

Synthese höherkondensierter Ringsysteme
durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle
unter Verknüpfung und Ringschluß.

IX. Mitteilung: Über das 1,2-4,5-Dibenzpyrenchinon, mit
Bemerkungen über amphi- und α -Chinone.

Von
R. Ott.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz.

(Eingelangt am 24. Mai 1955.)

Durch weitere Untersuchungen und Abbaureaktionen an dem bisher als α -Chinon formulierten Oxydationsprodukt des 1,2-4,5-Dibenzpyrens wird es als ein Pyren-3,7-chinon erkannt. Obwohl es somit ein amphi-Chinon ist, reagiert es mit o-Phenylen-diamin unter Phenazinbildung. Die Tautomerieerscheinungen am Oxydibenzpyrenchinon und Oxy-dibenzpyrenophenazin werden erörtert und Vergleiche mit dem amphi-Chrysenchinon und den entsprechenden Derivaten gezogen. Die Farbreaktion der beiden amphi-Chinone, ähnlich der Bambergerschen für α -Chinone, zeigt, daß eine solche nicht unbedingt beweisend für α -Stellung der Carbonyle ist. Der auffallende Oxydationsverlauf am 1,2-4,5-Dibenzpyren, der zu keinem 3,8- bzw. 3,10-Chinon führt, wird besprochen. Die Verseifung des Benzoylderivats des Oxyphenazins beim Chromatographieren an Al_2O_3 wurde beobachtet.

1,2-4,5-Dibenzpyren (I), das, wie A. Zinke und Mitarbeiter¹ erkannten, bei der Umsetzung von Chrysen mit AlCl_3 in Benzol erhalten wird, gibt bei der Oxydation mit Natriumbichromat in Eisessig ein Chinon und eine Säure. Für die Säure konnte die Struktur einer 1,2-3,4-Dibenzanthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1'-carbonsäure (IX) durch Abbau bewiesen werden^{1, 2}. Sie entsteht durch Weiteroxydation des Chinons. Dieses enthält noch das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst, wie die Zinkstaubdestillation beweist; es kommt

¹ A. Zinke und W. Zimmer, Mh. Chem. 81, 783 (1950). — A. Zinke, W. Zimmer und R. Ott, ibid. 82, 348 (1951). — A. Zinke, ibid. 82, 387 (1951).

² A. Zinke und R. Ott, Mh. Chem. 82, 946 (1951).

ihm die Summenformel $C_{24}H_{12}O_2$ zu. Bei seiner Natronkalkdestillation entsteht ein Kohlenwasserstoff X, der auch durch Zinkstaubdestillation der Säure IX erhalten wird und umgekehrt bei der Oxydation mit Chromsäure wieder die Abbausäure IX gibt. Das Chinon reagiert mit o-Phenyldiamin unter Bildung einer Verbindung, deren N-Gehalt mit der Formel $C_{30}H_{16}N_2$ vereinbar ist. Die heiße alkohol. Lösung des Chinons gibt mit Alkali eine Farbreaktion, ähnlich, wenn auch nicht gleich jener, die nach Bamberger³ für o-Chinone charakteristisch ist. Alle diese Befunde ließen auf ein o-Chinon der Formel XII schließen.

Über die der oben genannten Farbreaktion für o-Diketone zugrunde liegenden, färbenden Produkte wurde mehrfach abgehendelt⁴, doch konnten sie wegen ihrer Zersetzung nicht endgültig aufgeklärt werden. Da bei vorliegendem Chinon ein leicht faßbares Produkt entstand, wurde diese Reaktion näher untersucht.

In Alkohol suspendiertes Dibenzpyrenchinon geht nach Zufügen von Alkali bei längerem Sieden unter Luftzutritt mit tiefblauer Farbe in Lösung. Aus dieser scheidet sich beim Erkalten tiefdunkelblaue Nadeln aus. Durch Ansäuern läßt sich aus ihnen eine rote Verbindung gewinnen, die durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Benzolkohlenwasserstoffen in seidenglänzenden, karminroten Nadeln vom Schmp. 279° (korrig.) erhalten wird. Nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung kommt dieser Verbindung die Summenformel $C_{24}H_{12}O_3$ zu. Ihre Zinkstaubdestillation ergibt den Ausgangskohlenwasserstoff I; sie besitzt also dasselbe Kohlenstoffgerüst. Eine Benzilsäureumlagerung, wie sie bei o-Chinonen zu erwarten wäre, kann folglich nicht stattgefunden haben. Die Verbindung küpft orangefarben wie das Chinon, von dem sie sich durch den Mehrgehalt eines O-Atoms unterscheidet. Sie ist benzoxylierbar und acetylierbar; das dritte O-Atom muß also einer phenolischen Hydroxylgruppe angehören, die fragliche rote Verbindung also ein 1,2-4,5-Dibenzpyren-oxychinon, die blaukristallisierende dessen Alkalialz sein. Bei der Benzoxylierung in der Küpe wird entsprechend das Tribenzoxylderivat des Oxyhydrochinons erhalten. Auf den Sitz der drei O-Atome läßt die Oxydation mit Bichromat schließen: Es entsteht, wie beim Chinon, die 1,2-3,4-Dibenzanthrachinon-(9,10)-1,2-benz-1'-carbonsäure (IX); sie müssen sich folglich an der 3-, 6- und 7-Stelle des 1,2-4,5-Dibenzpyrens befinden. Entsprechend dieser Struktur gibt das Oxychinon IV mit o-Phenyldiamin ein Oxy-phenazinderivat (Eurhodol) VII. Diese Verbindung erwies sich merkwürdigerweise identisch mit dem Kondensationsprodukt aus dem Dibenzpyrenchinon und o-Phenyldiamin. Die C,H-Bestimmung des letztgenannten

³ E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 865 (1885).

⁴ E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1809 (1899), Mitteilung von R. Scholl. — A. Hantzsch und W. H. Glower, ibid. 40, 1519 (1907). — H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, S. 575. Wien: Springer-Verlag. 1938. Dort weitere Literaturangaben.

Kondensationsproduktes ergab tatsächlich, daß auch dieses Sauerstoff enthält und ihm die Summenformel $C_{30}H_{16}N_2O$ zukommt und nicht $C_{30}H_{16}N_2$, wie a. a. O.¹ angenommen wurde auf Grund des gefundenen N-Gehaltes, der mit der zweiten Formel ebenso vereinbar ist wie mit der ersten.

Dieser Befund, wie auch schon die vorher beschriebene Bildung des Oxychinons IV sprechen gegen o-Stellung der Carbonyle im Dibenzpyrenchinon. Ebenso einige weitere daraufhin durchgeführte Reaktionen: o-Chinone bzw. o-Diketone geben beim Erhitzen mit Bleioxyd unter Abspaltung eines Carbonyls als CO_2 Monoketone⁵ (sofern nicht sterische Verhältnisse die Fünfringbildung unmöglich machen, wie beim o-Coronenchinon⁶; doch erfolgt auch dort kein oxydativer Angriff durch PbO auf einen anderen Ring). 1,2,4,5-Dibenzpyrenchinon ergibt bei dieser Reaktion 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon (XI) und nicht das entsprechende 5-Ring-Monoketon, obwohl der diesem zugrunde liegende Kohlenwasserstoff X beständig ist und, wie früher beschrieben¹, erhalten wird.

Durch Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd in Alkohol entstehen aus α -Diketonen bzw. o-Chinonen unter Aufspaltung zwischen den Carbonylkohlenstoffatomen glatt die entsprechenden Carbon- bzw. Dicarbonsäuren⁷. Dibenzpyrenchinon gibt bei Zusatz von wenig 3%igem H_2O_2 in viel rascherer Reaktion als beim Kochen mit Alkali unter Luftzutritt das Oxychinon IV. Eine Reaktion ähnlich der des 1,2-Naphthochinons ist hier bei Annahme eines o-Dibenzpyrenchinons nicht möglich, da es die Gruppierung $C=C—C=O$ mit festgelegter $C=C$ -Doppelbindung wie im β -Naphthochinon nicht gibt (alle $C=C$ -Bindungen gehören benzoiden Kernen an); außerdem müßte die Oxygruppe, wie oben nachgewiesen wurde, sodann in 3-Pyrenstellung treten. — Die weitere Einwirkung von viel 30%igem Wasserstoffsperoxyd führt wieder zur Abbausäure IX.

Eine Benzilsäureumlagerung konnte auch in der Kalischmelze nicht erzielt werden. Selbst bei Temperaturen bis 380° bleibt das Chinon weitgehend unverändert, ein alkalilösliches Reaktionsprodukt wurde nicht erhalten.

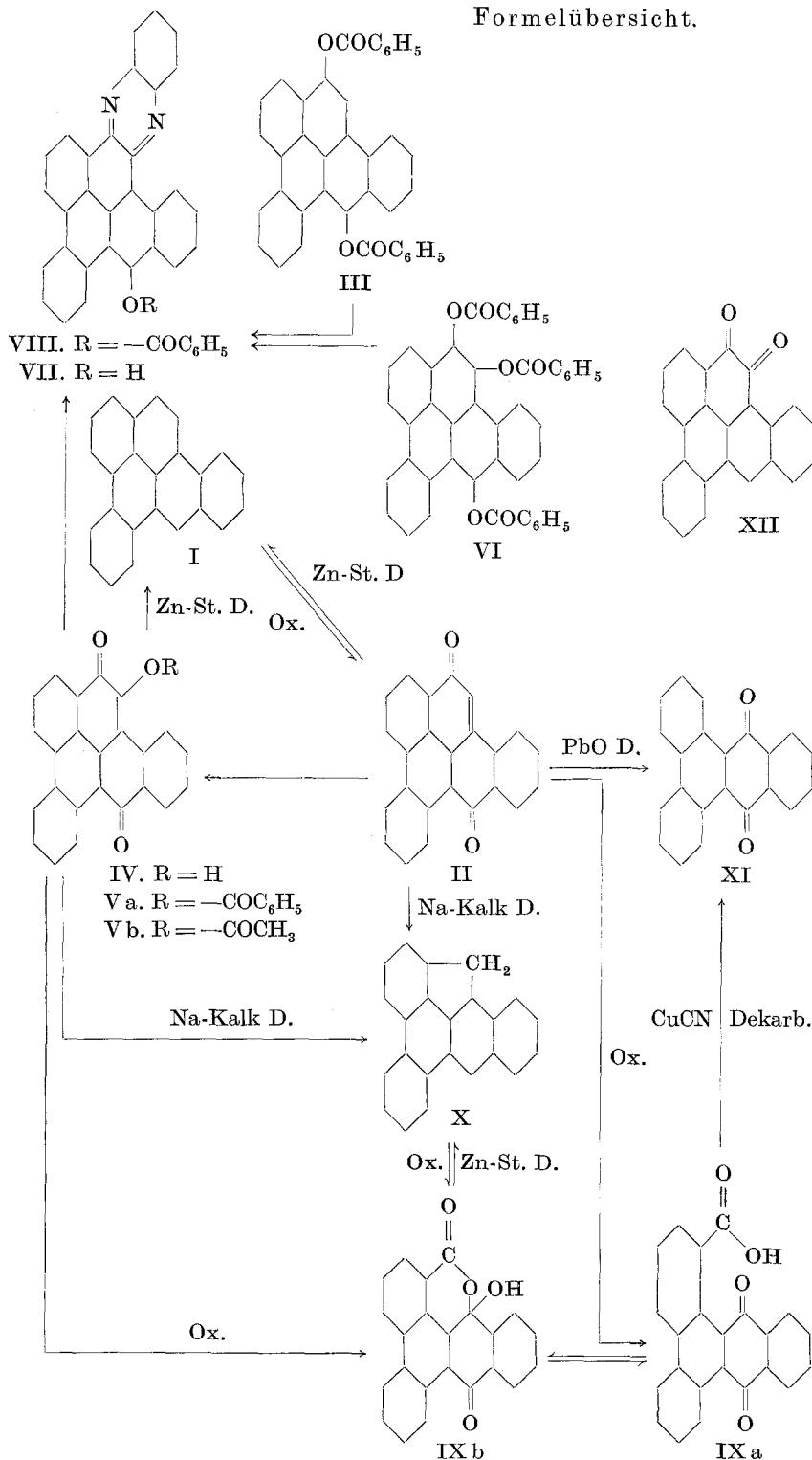
Alle diese Befunde sprechen dafür, daß das fragliche Chinon das 1,2,4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon (II) ist, also ein amphi-Chinon. Auch

⁵ E. Bamberger und M. Philip, Ann. Chem. 240, 147 (1887), Fußnote S. 167.

⁶ R. Ott und A. Zinke, Mh. Chem. 84, 1132 (1953).

⁷ E. Weitz und A. Scheffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2327 (1921). — E. Weitz, H. Schobbert und H. Seibert, ibid. 68, 1163 (1935). — Ausgenommen ist 1,2-Naphthochinon, da die Gruppierung $C=C—C=O$ leichter reagiert als $O=C—C=O$, wodurch es zur Bildung von 4-Oxy-1,2-naphthochinon kommt.

Formelübersicht.



die Farbe, dunkelgelb bis braungelb, spricht für ein amphi-Chinon, da die o-Chinone durchwegs viel tiefer (meist rot) gefärbt sind. Es zeigt als solches in seinen Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit dem amphi-(=2,8-)Chrysenchinon⁸, das ebenfalls durch Luftsauerstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung oxydiert wird. Es entsteht auch dort ein blaues Alkalosalz, aus dem das rote Oxy-chrysenchinon erhältlich ist.

Bemerkenswert scheint die Reaktion des 1,2,4,5-Dibenzpyren-3,7-chinons mit o-Phenyldiamin. Bisher wurde eine Umsetzung mit o-Phenyldiamin unter Phenazinbildung als beweisend für o-Stellung der Carbonyle, bzw. zumindest o-Stellung eines Hydroxyls zu einem Carbonyl-Sauerstoff angesehen. Sie erfolgt hier zwar, wie schon früher¹ beschrieben, nur unter energischeren Bedingungen: Zusammenschmelzen bei etwa 180° bzw. längeres Kochen in Nitrobenzol-Eisessig-Lösung. Daß jedoch nicht die hohe Reaktionstemperatur (eine solche ist übrigens auch bei o-Diketonen z. B. beim Isatin⁹ angewandt worden) das Eintreten der Reaktion erzwingt, beweist, daß sie selbst bei 9-stündigem Kochen in dem noch höher siedenden, jedoch eine Oxydation hintanhaltenden Dimethylanilin nicht erfolgt. Die Phenazinbildung könnte hier wohl folgendermaßen verlaufen (Formeln s. S. 627): Im schwach alkalischen Medium des o-Phenyldiamins und durch die Mitwirkung des Luftsauerstoffs bzw. die oxydierende Wirkung des Nitrobenzols tritt eine Reaktion einer NH₂-Gruppe des o-Phenyldiamins an dem besonders reaktionsfähigen C-Atom 6 ein, ähnlich wie 2,8-Chrysenchinon mit Anilin oder Äthylanilin unter Bildung des 8-Oxy-chrys-en-chinonanils reagiert⁸, worauf der Ringschluß unter Kondensation erfolgt. Ob eine Reaktion zwischen o-Phenyldiamin und anderen amphi-Chinonen mit mindestens einer chinoiden Äthylenbindung, insbesondere 2,8-Chrysenchinon unter Oxyphenazinbildung zu erwarten ist, sollen spätere Versuche zeigen.

Auch die Reaktion des Chinons mit alkalischem Peroxyd läßt sich aus Formel II zwanglos erklären. Sie enthält eine keinem benzoiden Kern angehörende C=C-Doppelbindung in Konjugation zu einer C=O-Doppelbindung. Eine derartige C=C-Doppelbindung reagiert nach Weitz und Mitarbeitern⁷ mit alkalischem Peroxyd unter Bildung eines Äthylenoxydderivats O=C—C—C—, das durch starkes Alkali in ein Oxyderivat

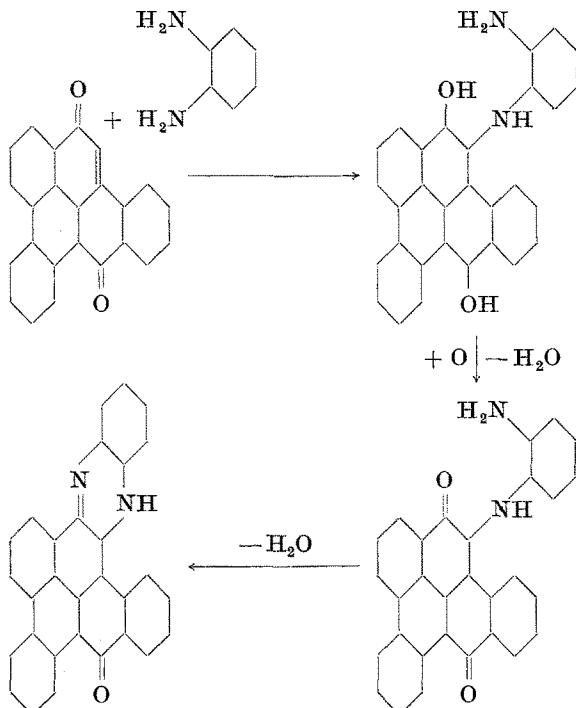


verwandelt werden kann. Man könnte demnach auch Formel XIII für die rote Verbindung in Erwägung ziehen. Jedoch würde einzig deren Reaktion mit o-Phenyldiamin die Annahme eines Äthylenoxydringes nahelegen. Diese erfolgt nämlich, im Gegensatz zu der später zu beschreibenden leichten Umsetzung des Benzoylderivats, merkwürdiger-

⁸ E. Beschke und F. Diehm, Ann. Chem. 384, 173 (1911).

⁹ O. Hinsberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 483 (1886).

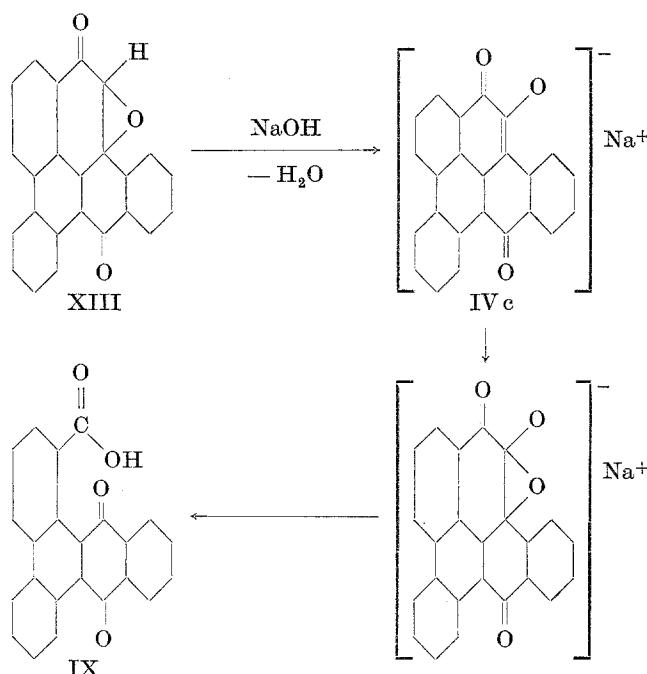
weise ebenso wie beim Chinon II nur durch Zusammenschmelzen bei 180° , zum Unterschied von diesem jedoch nicht in Nitrobenzollösung (eine Oxydation ist hier ja nicht notwendig). Das gesamte übrige Verhalten, insbesondere auch die leichte Acetylierbarkeit durch Essigsäureanhydrid, spricht jedoch gegen diese Annahme.



Durch das weitere Einwirken von starkem Peroxyd auf das in alkalischer Lösung vorhandene Ion IVc kommt es vermutlich unter neuerlicher Reaktion an der Doppelbindung schließlich zur Aufspaltung des Ringes und Bildung der Säure IX.

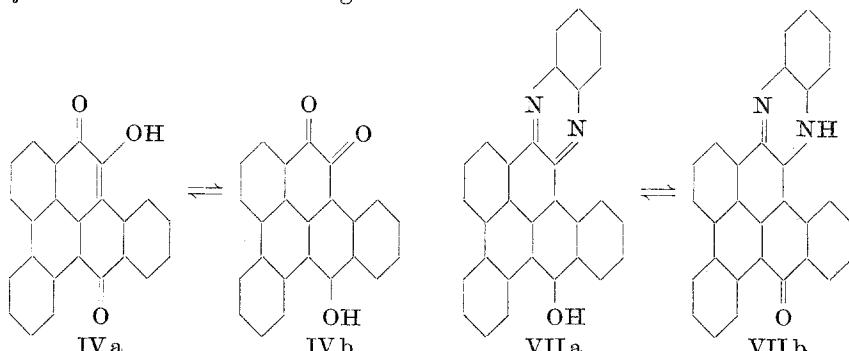
Ähnlich dürften bei der Destillation mit Bleioxyd wohl infolge der besonders reaktionsfähigen Pyren-6-Stelle die *beiden* Pyren-C-Atome 6 und 7 abgesprengt werden, wodurch die Entstehung des stabilen Anthrachinonabkömlings XI vorgegeben ist, um so mehr, als die Bindungsverhältnisse des Anthrachinons im Chinon II ja schon vorgebildet sind.

Weniger in Übereinstimmung mit Formel II schien erst die Entstehung des Kohlenwasserstoffs X bei der Natronkalkdestillation des Chinons. Doch gibt auch das Oxy-chinon IV, bei dem auf jeden Fall ein Sauerstoffatom an der 3-Stelle sitzen muß, bei der Natronkalkdestillation den Kohlenwasserstoff X. Es ist sogar anzunehmen, daß



auch die Reaktion beim Chinon über das Oxy-chinon führt, denn beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht anfangs dieselbe Blaufärbung der Mischschichte, wie sie das Salz des Oxy-chinons zeigt, das sich beim Verreiben mit Natronkalk bildet. Falls aber der Hydroxylsauerstoff an der 3-Stelle sitzen und dort die Salzbildung erfolgen würde, wäre das Aufsprengen gerade dieses Ringes, der jedoch unversehrt bleibt, zu erwarten.

Wie beim Oxy-chrysenchinon⁸ oder den 2-Oxy-1,4-naphthochinonen und wie bei anderen Oxy-phenazinen (Eurhodolen) sind auch hier beim Oxy-dibenzpyrenchinon IV und beim Oxy-dibenzpyrenophenazin VII je 2 tautomere Formeln möglich:



Die Frage, welche von den beiden Formeln bei derartigen Oxychinonen vorzuziehen ist, hat *Beschke*⁸ eingehend erörtert: Nach *Willstätter*¹⁰ wirken Chinone mit vollständigem chinoidem Ringsystem stärker oxydierend als solche, in denen eine oder gar beide chinoide Äthylenbindungen einem benzoiden Ring angehören. Auf Grund der Überlegung, daß bei einer Verbindung, die zwei verschiedene chinoide Systeme auszubilden vermag, jene Form vorliegen müsse, welche die geringere Oxydationskraft besitzt, kommt *Beschke*⁸ zu dem Schluß, daß das Oxy-chrysenchinon ein 8-substituiertes o-Chrysenchinon ist. Diese Annahme konnte er experimentell bestätigen. Zum selben Endergebnis kommen *L. F. Fieser* und *E. Dietz*¹¹ auf Grund von Redox-Potentialmessungen. Jedoch finden sie das Redoxpotential von o-Chrysenchinon *höher* als von amphi-Chrysenchinon. Danach ist die Tatsache, daß das Oxy-chrysenchinon in der o-Form vorliegt, eine unerklärbare Ausnahme von jenem, von *L. F. Fieser*¹² ebenfalls durch Redox-Potentialmessungen weiter ausgearbeiteten generellen Prinzip, daß eine Verbindung vorwiegend in jener tautomeren Form existieren muß, die das niedrigere Redoxpotential besitzt.

Den Überlegungen *Beschkes* folgend, wäre für das Oxy-dibenzpyrenchinon Formel IVb anzunehmen. Dagegen sprechen jedoch experimentelle Befunde: Das Benzoylderivat des Oxy-dibenzpyrenchinons reagiert sehr leicht (sogar in Gegensatz zum Oxy-dibenzpyrenchinon selbst) mit o-Phenyldiamin fast quantitativ unter Bildung des unsubstituierten Azins VII. Durch Zusammenschmelzen der Dibenzoylverbindung III des Dibenzpyrenhydrochinons und des Tribenzoylderivats VI des Oxy-dibenzpyrenhydrochinons mit o-Phenyldiamin bei 180° — wie beim Chinon und Oxychinon selbst — läßt sich ebenfalls eine Reaktion erzwingen. Hierbei konnte auf chromatographischem Wege neben unsubstituiertem Azin (wohl infolge der hohen Temperatur, wie vielleicht auch des Reaktionsmechanismus, wie teilweise auch durch das Chromatographieren, wovon später berichtet werden soll) auch ein Benzoylderivat des Azins isoliert werden, das sich identisch erwies mit dem durch Benzoylieren des Azins erhaltenen. Diese Befunde sprechen dafür, daß dem Benzoylderivat des Oxychinons die Formel Va zukommt. Es küpt orangefarben wie das Chinon II. Auch die gelbe Farbe des Benzoyl- wie des Acetyl-derivats Va bzw. Vb (im Gegensatz zur roten der entsprechenden Oxychrysenderivate) deutet auf deren amphi-chinoide Struktur. Da diese Derivate einerseits aus stark alkalischem, anderseits aus neutralem Medium erhalten werden, ist zu schließen, daß auch das

¹⁰ *R. Willstätter* und *J. Parnas*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1406 (1907).

¹¹ J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1128 (1931).

¹² J. Amer. Chem. Soc. **50**, 439 (1928). — Vgl. auch *K. Wallenfels* und *W. Möhle*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 924 (1943).

Oxychinon selbst über einen weiten pH-Bereich vorwiegend in der amphi-chinoiden Form IVa vorliegt und somit als 6-Oxy-1,2-4,5-dibenzpyren-3,7-chinon zu bezeichnen ist. Seine rote Farbe könnte wohl aus der — im Gegensatz zu den Acylderivaten — hier möglichen Protomerie gedeutet werden.

Dieses unterschiedliche Verhalten des Oxydibenzpyrenchinons im Vergleich zu dem sonst so ähnlichen Oxychrysenchinon wäre, neben den vom Normalfall abweichenden Beobachtungen *Fiesers*¹¹ am Oxychrysenchinon, ein weiterer Hinweis auf die nicht so klar liegenden Verhältnisse bei den o-Oxy-amphi-chinonen. Eine Deutung für dieses unterschiedliche Verhalten ließe folgende Betrachtung zu: Nach *O. Dimroth* und *B. Kerkovius*¹³ sind p-Chinone im allgemeinen stabiler als o-Chinone. Diese qualitative Aussage hat später *Fieser*¹² durch eingehende Untersuchung der Redoxpotentiale gestützt. Die amphi-Chinone gleichen nun in ihrer Struktur und ihren Reaktionen weitgehend den p-Chinonen, wie auch die oben beschriebenen Befunde zeigen. Bei den genannten beiden Oxy-amphi-chinonen könnte nun eine Konkurrenz der beiden Tendenzen — der größeren Stabilität der p-Chinone und der geringeren Oxydationskraft der Chinone mit weniger Äthylen-Doppelbindungen — angenommen werden, die beim Oxydibenzpyrenchinon, das im Gegensatz zum Oxychrysenchinon in der amphi-Form nur mehr eine Äthylen-Doppelbindung besitzt, zur Bevorzugung der letzteren führt.

Die Identität der Reaktionsprodukte aus dem Dibenzoyldibenzpyrenhydrochinon III bzw. dem Tribenzoyldibenzpyrenoxyhydrochinon VI und o-Phenyldiamin mit dem einheitlich erhältlichen Benzoylierungsprodukt des Oxyphenazins VII läßt den Schluß zu, daß bei letzterem die Benzoylgruppe ausschließlich an das Sauerstoffatom getreten ist, ganz entsprechend dem Verhalten des Oxychrysophenazins⁸. Das Oxydibenzpyrenophenazin liegt somit wohl vorwiegend — zumindest im stark alkalischen Bereich, in dem die Benzoylierung stattfindet — in der tautomeren Form VIIa vor. Von ihm ist ein entsprechendes Natriumsalz in violetten Nadeln erhältlich.

Die Entstehung des Benzoylderivats VIII des Azins aus dem Dibenzoyl-dibenzpyren-hydrochinon und o-Phenyldiamin ist außerdem eine weitere Stütze für die amphi-chinoide Formulierung des Dibenzpyrenchinons. Durch alle diese Befunde erscheint die Struktur des 1,2-4,5-Dibenzpyrenchinons als 3,7- (bzw. amphi-)Chinon wohl gesichert. Ein Farbenspiel in alkohol. Lauge¹⁴ läßt somit nicht absolut auf o-Stellung

¹³ Ann. Chem. 399, 36 (1913).

¹⁴ Diese Reaktion, die von *Bamberger*³ vor 70 Jahren auf Grund der damals ja nur verhältnismäßig geringen Zahl der bekannten Chinone als

der Carbonyle schließen. Denn auch die alkoholisch-alkalische Lösung des 2,8-Chrysenchinons zeigt einen Übergang von Braungelb nach Blau beim Schütteln mit Luft⁸ ähnlich wie die des Dibenzpyrenchinons von Rotbraun nach Blau. (Ob der Vorgang bei ersterem ebenfalls mehrmals zu wiederholen ist, wird l. c.⁸ nicht angegeben.) Bei den von Bamberger damals angeführten o-Chinonen erfolgt zwar der Farbwechsel durchwegs von Dunkelrot nach farblos. Jedoch zeigt auch das inzwischen bekanntgewordene o-Coronenchinon¹⁶ eine abweichende Verfärbung, nämlich von Gelb nach Violett.

Das Entstehen eines 3,7-Chinons bei der Oxydation eines Pyrenabkömlings ist hier erstmalig festzustellen. Alle bisher bekannten Benzologen des Pyrens ergeben, soweit sie daraufhin untersucht sind, bei der Oxydation, wie das Pyren selbst, ein 3,8- oder 3,10-Chinon bzw., so es die angegliederten Ringe erlauben, beide nebeneinander. Obwohl beim 1,2,4,5-Dibenzpyren sowohl die Bildung eines 3,8- als auch eines 3,10-Chinons möglich ist, wurde keines von beiden unter den Oxydationsprodukten gefunden. Dieser Oxydationsverlauf ist um so auffallender, als das 1,2,4,5(= 3,4-6,7)-Dibenzpyren in seinem UV-Absorptionspektrum¹⁷ eine weitgehende Übereinstimmung mit dem 3,4-Benzpyren zeigt, das ebenfalls zum 3,8- und 3,10-Chinon nebeneinander oxydiert wird. Der in 6,7(= 1,2)-Stellung angeführte weitere Benzolring verändert sogar merkwürdigerweise den Gesamtelektronenaufbau nur unwesentlich, wie die Untersuchungen von Berndt und Schauenstein¹⁷ zeigen. Da aber die Elektronenkonfiguration maßgebend für das chemische Verhalten ist, ergibt sich hier eine vorläufig nicht erklärbare Unstimmigkeit. Die bisher vorliegenden Befunde reichen jedoch nicht aus, um weitergehende Schlüsse zu ziehen. Da für eine zweckmäßige Nomenklatur wohl vor allem das chemische Verhalten einer Verbindung maßgebend sein sollte, worauf A. Zinke und R. Ott² schon früher einmal hingewiesen haben, wäre die Frage aufzuwerfen, ob der Kohlenwasserstoff I überhaupt als ein Pyrenabkömmling zu bezeichnen ist.

Schließlich sei noch eine Erscheinung mitgeteilt, die beim Chromatographieren des Benzoylderivats des Oxyphenazins beobachtet wurde und die auch in anderen Fällen, in denen Acylderivate von ihren Stammsubstanzen durch Chromatographieren an Aluminiumoxyd getrennt wurden, eine Rolle gespielt haben könnten. Beim Verweilen bzw. Durchwandern des Benzoylderivats in der bzw. durch die Aluminiumoxydsäule

charakteristisch für o-Chinone angesehen wurde, wird jedoch auch in der neueren Literatur¹⁵ als solche angeführt.

¹⁵ H. Meyer, siehe Fußnote 4. — J. Houben, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Bd., S. 794. Leipzig: Verlag G. Thieme. 1930.

¹⁶ A. Zinke und R. Ott, Mh. Chem. **83**, 546 (1952).

¹⁷ W. Berndt und E. Schauenstein, Mh. Chem. **82**, 480 (1951).

tritt Verseifung ein. Dabei ist der Effekt nicht nur an dem im Handel befindlichen, stark alkalischen Al_2O_3 , stand. n. *Brockmann (Merck oder Riedel de Haën)* zu beobachten, sondern ebenso, wenn auch etwas schwächer, an nach *E. Hardegger, L. Ruzicka und E. Tagmann*¹⁸ neutralisierten Präparaten oder dem im Handel erhältlichen Al_2O_3 „*Woelm*“ *alkalifrei (annähernd neutral)*. Vor allem maßgebend für die Vollständigkeit der Spaltung ist die Verweilzeit am Aluminiumoxyd und im Zusammenhang damit seine Aktivitätsstufe und das Lösungsmittel. So gelingt es bei raschem Durchsaugen der Benzollösung durch ein wenig aktives, neutrales Al_2O_3 (Akt.-Stufe IV bis V) das Benzoylderivat fast vollständig in den Durchlauf zu bringen, während es an Al_2O_3 Akt.-Stufe I als gelbe Zone festgehalten wird, die sich beim Nachwaschen mit Benzol und langsamem Abwärtswandern zusehends von oben nach unten in eine blaue Zone am alkalischen bzw. in eine rote am neutralen Al_2O_3 verwandelt. Aus diesem kann durch Eluieren mit Benzol-Methanol das Oxyphenazin erhalten werden. Im ersten Fall ist noch ein Zusatz von Eisessig oder einer Säure notwendig, um das als blaues Farbsalz gebundene Oxyphenazin ablösen zu können.

Ähnliche Beobachtungen machte *W. Trappe*¹⁹ bei den Fettsäuretriglyceriden, die durch Aluminiumoxyd stand. n. *Brockmann (Merck)* verseift werden, wobei die Fettsäuren in der Säule festgehalten werden. Wie meine Versuche mit neutralem Al_2O_3 zeigen, dürfte nicht das anhaftende Alkali für die Verseifung verantwortlich sein, sondern das Al_2O_3 selbst. Die geringen zur Verfügung stehenden Mengen der Substanzen ließen jedoch bisher keine nähere Untersuchung dieser Vorgänge zu. Die Frage, ob diese Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung und Verwendbarkeit zur Esterspaltung z. B. auch für analytische Zwecke ist, soll Gegenstand späterer Untersuchungen sein.

Experimenteller Teil.

Mikroanalysen: *E. Wiesenberger, M. Sobotka und R. Kretz.*

1,2-4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon II.

II wurde 1. wie früher beschrieben^{1, 20}, gewonnen, 2. auch durch Oxydation in Nitrobenzol-Eisessig-Lösung mit Natriumbichromat²¹; doch wird auch hierbei in etwa demselben Maße zur Säure weiteroxidiert. Das Chinon wurde schließlich in warmer Xylollösung (zur Erhöhung der Löslichkeit

¹⁸ Helv. Chim. Acta **26**, 2205 (1943).

¹⁹ Biochem. Z. **306**, 323 (1940); **307**, 99 (1940).

²⁰ B. Schiedt, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1248 (1938). — A. Zinke, F. Bossert und E. Ziegler, Mh. Chem. **80**, 204 (1949).

²¹ Diese Methode erwies sich bei anderen schwer löslichen, kondensierten Ringsystemen als vorteilhaft. A. Zinke und R. Ott, Mh. Chem. **83**, 546 (1952). — A. Zinke und L. Ammerer, Mh. Chem. **84**, 422 (1953).

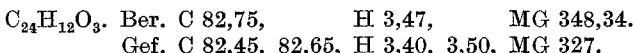
auf etwa 100° gehalten) mittels einer elektrisch auf dieselbe Temperatur erwärmte Säule von Al_2O_3 (st. n. Br. I) chromatographisch gereinigt und so in dunkelgelben Nadeln erhalten, deren Schmp. etwas höher, als früher angegeben, gefunden wurde, nämlich bei 294° (korrig.).

Versetzt man die heiße alkohol. Suspension des Chinons mit einem Tropfen Lauge, geht es teilweise rotbraun in Lösung. Beim Schütteln mit Luft tritt Verfärbung in Blaugrün bis Blau ein. Bei neuerlichem Erwärmen wieder rotbraune Färbung. Der Vorgang lässt sich mehrmals wiederholen, bis schließlich die blaue Farbe bleibt.

6-Oxy-1,2-4,5-Dibenzpyren-3,7-chinon IV.

Die siedende Suspension von 0,2 g fein gepulvertem Chinon II in 60 ccm Alkohol wird mit 0,2 g NaOH oder besser KOH, gelöst in 10 ccm Wasser, versetzt. Das Sieden am Wasserbad setzt man so lange unter Luftzutritt fort, bis das Chinon völlig gelöst und die Lösung rein dunkelblau ist. Durch zeitweiligen, tropfenweisen Zusatz von 3%igem H_2O_2 kann die Reaktion beschleunigt werden. Die heiße Lösung wird mit verd. HCl angesäuert, wobei sich das Oxychinon in gallertartigen, roten Flocken abscheidet. Verdünnen mit Wasser, Absitzen am Wasserbad und Absaugen ergibt etwa 0,2 g Rohprodukt. Durch abwechselndes Umkristallisieren aus Benzol und Xylol seidenglänzende, karminrote Nadeln, Schmp. 279° (korrig.), nach schwachem Sintern bei 276°. (Die erhitzen Teile der Glaswandung des Schmp.-Röhrchens werden dabei stets durch anhaftende Substanzspuren blau gefärbt, vermutlich durch das Alkali des Glases.)

Konz. H_2SO_4 löst erst mit violettstichig, dann rein blauer Farbe, beim Erwärmen rotviolett (wie Chinon II), währ. Lauge unter Blaufärbung der Substanz kalt nicht, heiß kaum mit bläulicher Farbe. Die Küpe ist orangefarben, beim Schütteln mit Luft wird das Natriumsalz in blauen Kristallen abgeschieden. Eisessig und Benzol lösen kalt kaum, heiß ziemlich, Toluol und Xylol gut, Nitrobenzol schon kalt leicht, Alkohol auch heiß kaum.



Natrium- bzw. Kaliumsalz IVc: Dieses scheidet sich aus der obigen heißen blauen Alkohollösung beim Erkalten in tiefdunkelblauen Nadeln ab. Ausbeute etwa 0,2 g. Sie sind in heißem Wasser wenig, in Alkohol und Aceton leicht mit dunkelblauer, in Nitrobenzol mit grüner Farbe löslich, in Benzolkohlenwasserstoffen unlöslich; Eisessig verfärbt sofort rot, aus der heißen Lösung kristallisiert das Oxychinon.

Monobenzoylderivat Va: 0,1 g Oxychinon IV wurden in 2 ccm heißem Benzoylchlorid gelöst, $\frac{1}{2}$ Std. gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit 15 ccm 20%iger Natronlauge geschüttelt, bis der Benzoylchloridgeruch verschwunden war. Die abgeschiedenen, dunkelgelben Flocken wurden isoliert und mehrmals aus Benzol-Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Dunkelgoldgelbe rechteckige Plättchen, Schmp. 269,5 bis 270° (Röhrchenwandung wie oben dunkelblau).

Konz. H_2SO_4 löst violett; die Farbe geht beim Stehen in Reinblau (Verseifung?), beim Erwärmen in Rotviolett über. Auch heiße NaOH löst nicht. Es küpft orangefarben, beim Schütteln mit Luft werden, wohl infolge gleichzeitiger Verseifung, blaue Flocken abgeschieden. Benzol löst leicht, Alkohol und Aceton kalt und heiß wenig, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff kalt wenig, heiß leicht.

$C_{31}H_{16}O_4$ (452,44). Ber. C 82,29, H 3,56.
Gef. C 82,51, H 3,72.

Monoacetyl derivat Vb: Beim Kochen des Oxychinons in Essigsäureanhydrid geht dieses bald mit dunkelgelber Farbe in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich dunkelgoldgelbe Nadeln schon sehr rein ab, die aus Eisessig oder Benzol-Alkohol umkristallisiert werden können. Schmp. 240 bis 242° (*Kofler*, Mikroheiztisch; aus der Schmelze kristallisieren, besonders bei sehr langsamem Erhitzen, rote Nadeln, die erst bei 270 bis 275° wieder schmelzen. [Oxychinon!] Auch hier Blaufärbung der umliegenden Teile des Objektträgers und Deckglases.) Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 wie Benzoylderivat.

Tribenzoylderivat des Oxyhydrochinons VI: 0,15 g fein gepulvertes Oxychinon wurden in 60 ccm 5%iger wäßr. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbad unter Durchleiten eines H_2 -Stromes mit 0,6 g Natriumhydrosulfit verküpt. Die abgekühlte rote Küpe wurde mit 4 ccm Benzoylchlorid, in kleinen Anteilen zugefügt, geschüttelt, wobei sich die Benzoylverbindung in gelben Flocken abscheidet. Diese wurden mit Wasser mehrmals ausgekocht und abwechselnd aus Xylo-Alkohol und Nitrobenzol-Alkohol umkristallisiert. Feine gelblichweiße Nadelchen, Schmp. 324,5° (korrig.) unter Dunkelfärbung, nach Bräunung ab 318°.

Die Lösungsfarbe in konz. H_2SO_4 geht in der Kälte über Rosa mit schwacher blauer Fluoreszenz nach Blau (Verseifung?), beim Erwärmen wird sie Rotviolett. Alkohol. NaOH löst kalt nicht, bei längerem Erhitzen blau unter Verseifung. Nitrobenzol, Cyclohexanon lösen sehr leicht, Xylo in der Siedehitze leicht, aber auch kalt gut, Eisessig, Essigester, Aceton heiß wenig, kalt kaum.

$C_{45}H_{26}O_6$ (662,66). Ber. C 81,56, H 3,95.
Gef. C 81,97, 81,99, H 4,12, 4,06.

Zinkstaubdestillation des Oxychinons IV.

0,07 g IV wurden in der üblichen Weise im H_2 -Strom über Zinkbimsstein destilliert. Hellgelbes, kristallines Destillat; aus Benzol umkristallisiert blaßgelbe Nadeln, Schmp. und Mischschmp. mit reinem 1,2-4,5-Dibenzopyren, dem sie auch in allen ihren Eigenschaften gleichen, 241 bis 242°.

Natronkalkdestillation des Oxychinons IV.

Sie erfolgte in der gleichen Art wie beim Chinon II¹ mit 0,13 g Oxychinon IV. Das hell- bis bräunlichgelbe Sublimat wurde, in Benzol gelöst, an einer Al_2O_3 -Säule (st. n. Br.) chromatographisch gereinigt und aus Benzol umkristallisiert. Gelblichweiße Nadeln, Schmp. 221 bis 222° (korrig.), die mit einem bei der Natronkalkdestillation des Chinons II erhaltenen Produkt in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen. Mischschmp. mit diesem 221 bis 222° (korrig.).

Oxydation des Oxychinons IV mit Natriumbichromat.

0,1 g fein zerriebenes Oxychinon wurden in 6 ccm Eisessig mit 0,4 g $Na_2Cr_2O_7$ zum Sieden erhitzt, bis die Lösung orangegegelb wurde (10 bis 20 Min.). Durch Zufügen von heißem Wasser wurden hellgelbe Flocken abgeschieden, die aus etwa 100 ccm heißer 0,1 n NaOH umgefällt wurden. Das aus Aceton umkristallisierte Reaktionsprodukt gleicht in allen seinen Eigenschaften der früher beschriebenen¹ Säure IX.

Bleioxyddestillation des Dibenzpyrenchinons II.

Die innige Mischung von 0,1 g Chinon II mit 0,75 g PbO wurde in einem Schiffchen mit PbO bedeckt und so in einem Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Luft erhitzt. Das gelbe Destillat wurde in wenig Benzol gelöst und durch eine $6 \times 0,7\text{-cm}$ -Säule von Al_2O_3 (st. n. Br., Akt. St. I) geschickt; die gelbe Hauptzone wurde mit Benzol durchgewaschen und getrennt aufgefangen. Nach Entfernen des Benzols im Vak. und Umkristallisieren aus Alkohol gelbe, feine, zu Ballen verfilzte Nadeln, Schmp. 183 bis 184° (korrig.). Sie gleichen in allen ihren Eigenschaften dem bei der Decarboxylierung der Säure IX erhaltenen 1,2,3,4-Dibenzanthrachinon XI. Mischschmp. mit diesem ebenfalls 183 bis 184°.

Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd auf das Chinon II.

Zur siedenden Suspension von 0,1 g Chinon II in 30 ccm Alkohol werden 0,1 g KOH und anteilweise soviel 30%iges H_2O_2 (etwa 12 ccm) zugefügt, bis die Lösung über Blau, Braun und Rot schließlich dunkelgelb wird (Reaktionszeit etwa $\frac{1}{2}$ Std.). Nach Verdünnen mit 30 ccm Wasser wurde der Alkohol weggekocht und mit HCl angesäuert, worauf sich hellgelbe Nadeln abschieden; sie sind mit der Säure IX identisch.

3-Oxy-1,2,4,5-Dibenzpyrenophenazin VII.

a) Durch Kondensation des Chinons II mit o-Phenyldiamin: Die Darstellung erfolgte wie früher¹ beschrieben. Folgende kleine Abänderungen führen zu reineren Produkten und besseren Ausbeuten: 0,1 g Chinon mit 0,05 g o-Phenyldiamin 1 Std. auf 180° erhitzt, das schwarzbraune Reaktionsprodukt mehrmals mit Wasser ausgekocht, ergibt 0,12 g Rohprodukt. Nach Vorreinigen aus Nitrobenzol lässt es sich aus Xylol oder viel Benzol umkristallisieren und wird daraus in prächtigen, roten, oft merkwürdig spiral- oder S-förmig gekrümmten Nadeln erhalten. Schmp. wie früher¹ 284° (korrig.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (420,44). Ber. C 85,70, H 3,84, N 6,66,
Gef. C 85,09, 84,97, H 3,88, 3,95, N 6,84²², 6,86.

Zu den Eigenschaften ist zu ergänzen: Die Lösungen in Benzolkohlensäuerstoffen sind gelbgrün mit starker grüner Fluoreszenz, die Kristallisation erfolgt daraus nur sehr zögernd. Es geht in wässr. heißer NaOH durch Küpensalz über Braunkviolettt mit orangeroter Farbe in Lösung, aus der Küpe fällt beim Schütteln mit Luft in violetten, lanzettförmigen Nadeln das

Natriumsalz: Dieses kann auch erhalten werden, indem man das Oxyphenazin in Alkohol oder Aceton, welchen etwas 2 n wässr. NaOH zugefügt ist, löst und aus der tiefgrünen warmen Lösung durch Zusatz von Wasser die violetten Nadeln abscheidet. In heißem Wasser sind sie nur sehr wenig mit grünlicher Farbe löslich.

Benzoylderivat VIII: Es scheidet sich beim Schütteln der Suspension des fein gepulverten Natriumsalzes in Natronlauge mit Benzoylchlorid in gelbgrünen Flocken ab. Reiner, nämlich direkt in goldgelben, rhombischen Plättchen, wird es beim Schütteln der grünen, mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Acetonlösung mit Benzoylchlorid erhalten. Auch das bei der Kondensation anfallende Rohprodukt des Oxyphenazins lässt sich direkt zu seiner Darstellung verwenden. Es wurde mit einem Gemisch von Aceton und 2 n NaOH ausgezogen und die Lösung mit Benzoylchlorid ge-

²² Dieser Wert wurde aus der II. Mitt.¹ dieser Reihe übernommen.

schüttelt. Die hierbei erhaltenen dunkelbraunen Kristalle (0,09 g) wurden in Benzollösung rasch durch eine Al_2O_3 -Säule 30×10 mm (neutralisiert, st. n. Br., *Riedel de Haën*, Akt. St. IV bis V) gesaugt. Es wurde mit Benzol nachgewaschen, bis sich die gesamte gelbe Zone, soweit sie sich nicht an der Säule veränderte, im Filtrat befand. Dieses wurde eingeeengt und mit Alkohol die Benzoylverbindung in gelben, rhombischen Plättchen abgeschieden. Umkristallisieren aus Nitrobenzol-Eisessig, Benzol bzw. Xylol, eventuell unter Alkoholzusatz. Gelbe, rhombische Plättchen bis dunkelgelbe, derbe Prismen, bisweilen vermischt mit hellgelben Nadeln, die jedoch alle denselben Schmp. und Mischschmp. von 303° , nach Sintern bei 301° (*Kofler*, Mikroheiztisch), zeigen.

Konz. H_2SO_4 löst gelbgrün, Nitrobenzol und Benzolkohlenwasserstoffe leicht, Aceton und Alkohol wenig mit dunkelgoldgelber Farbe.

$\text{C}_{37}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (524,55). Ber. C 84,72, H 3,84, N 5,34.
Gef. C 84,86, H 3,96, N 5,21.

b) Durch Kondensation des Oxychinons IV mit o-Phenyldiamin: Reaktion und Reinigung wie unter a. Das Produkt ist in allen seinen Eigenschaften mit dem bei a erhaltenen identisch.

c) Durch Umsetzen des Benzoylderivats Va des Oxychinons mit o-Phenyldiamin: 0,07 g Va wurden in etwa 50 ccm siedendem Eisessig gelöst und die orangegelbe heiße Lösung mit einer kaltgesättigten alkohol. Lösung von 0,07 g o-Phenyldiamin versetzt. Die Lösung färbte sich grüngelb, wobei sich zunehmend dunkelrote Nadeln abschieden. Es wurde noch 10 Min. am Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten das schon sehr reine Reaktionsprodukt abgesaugt. Schmp. 284° , Mischschmp. mit einem nach a erhaltenen Produkt ebenfalls bei 284° . Beide Substanzen gleichen sich in allen ihren Eigenschaften. Zur Analyse wurde noch 3mal abwechselnd aus Benzol und Xylol umkristallisiert.

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (420,44). Ber. C 85,70, H 3,84, N 6,66.
Gef. C 85,90, H 3,76, N 6,83.

Reaktion des Dibenzoylderivats des Hydrochinons (III) bzw. des Tribenzoylderivats des Oxyhydrochinons (VI) mit o-Phenyldiamin.

0,08 g III²³ bzw. VI und 0,05 g o-Phenyldiamin wurden 1 Std. auf 180° erhitzt und das dunkelbraune Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht. Dessen trockene Benzollösung wurde jeweils durch eine Al_2O_3 -Säule 50×5 mm (neutralisiert, st. n. Br., *Riedel de Haën*, Akt. St. IV bis V) geschickt und mit Benzol nachgewaschen, bis sich die gelbe Zone jeweils im Filtrat befand, während in der Säule je eine dunkle schmutzigbraune und eine rote zurückblieben. Aus der roten Zone ließ sich mit Benzol und Methanol in beiden Fällen eine Substanz isolieren, die sich mit dem Oxydibenzypyrenophenazin VII als identisch erwies. Aus den beiden gelben Filtraten wurden jeweils wenig gelbe Plättchen und Nadeln erhalten, die mit dem vorhin beschriebenen Benzoylderivat VIII des Oxyphenazins in ihren Eigenschaften gleich sind. Schmp. 300° (*Kofler*), Mischschmp. mit dem vorhin unter a dargestellten 301° (*Kofler*).

Meinem hochverehrten Lehrer und Institutsvorstand Herrn Prof. Dr. A. Zinke danke ich für die Anregungen zu dieser Arbeit und für die Überlassung des Themas.

²³ Darstellung nach A. Zinke und Mitarb.²⁰.