

1 g dieser Verbindung wurde mit 3.5 g Na₂SO₃ in 240 ccm Äthanol-Wasser 1:1 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, der Niederschlag von Na₄[Os(SO₃)₃]⁻·6H₂O abfiltriert und das Filtrat noch heiß mit einer wäßrigen Lösung von 9.5 g Ba(OH)₂·8H₂O versetzt. Weiter wurde wie bei der Isolierung von Kondurit-D verfahren. Die weitgehend eingegangene Lösung wurde mit Methanol und Äther gefällt: 0.177 g (65 % d. Th.) XII. Reinigung durch Lösen in Äthanol und vorsichtiges Zusetzen von Äther.

C₆H₁₂O₆ (180.2) Ber. C 40.00 H 6.71 O 53.29 Gef. C 40.19 H 7.02 O 52.7

Die Substanz war, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte, identisch mit einem authentischen Präparat von *Alloinosit*. Besonders charakteristisch sind die bei *cis*-Inosit fehlenden Banden bei 1307 sowie bei 987, 882, 839, 787 und 719 cm⁻¹.

Hexaacetat von XII: Aus XII mit Acetanhydrid und einem Tröpfchen konz. Schwefelsäure. Schmp. (aus Methanol) 141°. Eine Probe von S. J. ANGYAL schmolz bei 144° und gab ein identisches IR-Spektrum.

Hexabenzozat von XII: Aus XII mit Benzoylchlorid in Pyridin. Ausb. 77 % d. Th., Schmp. (aus Methanol) 196°.

C₄₈H₃₆O₁₂ (804.8) Ber. C 71.63 H 4.51 O 23.86 Gef. C 71.59 H 4.75 O 23.8

IR-Spektrum (in KBr): 1724 (10), 1603 (4), 1453 (6), 1319 (7), 1266 (10), 1179 (6), 1109 (9), 1094sh (9), 1070 (8), 1026 (7), 703 (9).

HANS-WERNER WANZLICK, MARIANNE LEHMANN-HORCHLER und
STEFFI MOHRMANN

DIE BLAUFÄRBUNG DES β-TETRALONS¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 9. August 1957)

Die Konstitution des bei alkalischer Autoxydation von β-Tetralon entstehenden Farbstoffes wird aufgeklärt.

β-Tetralon besitzt eine Reihe von Eigenschaften, „die das Formelbild nicht ohne weiteres voraussehen läßt“²⁾. Die erstaunliche Tatsache, daß seine 1,3-Dibenzalverbindung (II) noch nicht beschrieben war, veranlaßte uns, dem β-Tetralon eine Studie zu widmen. Da bereits erfolglose Versuche alkalischer Kondensation vorlagen³⁾, versuchten wir es mit sauren Kondensationsmitteln⁴⁾. Es zeigte sich, daß β-Tetralon dann durchaus normal reagiert. In guter Ausbeute ließ sich nicht nur

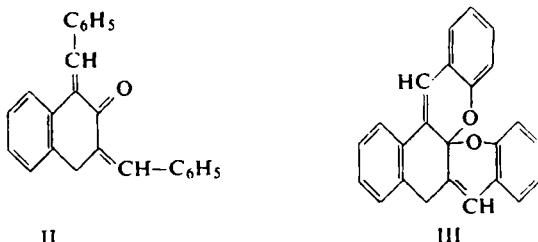
¹⁾ Vorläufige Mitteil.: H.-W. WANZLICK und M. LEHMANN-HORCHLER, Angew. Chem. 67, 517 [1955].

²⁾ F. STRAUS und A. ROHRBACHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 46 [1921].

³⁾ J. v. BRAUN, O. BRAUNSDORF und G. KIRSCHBAUM, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 3660 [1922].

⁴⁾ Vgl. etwa H.-W. WANZLICK, G. GOLLMER und H. MILZ, Chem. Ber. 88, 282 [1955].

II darstellen; auch andere aromatische Aldehyde reagierten entsprechend normal. Die Umsetzung mit Salicylaldehyd lieferte das „Spiroketal“ III; auch dieser Reaktionstyp ist bekannt⁵⁾.

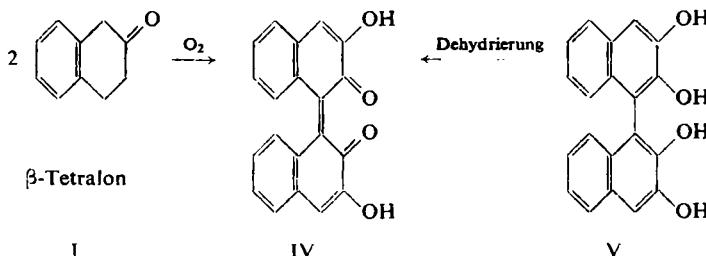


DIE BLAUFÄRBUNG

Wohl die merkwürdigste Eigenschaft des β -Tetralons ist eine Farberscheinung: verdünnte Lösungen des Ketons färben sich in Gegenwart von wenig Alkali unter Aufnahme von Luftsauerstoff tief indigoblau²⁾ („Tetralone blue test“⁶⁾). Man macht von dieser schönen, einfachen und charakteristischen Farbreaktion Gebrauch, um β -Tetralon (I) (bzw. geeignete Derivate) zu erkennen⁷⁾. Einige erfolglose Bemühungen, die Natur des autoxydativ sich bildenden Farbstoffes aufzuklären, sind beschrieben; die „unerquicklichen Eigenschaften“²⁾ der Reaktionsprodukte verhinderten bislang die Isolierung einer definierten Verbindung.

Die Isolierung des Farbstoffes gelang uns zunächst auch nicht. Während die Bemühungen — vornehmlich auf papierchromatographischer Grundlage — fortgesetzt wurden, wurde vergeblich versucht, durch Messung des aufgenommenen Sauerstoffes voranzukommen^{8a)}. Die Sauerstoffaufnahme durch β -Tetralon im Alkalischen, die zunächst die charakteristische tiefblaue Lösung liefert, kommt erst zum Stillstand, wenn der Farbstoff eine weitere oxydative Veränderung erlitten hat. Ohne merklichen Haltepunkt werden ca. 1.5 Moll. Sauerstoff aufgenommen, wobei der blaue Farnton unter Braunfärbung vollständig verschwindet.

Theoretische Überlegungen brachten u. a. den Gedanken, der Farbstoff könnte die Formel IV besitzen:



⁵⁾ Vgl. S. RUHEMANN und S. I. LEVY, J. chem. Soc. [London] **103**, 562 [1913].

⁶⁾ Org. Syntheses **32**, 100.

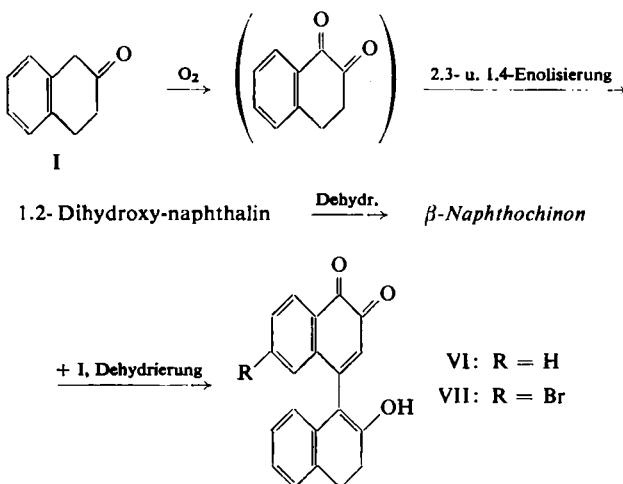
⁷⁾ Vgl. etwa C. A. GROB und W. JUNDT, Helv. chim. Acta **31**, 1694 [1948].

^{8a)} Vgl. F. STRAUS, O. BERNOULLY und P. MAUTNER, Liebigs Ann. Chem. **444**, 165 [1925].

Zur Synthese von IV lag es nahe, vom 2.3.2'.3'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1.1') (V) auszugehen; dessen Darstellung gelang glatt durch dimerisierende Dehydrierung von 2.3-Dihydroxy-naphthalin mittels Eisen(III)-Salz. Der zweite Schritt, die Dehydrierung zu IV, konnte unterbleiben, nachdem uns inzwischen die Isolierung des aus β -Tetralon entstehenden Farbstoffes geglückt war; seine Summenformel $C_{20}H_{14}O_3$ schloß die Struktur IV aus.

Die isolierte Verbindung bildet leuchtend rote Kristalle. Die namentlich in Lösung sehr veränderliche Substanz ließ sich bisher nicht ohne Zersetzung umkristallisieren⁸⁾. Der Farbstoff hat ausgeprägt saure Eigenschaften: schon verdünnte Natriumcarbonatlösung liefert blaues Salz.

Unter den vielen Möglichkeiten der Bildung einer Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$ aus β -Tetralon (I) erschien uns folgende am wahrscheinlichsten^{8a)}:



Es konnte gezeigt werden, daß diese Reaktionsfolge tatsächlich abläuft und dem Farbstoff die Struktur VI zukommt.

Der Beweis dafür, daß intermediär entstehendes β -Naphthochinon am Aufbau des Farbstoffes beteiligt ist, ließ sich leicht führen:

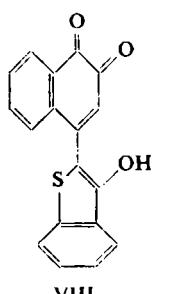
1. Setzte man den alkalischen Tetralonlösungen β -Naphthochinon hinzu, so stieg die Farbstoffausbeute sprunghaft an (vgl. den Versuchsteil)⁹⁾. 2. Zusatz eines „markierten“ β -Naphthochinons (6-Brom-Derivat) führte zu einem markierten Farbstoff VII; im R_F -Wert und in den Löslichkeiten etwas von VI unterschieden, bildet VII ebenfalls rote Kristalle und blaue Salze.

Das Zusammentreten von β -Naphthochinon und β -Tetralon ist gut verständlich: Michael-Addition der aktiven Methylenkomponente an die polarisierte Doppelbindung des Chinons, Umlagerung zum 1,2-Dihydroxy-naphthalin-Derivat und De-

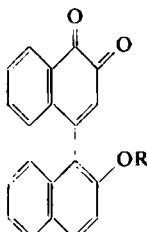
⁸⁾ Vgl. die analogen Erfahrungen beim β -Naphthochinon, L. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 53, 793 [1931].

⁹⁾ Dieser präparative Erfolg ermöglichte erst die Weiterführung der Arbeit.

hydrierung zum Farbstoff VI. Als Beispiel sei die Reaktion von β -Naphthochinon mit 3-Hydroxy-thionaphthen (Thioindoxyl) erwähnt¹⁰⁾, die – ebenfalls in alkalischer Lösung und unter Aufnahme von Luftsauerstoff stattfindend – zu VIII führt.



(bzw. tautomere Formen)



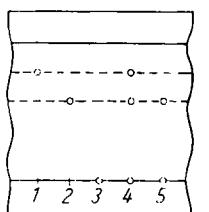
IX: R = H
X: R = CH₃

VIII bildet wie das Autoxydationsprodukt des β -Tetralons blaue Salze.

Der endgültige Strukturbeweis für VI gestaltete sich einfach. I. D. RAACKE-FELS und Mitarbb.¹¹⁾ haben bei der Oxydation von β -Naphthol mit Wasserstoffperoxyd eine Substanz erhalten, bei der es sich, wie von R. BADER¹²⁾ geklärt wurde, um IX handelt¹³⁾. Der Methyläther X ist ebenfalls bekannt. Er kann durch Methylierung von IX und, wie H. FERNHOLZ und G. PIAZOLO¹⁴⁾ gezeigt haben, auch durch Oxydation von Nerolin mit Perameisensäure erhalten werden.

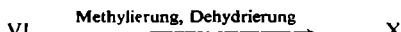
Der Strukturbeweis für VI bestand in der Verwirklichung der Reaktion VI → IX.

Diese Dehydrierung gelang mit Hilfe von Chinonen¹⁵⁾. Die Umsetzung ließ sich leicht papierchromatographisch verfolgen, wobei uns charakteristische Farbreaktionen zusätzlich Hilfe leisteten. Die untenstehende Abbildung zeigt ein typisches Paprogramm. Die VI-Flecke färben sich über Ammoniak blau; IX zeigt dabei keinen Farbumschlag. VI und IX geben mit Dinitrophenylhydrazin intensiv rote Verbindungen, die sich aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bilden: IX reagiert fast momentan, VI dagegen erst nach etwa zwei Minuten.



Papierchromatogramm zur Dehydrierung
VI → IX. (1) VI, (2) IX, (3) jeweils ver-
wendetes Chinon, (4) Dehydrierungsansatz
mit Benzochinon bzw. Chloranil, (5) desgl.
mit Dicyandichlorchinon

Die Umwandlung des Farbstoffes in den Methyläther X gelang ebenfalls:



¹⁰⁾ P. FRIEDLÄNDER, Liebigs Ann. Chem. **443**, 213 [1925].

¹¹⁾ J. org. Chemistry **15**, 627 [1950]. ¹²⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 3731 [1951].

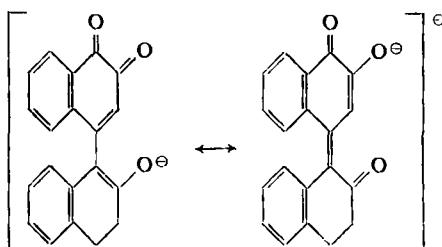
¹³⁾ Schmp. der scharf getrockneten Substanz 211°, der des Hydrates 148°; vgl. dagegen R. BADER, I. c.¹²⁾. ¹⁴⁾ Chem. Ber. **87**, 578 [1954].

¹⁵⁾ Vgl. R. P. LINSTEAD und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1954**, 3548.

Die Methylierung wurde in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erreicht. Zur anschließenden Dehydrierung wurde Dicyandichlorchinon verwandt. Der gebildete Methyläther X, der sich im R_F -Wert erheblich von IX unterscheidet, konnte wieder durch Chromatogramm und Farbreaktionen bestimmt werden. Mit Dinitrophenylhydrazin reagiert X deutlich langsamer als IX, aber noch wesentlich schneller als VI.

Für den Farbstoff kommen außer der Formel VI natürlich noch tautomere Strukturen in Betracht. Das IR-Spektrum¹⁶⁾ der festen Substanz (in Kaliumbromid) zeigt starke Banden bei 3.05μ und 8.25μ , was für VI oder die phenolische Struktur spricht. In Lösung dürften Gleichgewichte vorliegen, die schwer zu bestimmen sein werden¹⁷⁾.

Da die Tautomerie bei der Salzbildung aufgehoben wird, ist die „Blaufärbung des β -Tetralons“ jedenfalls geklärt: die alkalischen Lösungen enthalten als farbgebende Komponente das folgende mesomere Anion:



Herrn Prof. F. WEYGAND sowie den Firmen KALLE & Co. und SCHERING A.G. danken wir für erfahrene Hilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.3-Dibenzal-tetralon-(2) (II): Ein Gemisch von 1.5 g β -Tetralon, 2.2 g Benzaldehyd, 15 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure blieb über Nacht stehen. Ausb. 75% d.Th., hellgelbe Nadeln (Alkohol), Schmp. 158°.

$C_{24}H_{18}O$ (322.4) Ber. C 89.41 H 5.64 Gef. C 89.12 H 5.75

Die *Disalicykalverbindung III* wurde analog in 35-proz. Ausbeute erhalten. Farblose Kristalle, Schmp. ca. 252° (Zers.).

$C_{24}H_{16}O_2$ (336.4) Ber. C 85.68 H 4.80 Gef. C 85.71 H 4.99

2.3'.3'-Tetrahydroxy-dinaphthyl-(1,1') (V): Zu einer 90° heißen Lösung von 5 g 2,3-Dihydroxy-naphthalin in 100 ccm Wasser ließ man schnell unter starkem Rühren eine Lösung von 15 g Ammonium-eisen(III)-sulfat in 30 ccm Wasser und 2 ccm konz. Schwefelsäure zutropfen. Nach 1/2 stdg. Kochen wurde heiß abgesaugt und mit viel heißem, angesäuertem Wasser gewaschen. Ausb. 3.6 g (73% d.Th.). Farblose Nadeln (aus Tetrahydrofuran), die sich oberhalb von ca. 275° unter Braufärbung zersetzen.

$C_{20}H_{14}O_4$ (318.1) Ber. C 75.45 H 4.44 Gef. C 75.11 H 4.40

Das Tetraacetat, aus V mit Acetanhydrid in Pyridin erhalten, bildet farblose Kristalle vom Schmp. 188°.

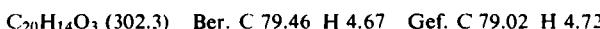
$C_{28}H_{22}O_8$ (486.2) Ber. C 69.11 H 4.97 Gef. C 69.38 H 4.92

¹⁶⁾ Für Aufnahme und Diskussion des Spektrums möchten wir den Herren Dr. W. NEUDERT und Dr. H. RÖPKE von der Schering A.G. bestens danken.

¹⁷⁾ Der Farbstoff zerstellt sich z. B. in Äthanol so schnell, daß er unmittelbar nach der Auflösung papierchromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Farbstoff VI

a) Aus β -Tetralon: Beim Schütteln eines Gemisches von 1.5g β -Tetralon, 20ccm Benzol, 25ccm einer 28-proz. Kaliumcarbonatlösung und 20ccm 5-proz. Natronlauge schied sich an der Phasengrenzfläche das grünlichblaue Kaliumsalz des Farbstoffes ab, das abgetrennt und mit Benzol gewaschen wurde. Zersetzung mit verd. Schwefelsäure, Aufnahme in Benzol und mehrmals wiederholter Zusatz von Petroläther führten schließlich zu einer soweit von amorphen Nebenprodukten befreiten Lösung, daß der Farbstoff aus dem rotgelben Filtrat im Kühlschrank auskristallisierte. Die stark schwankende Ausbeute erreichte im günstigsten Falle 25mg (1.6% d.Th.). Feine, leuchtend rote Kristalle, Schmp. ca. 136 - 141° (Zers.), papierchromatographisch einheitlich (s.u.).



b) Aus β -Tetralon und β -Naphthochinon: Zu einer Lösung von 4g β -Naphthochinon und 3g β -Tetralon in 110ccm Tetrahydrofuran wurden tropfenweise unter Kühlung 12ccm 10-proz. Natronlauge gegeben. Sofort auftretende intensive Blaufärbung. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (Farbumschlag nach Rotbraun) setzte man 300ccm Petroläther (Sdp. 80 - 110°) zu. Nach viermaligem Waschen mit je 250ccm Wasser wurde filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung, die über Nacht gut ausgebildete Kristalle des Farbstoffes VI ausschied, lieferte nach Konzentration i.Vak. noch weitere, bereits praktisch reine Fraktionen. Gesamtausbeute 840mg (13.4% d.Th.). In allen Eigenschaften identisch mit dem unter a) erhaltenen Produkt.

Farbstoff VII: 3g 6-Brom- β -naphthochinon und 2g β -Tetralon wurden in 56ccm Tetrahydrofuran mit 8ccm 10-proz. Natronlauge wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Aussb. 980mg (19% d.Th.) *Farbstoff VII*, leuchtend rote Kristalle, Schmp. 180 - 183° (Zers.), papierchromatographisch einheitlich (s.u.).

*Dehydrierung VI → IX (Beispiele)*

a) Eine Lösung von 30mg VI und 38mg *p*-Benzochinon in 2ccm Benzol blieb 3 Tage stehen. Reichliche Abscheidung von *Chinhydrion* (Misch-Schmp.). Das Papierchromatogramm (s.u.) zeigte fast völligen Verbrauch von VI und reichliche Bildung von IX an.

b) 10mg VI und 5.5mg *p*-Benzochinon wurden in 2ccm Benzol und 0.1ccm Propionsäure 2½ Stdn. auf 70° erhitzt. Umsatz von VI zu IX etwa 50%.

c) Eine Lösung von 30mg VI und 50mg *Dicyandichlorchinon*¹⁵⁾ in 4ccm Benzol blieb zwei Tage stehen. Bildung eines ockerfarbigen Niederschlages, der weder VI noch IX enthielt. Die Papierchromatographie (s.u.) des Filtrates zeigte reichliche Bildung von IX an. VI war nicht mehr nachweisbar.

Methylierung und Dehydrierung des Farbstoffes VI zu X: Die Lösung von 30mg VI in 10ccm Tetrahydrofuran wurde mit 10ccm 10-proz. Natronlauge und 1.5ccm *Dimethylsulfat* über Nacht stehengelassen. Die dunkelbraune Lösung wurde mit Wasser verdünnt, mit Benzol extrahiert und der Extrakt über Calciumchlorid getrocknet. Nach Zusatz von 50mg *Dicyandichlorchinon* wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Papierchromatographie (s.u.) ergab völligen Verbrauch von VI, Spuren IX und reichliche Bildung des *Methyläthers X*.

Papierchromatographie: Papier: SCHLEICHER & SCHÜLL 2043 b M. Laufmittel: 5 Tl. Petroläther (Sdp. 100 - 120°) wurden mit einem Gemisch von 2 Tln. Wasser und 1 Tl. Eisessig gesättigt. *R_F*-Werte: VI 0.58, VII 0.53.

Für die Dehydrierungsansätze wurde folgendes Laufmittel verwendet: Der wie oben mit währ. Essigsäure gesättigte Petroläther wurde im Verhältnis 4:1 mit Essigester vermischt. *R_F*-Werte: VI 0.89, IX 0.75, X 0.95.