

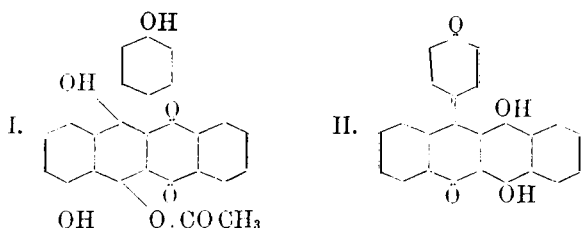
677. Hugo Voswinckel und Fritz de Weerth: Studien in der Naphthacenreihe.

[III. Mitteilung.]

(Eingegangen am 27. November 1909.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ hat der eine von uns einige Einwirkungsprodukte von Phenolen auf Naphthacendichinon beschrieben.

Während nun, wie sich gezeigt hat, eine Anzahl von Phenolen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen sich einfach an das Chinon anlagert, wurde bei der Einwirkung von Benzophenol ein Produkt erhalten, in welchem sich neben einem Mol. Phenol auch ein Mol. Essigsäure angelagert hatte (Formel I).



Diese Reaktion vollzieht sich, wie erwähnt, bei Wasserbadtemperatur. Erhitzt man höher, bis zum Sieden, und wendet die doppelte Menge Schwefelsäure an, so spaltet das zunächst gebildete Produkt (Formel I) ein Mol. Essigsäure und ein Mol. Wasser ab unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff (Reduktion zweier Ketogruppen). Der so entstehende neue Körper ist demnach anzusprechen als

Pheno-dioxy-naphthacenchinon (Formel II).

10 g Naphthacendichinon, 10 g Phenol, 100 ccm Eisessig, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden zunächst eine Stunde auf dem Wasserbade und sodann, nach Abscheidung des lehmfarbenen Additionsproduktes (Formel I), noch eine Stunde auf freier Flamme zum ganz gelinden Sieden erwärmt. Hierbei verwandelt sich der lehmfarbene Niederschlag in ein ziegelrotes Krystallpulver, welches, nach dem Erkalten abfiltriert, mit Eisessig gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert, dunkelrote, an den Enden zugespitzte Prismen oder spindelförmige Krystalle ergab. Sie lösen sich in warmer verdünnter Natronlauge mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die sich beim Erwärmen nicht verändert.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 458 [1909].

0.1625 g Sbst.: 0.4706 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1668 g Sbst.: 0.4788 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₂₄H₁₄O₄. Ber. C 78.69, H 3.83
Gef. » 78.98, 78.28, » 4.21, 4.21.

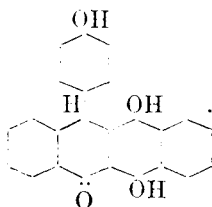
Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (20 Min.) liefert die Substanz ein Diacetat von der Zusammensetzung C₂₄H₁₂O₄(C₂H₃O)₂. Schmp. 264°.

0.1469 g Sbst.: 0.4026 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1617 g Sbst.: 0.4388 g CO₂, 0.0604 g H₂O.

C₂₈H₁₈O₆. Ber. C 74.67, H 4.00.
Gef. » 74.75, 74.01, » 4.55, 4.15.

Die große Neigung des Naphthacendichinons, sich zu Dioxy-naphthacenchinon zu reduzieren, tritt demnach auch bei dem vorstehend beschriebenen Derivat in die Erscheinung und geht offenbar auf Kosten des im Überschuß vorhandenen Phenols vor sich. Stellt man das Pheno-dioxy-naphthacenchinon in zwei getrennten Operationen dar, indem man das zunächst gebildete Additionsprodukt isoliert und durch Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure allein weiter kondensiert, so geht die Reduktion auf Kosten eines Teiles des Dichinons vor sich, welches hierbei eine weitergehende Umwandlung erleidet und nebenbei ein Produkt liefert, welches sich als identisch mit dem schon früher ¹⁾ erwähnten Körper von der Zusammensetzung C₂₄H₁₆O₅ erwies. Er zeigte den gleichen Schmp. 174°, die gleichen Farbenreaktionen und ergab das gleiche Acetat vom Schmp. 172°.

Oxyphenyl-dioxy-dihydro-
naphthacen-keton,



5 g Pheno-dioxy-naphthacenchinon wurden unter gelindem Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert, mit Natriumhydro-sulfit bis zum Farbenumschlag von Violett zu Hellorange versetzt und sodann mit Salzsäure angesäuert. Die ausfallenden orangefarbenen Flocken wurden in heißem Alkohol, worin sie schwer löslich sind, aufgenommen, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und von den zunächst ausfallenden Verunreinigungen abfiltriert. Aus der Lösung schied sich auf weiterem Zusatz von Wasser ein orange-

¹⁾ Diese Berichte 42, 463 [1909].

farbener Krystallbrei ab, der, nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, ein orangefarbenes Krystallpulver vom Schmp. 225° ergab. In Natronlauge, sowie in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

0.1648 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.4749 g CO_2 , 0.0719 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 78.26, H 4.35

Gef. » 78.59, » 4.89.

Durch Kochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (10 Min.) wurde ein Triacetat in Gestalt eines hellgelben Krystallpulvers erhalten, welches nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Blutkohle keinen scharfen Schmelzpunkt zeigte, sondern sich zwischen $206-210^{\circ}$ langsam zersetzte.

0.1668 g Sbst. (bei 103° getrocknet): 0.4748 g CO_2 , 0.0627 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$. Ber. C 72.87, H 5.00.

Gef. » 72.63, » 4.45.

Bei Anwendung anderer Reduktionsmittel verläuft die Reduktion anders.

Es wurden z. B. 2 g Pheno-dioxy-naphthacenchinon mit 50 ccm Eisessig übergossen, zum Sieden erhitzt und allmählich mit 5 g Zinkstaub versetzt, nach einer Stunde heiß filtriert und mit Wasser gefällt. Das so erhaltene hellgelbe Krystallpulver wurde aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Blutkohle umkrystallisiert. Hellgelbes Krystallpulver ohne scharfen Schmelzpunkt, welches sich bei $282-300^{\circ}$ allmählich zersetzte. In verdünnter Natronlauge löst es sich beim Erwärmen mit rein blauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

0.1674 g Sbst.: 0.4941 g CO_2 , 0.0731 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 81.82, H 4.54.

Gef. » 82.37, » 4.85.

Die Substanz hat demnach ein Sauerstoffatom verloren.

Durch 10 Min. langes Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink ergab der Körper ein Acetat vom Schmp. 171° .

0.1640 g Sbst.: 0.4727 g CO_2 , 0.0743 g H_2O .

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 79.18, H 4.57.

Gef. » 78.61, » 5.04.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.