdn. getrocknet.

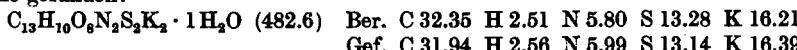
$C_{33}H_{26}O_6N_6$  (602.6) Ber. C 65.76 H 4.34 N 13.95 Gef. C 65.69 H 4.00 N 14.02

#### Verbindung $C_{13}H_{10}O_8S_2K_2$ (XII) · 1*H<sub>2</sub>O* aus IX

1-[ $\beta$ -Cyan-äthyl]-naphthol-(2) (IX): 29 g  $\beta$ -Naphthol (0.2 Mol), 55 ccm Benzol, 9 g Natriumhydroxyd und 12 g Acrylnitril (0.22 Mol) wurden 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man fügte 100 ccm Wasser zu, trennte die fast farblose Benzolschicht von der dunklen, wäßrig-alkalischen ab und fällte aus letzterer durch verd. Essigsäure ein schmutzig graues Produkt aus, das mit 80 ccm heißem Äthanol (Carbo-raffin) aufgenommen wurde. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisierten 14 g (36% d. Th.) farblose Nadeln, die bei 141–142° schmolzen (Lit.-Angabe: 142°).

Verbindung  $C_{13}H_{10}O_8S_2K_2$  (XII) · 1*H<sub>2</sub>O*: 790 mg IX (4 mMol) wurden in 120 ccm Methanol gelöst und nach Abkühlen auf 0° unter Umschwenken in die Lösung von 2.4 g

Kalium-nitrosodisulfonat (8 mMol) in 120 ccm Wasser + 80 ccm  $m/6$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  eingegossen, sofort filtriert und in Eis gestellt. Die violette Farbe des Fremyschen Radikals verblaßte im Laufe von 10 Min.; gleichzeitig entstand ein krist. Niederschlag, der nach 60 Min. ( $0^\circ$ ) abgesaugt und mit 50-proz. dann mit reinem Methanol gewaschen wurde: 1.62 g farblose, an den Ecken abgestumpfte Tetraeder (91.5% d. Th.). Beim schnellen Erhitzen im evak. Schmp.-Röhrchen wurde der Stoff gegen  $145^\circ$  gelb, um  $160$ – $170^\circ$  hellbraun bis rot und schmolz dunkel bei  $230$ – $235^\circ$  (Zers.). Nach Abdunsten bei mäßigem Vakuum wurde gefunden:



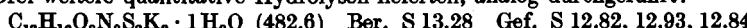
Der Verlust nach Trocknen bei  $100^\circ/1$  Torr betrug 2.55, 4.24, 4.31%; ber. für 1  $\text{H}_2\text{O}$  3.73%.

In anderen Ansätzen (Absaugen nach  $1\frac{1}{2}$  Stdn.) lag die Ausbeute an XII bei 98.5% der Theorie.

#### Hydrolyse der Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{K}_2$ (XII) · $1\text{H}_2\text{O}$ zu 1-[ $\beta$ -Cyan-äthyl]-naphthol-(2) (IX), Hydrogensulfat und Distickstoffmonoxyd

1. Sulfat-Bestimmung: Die klare Lösung von 364.8 mg XII ·  $1\text{H}_2\text{O}$  in 50 ccm kaltem Wasser + 10 ccm 2n HCl wurde 4 Min. auf dem Wasserbad erhitzt (zunehmende Trübung) und dann mit 90 ccm Wasser von  $90^\circ$  verdünnt. Beim tropfenweisen Zugeben von 25 ccm  $m/10$   $\text{BaCl}_2$  entstand sofort ein Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$ , der noch Cyan-äthynaphthol enthielt. Er wurde am nächsten Tag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Methanol vom Cyanäthynaphthol befreit. Man wusch mit Wasser ( $60^\circ$ ) und erhielt nach Veraschen des Filters 336.4 mg  $\text{BaSO}_4$  (ber. 352.7 mg). Auf den Schwefelgehalt des Ausgangsmaterials bezogen, entspricht dies 12.67% S.

Drei weitere quantitative Hydrolysen lieferten, analog durchgeführt:



2. Bestimmung von Distickstoffmonoxyd: a) Bestimmung des Gasvolumens: 446.6 mg XII ·  $1\text{H}_2\text{O}$  (0.925 mMol) und 550 mg  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.25 mMol) wurden in einem 250-cm³-Weithals-Erlenmeyerkolben in 100 ccm Wasser gelöst. Das Gefäß wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein Gaseinleitungsrohr, einen Tropftrichter und ein rechtwinklig gebogenes, nicht eintauchendes Glasrohr trug. Der Kolben wurde in Eiswasser gestellt und 30 Min. mit Kohlendioxyd durchspült. Dann wurde ein mit 50-proz. Kalilauge gefülltes Azotometer angeschlossen. Sobald nur noch Mikroblasen im Azotometer erkennbar waren, wurden mit Hilfe des Tropftrichters 15 ccm 2n HCl zugefügt und der Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Nach wenigen Minuten begann Bariumsulfat auszufallen. Das gleichzeitig entwickelte Distickstoffmonoxyd wurde im Azotometer aufgefangen, bis wieder nur Mikroblasen auftraten (nach 100 Min.): 9.65 ccm bei 761.3 Torr und  $20.4^\circ$ , bzw. nach Reduktion auf 760 Torr  $0^\circ$  9.00 ccm. Für die Einwaage von 446.6 mg Subst. berechnen sich 10.30 ccm. Der gefundene Wert entspricht dem halben Stickstoffgehalt des Ausgangsmaterials. Die qualitative Prüfung (glimmender Span) ergab, daß das entwickelte Gas die Verbrennung unterhält.

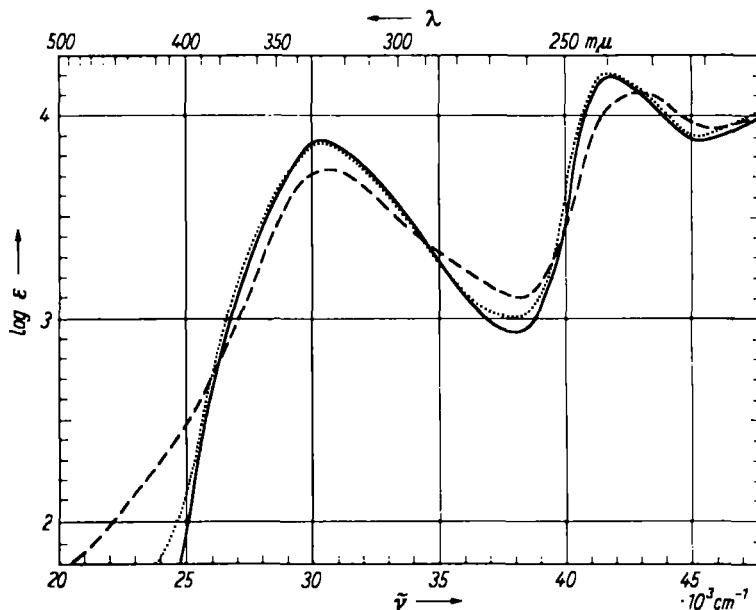
In einem zweiten Versuch wurden 402.6 mg Substitutionsprodukt (0.834 mMol) hydrolysiert. Um etwa vorhandenen Sauerstoff zu absorbieren, wurde das Azotometer mit alkalischer Pyrogallol-Lösung gefüllt (50 ccm 60-proz. Kalilauge + 50 ccm 28.5-proz. Pyrogallol-Lösung). Nach 30 Min. Kohlendioxydpülzung, Zugabe von Salzsäure usw. wurden im Laufe von 120 Min. 8.5 ccm Gas entwickelt (761 Torr/ $19^\circ$ ), entspr. 7.96 ccm bei 760 Torr/ $0^\circ$ , während 9.28 ccm Distickstoffmonoxyd berechnet sind.

In einem dritten Versuch mit 485.9 mg XII (1.007 mMol) wurden innerhalb von 2 Stdn. 11.65 ccm Distickstoffmonoxyd entwickelt (758 Torr/ $19^\circ$ ) oder nach Reduktion auf 760 Torr/ $0^\circ$  10.86 ccm. Die Einwaage von 485.9 mg verlangt 11.23 ccm.

b) Bestimmung durch Verbrennung von Wasserstoff: Die aus dem letzten Versuch herrührenden 11.65 ccm Distickstoffmonoxyd wurden, mit 22 ccm Elektrolyt-Wasserstoff gemischt, in einer Explosionspipette unter verminderter Druck (Senken des Quecksilbers im Niveau-Gefäß) elektrisch gezündet. Dabei verringerte sich das Volumen

von 33.65 ccm um 11.05 ccm auf 22.60; d. h. 11.05 ccm H<sub>2</sub> (758 Torr/19°) = 10.30 ccm H<sub>2</sub> (760 Torr/0°) wurden durch 10.86 ccm N<sub>2</sub>O (760 Torr/0°) verbrannt. Verbrauch an Wasserstoff: Ber. 10.86 ccm, gef. 10.30 ccm.

3. Spektroskopische Verfolgung der Hydrolyse von XII: 2½ Stdn. nach Herstellung der Verbindung XII wurden 60.2 mg in 100 ccm Wasser gelöst; diese Lösung wurde 1:10 und 1:100 verdünnt und spektroskopisch vermessen.



Abbild. 11. Zur spektroskopischen Verfolgung der Hydrolyse von XII

Das in Abbild. 11 wiedergegebene Absorptionspektrum zeigt zwei Maxima und zwei Minima:

| $\lambda_{\max}$ (mμ) | log ε | $\lambda_{\min}$ (mμ) | log ε |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 240                   | 4.20  | 220                   | 3.86  |
| 330                   | 3.86  | 260                   | 2.96  |

Nach 15 Stdn. (20°) wurde die Messung wiederholt (siehe Abbild. 11, punktierte Kurve):

| $\lambda_{\max}$ (mμ) | log ε | $\lambda_{\min}$ (mμ) | log ε |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 240                   | 4.22  | 220                   | 3.92  |
| 330                   | 3.85  | 260                   | 3.03  |

Im Laufe von 120 Stdn. fielen aus der Lösung der 60.2 mg XII in 100 ccm Wasser wenig farblose Kristalle aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde 1:10 und 1:100 verdünnt und spektroskopisch vermessen (vergl. Abbild. 11, gestrichelte Kurve):

| $\lambda_{\max}$ (mμ) | log ε | $\lambda_{\min}$ (mμ) | log ε |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| 230                   | 4.11  | 220                   | 3.97  |
| 330                   | 3.73  | 260                   | 3.12  |

Die angegebenen log- $\epsilon$ -Werte beziehen sich auf die ursprüngliche Einwaage von 60.2 mg. Aus den log-D-Werten der letzten und den log- $\epsilon$ -Werten der ersten Messung lässt sich die nach 120 Stdn. tatsächlich vorhandene Konzentration an der Verbindung XII · 1 H<sub>2</sub>O berechnen. Diese beträgt rund 80% der ursprünglichen Konzentration, d. h. nach 120 Stdn. sind bei 20° etwa 20% hydrolysiert. Es sollten etwa 4.48 mg 1-[ $\beta$ -Cyan-äthyl]-naphthol-(2) entstanden sein.

Der bei der Hydrolyse gebildete Niederschlag von IX wurde 12 Stdn. bei 20° im Vak.-Exsiccator getrocknet. Dann wurde er in Methanol gelöst und die filtrierte Lösung spektroskopisch ausgewertet. Sie enthielt 3.3 mg IX.

### 388. Friedhelm Korte und Horst Weitkamp: Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen, XIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Konstitution des Kondurangins

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. August 1956)

Durch alkalische Hydrolyse bildet sich aus Kondurangin Des-cinnamyl-kondurangin. Das im sauren Medium entstehende Des-cinnamyl-kondurangogenin wird rein dargestellt und die Summenformel C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> festgelegt. Bei der Acetylierung und Benzoylierung entsteht ein Dimerisationsprodukt. Die Substanz enthält 2 OH-Gruppen, 1-OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Sie lässt sich nicht hydrieren. Alle bisherigen Befunde stehen im Einklang mit der Formulierung als Dihydroxy-methoxy-dodekahydro-fluorenon.

Der kürzlich rein erhaltene Bitterstoff Kondurangin<sup>2, 3)</sup> aus *Marsdenia condurango* enthält als Glykosid je 1 Mol. D-Glucose, D-Cymarose<sup>4)</sup>, D-Thevetose und in wechselnden Mengen esterartig gebundene Zimtsäure, die sich mit 0.5 n NaOH in Methanol quantitativ abtrennen lässt. Der Grad der Hydrolyse ist durch Ausmessen der Extinktion bei 272 m $\mu$  in Methanol zu bestimmen. Das reinste Kondurangin enthält etwa 1/2 Mol. Zimtsäure. Dieser Wert konnte mehrfach bestätigt werden. Das Des-cinnamyl-kondurangin hat bei 272 m $\mu$  einen  $\alpha$ -Wert von 0.59 gegenüber Kondurangin von 10.9. Wenn bei fortlaufender Verseifung der  $\alpha$ -Wert wieder ansteigt, lässt sich papierchromatographisch nachweisen, daß auch die Zucker teilweise abgespalten werden. Sorgfältige Chromatographie, Umfällen usw. führen weder beim Kondurangin noch beim Des-cinnamyl-kondurangin zur Kristallisation. Der Zimtsäuregehalt der handelsüblichen Kondurangorinde beträgt aus Messungen der Extinktion bei 266 m $\mu$  in Äther 0.3 %. Unter Berücksichtigung des Kondurangingehaltes der Droge zeigt sich, daß nur etwa 50 % der Zimtsäure an den Bitterstoff gebunden sind. Ein weiterer Teil der Zimtsäure liegt als Cinnamyl- $\beta$ -amyrin<sup>4)</sup> vor.

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: F. Korte u. H.-G. Schicke, Chem. Ber. 89, 2404 [1956].

<sup>2)</sup> F. Korte, Chem. Ber. 88, 1527 [1955].

<sup>3)</sup> F. Korte u. I. Korte, Z. Naturforsch. 10 b, 223 [1955].

<sup>4)</sup> Der Schmp. des Cymaronsäure-phenylhydrazids<sup>5)</sup> ist 154°.

<sup>5)</sup> W. Kern u. W. Haselbeck, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 288, 102 [1950].