

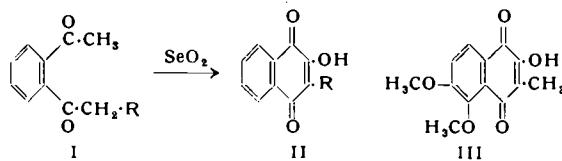
Neue Synthese von 2-Oxy-3-alkyl-naphthochinonen

Von Prof. Dr. F. WEYGAND, Dipl.-Chem. H. WEBER
und Dr. G. EBERHARDT

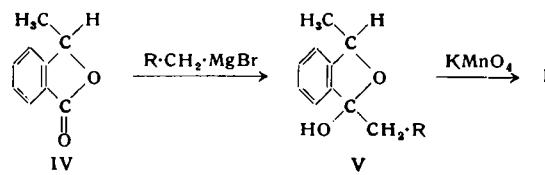
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

Bei den bekannten Synthesen von 2,3-Dioxy-naphthochinonen-1,4 aus o-Phthalaldehyden und Glyoxal^{1, 2, 3, 4, 5}) läßt sich das Glyoxal nicht durch Methyl-glyoxal oder Phenyl-glyoxal ersetzen¹). Die Synthese ist demnach nicht zur Gewinnung von in β -Stellung alkylierten Oxy-naphthochinonen geeignet, wenn man nicht von den schwer zugänglichen alkylierten o-Phthalaldehyden ausgehen will.

Wir berichten über eine weitere, recht variationsfähige Synthese der gesuchten Verbindungen. Läßt man auf o-Diacetylbenzol^{6, 7}) in der Wärme in wäßrigem Isopropanol Selendioxyd (Selenige Säure) einwirken, so färbt sich die Lösung alsbald rot. Es gelingt, eine geringe Menge 2-Oxy-naphthochinon-1,4 zu isolieren. Daneben sind offenbar Di-naphthochinone entstanden, die nicht untersucht wurden. Recht glatt verläuft aber die Ringschlußreaktion mit o-Diacylbenzolen (I), die eine Acetyl-Gruppe und eine längerkettige Acyl-Gruppe tragen. So liefert das o-Acetyl-propionylbenzol (I, R = CH_3) in guter Ausbeute das 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-1,4 (II, R = CH_3) und ebenso das o-Acetyl-n-butyrophenon (I, R = C_2H_5) das 2-Oxy-3-äthyl-naphthochinon-1,4 (II, R = C_2H_5). In geringen Mengen bilden sich hierbei auch die in 2-Stellung nicht hydroxylierten Verbindungen, die jedoch keine Zwischenprodukte bei der Synthese sind. Denn β -Methyl-naphthochinon-1,4 bleibt unter den Reaktionsbedingungen unverändert. Die Reaktion gelang ferner glatt mit 1-Acetyl-2-propionyl-3,4-dimethoxy-benzol, das das 2-Oxy-3-methyl-5,6-dimethoxy-naphthochinon-1,4 (III), Fp 195–196°, ergab.



Die erforderlichen o-Diacyl-benzole können auf verschiedene Weisen gewonnen werden. o-Diacetyl-benzol wurde von *Riemerschneider*⁶) und von *Winkler*⁷) erstmals durch Oxydation von o-Äthyl-acetophenon gewonnen. Dieses läßt sich nach den angegebenen Verfahren nur schwer herstellen, und so haben wir es und die homologen Ketone aus Äthylbenzol über das o-Jod-äthylbenzol und dessen Grignard-Verbindung durch Umsetzung mit Aldehyden und Oxydation mit Chromsäure zunächst gewonnen. Besser und einfacher setzt man das o-Amino-äthylbenzol als Diazoniumsalz mit den Aldoximen nach *Beech*⁸) um. Die Ausbeute beträgt an o-Äthyl-acetophenon 25–30% d.Th. und nimmt bei den homologen Ketonen ab. Vielseitiger anwendbar ist die Grignardierung von Methyl-phthaliden (IV), die leicht aus den Phthalaldehydsäuren zugänglich sind.



Dieses Verfahren führt jedoch nur zum Ziel, wenn man nach der Addition von Alkylmagnesiumhalogeniden (nicht den Jodiden!) die Grignard-Lösung mit Magnesiumnitrat-Lösung zersetzt und ohne Isolierung der Oxy-phthalane sofort mit Permanganat zum Diketon oxydiert. Beim Versuch der Isolierung von V wird Wasser abgespalten und die Oxydation liefert kaum mehr Diketon. So wurde auch das 1-Acetyl-2-propionyl-3,4-dimethoxybenzol aus Opiansäure erhalten.

Bei der Ausarbeitung der Diketon-Synthese war uns die Beobachtung sehr nützlich, daß die o-Diacyl-benzole beim Erwär-

¹⁾ F. Weygand, Ber. dtsc. chem. Ges. 75, 625 [1942].
²⁾ F. Weygand u. K. Henkel, ebenda 76, 818 [1943].
³⁾ F. Weygand, K. Vogelbach u. K. Zimmermann, Chem. Ber. 80, 391 [1947].
⁴⁾ F. Weygand, H. Weber u. J. F. Grove, Chem. and Ind. 1954, 106.
⁵⁾ J. J. Brown u. G. T. Newbold, J. chem. Soc. [London] 1954, 1076.
⁶⁾ R. Riemerschneider, Gazz. chim. Ital. 77, 607 [1947].
⁷⁾ W. Winkler, Chem. Ber. 81, 256 [1948].
⁸⁾ W. F. Beech, J. chem. Soc. [London] 1954, 1297.

men in essigsaurer Lösung mit prim. aromatischen Aminen sehr intensive Farbreaktionen (je nach Konstitution violett, blau, grün) ergeben. So lassen sich arom. prim. Amine (z. B. p-Aminobenzoesäure, p-Amino-salicylsäure) auch auf Papierchromatogrammen leicht nachweisen⁹).

Die vorliegend mitgeteilte Synthese sollte die Darstellung aller nur denkbaren Alkyl-oxy-naphthochinone, die im Zusammenhang mit den Seeigelfarbstoffen von Interesse sind, ermöglichen. (Erscheint ausführlich in den Chem. Ber.).

Eingeg. am 5. Oktober 1954 [Z 131]

Schnellbestimmung von Bromid in konzentrierten Chloridlösungen

Von JÖRG JASKOWSKY
Institut für Mineralogie der T.U. Berlin-Charlottenburg

Mit diesem Verfahren können kleine Bromid-Mengen in wenigen Minuten in stark chloridhaltigen Lösungen, wie sie in der Kalifabrik vorkommen, mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Man gibt in einer „Vortitration“ solange Chlorwasser aus einer Bürette zu der mit Schwefelkohlenstoff unterschichteten Bromid-Lösung, bis alles Bromid oxydiert ist. Das nach jedem Zusatz von Chlorwasser ausgeschiedene Brom wird durch Schütteln in Schwefelkohlenstoff gelöst. Als Titrationsgefäß benutzt man einen 250-cm³-Ausäthertrichter, in welchem sich 20 cm³ der Analysenlösung und ca. 10 cm³ Schwefelkohlenstoff befinden. Das Chlorwasser ist ungefähr $1/10$ normal. Eine Titerstellung ist nicht erforderlich.

Im vorliegenden Verfahren genügt es zu wissen, wann der Äquivalenzpunkt gerade sicher überschritten ist. Ein geringer Chlorüberschuß beeinträchtigt das Analysenergebnis nur unbedeutend.

Beobachtet man die wäßrige Schicht nach jeder Chlorwasser-Zugabe, so sieht man deutlich eine braungelbe Bromwolke um die Zuflußstelle. Nach Umschütteln mit Schwefelkohlenstoff verbleibt nur wenig Brom in der wäßrigen Schicht, während sich der Schwefelkohlenstoff immer tiefer braunrot färbt. Der Brom-Gehalt der wäßrigen Schicht nimmt entsprechend der Brom-Gesamt-konzentration zu und färbt sie gelb. Wird die Gelbfärbung so stark, daß man die Brom-Ausscheidung bei erneutem Chlorwasser-Zusatz nicht mehr erkennt, entfernt man die Schwefelkohlenstoff-Schicht und ersetzt sie durch eine neue. Nähert man sich dem Äquivalenzpunkt, so hellt sich die gelbe wäßrige Schicht bei weiterem vorsichtigen Chlorwasser-Zusatz wieder auf. Sie wird bei beendet Reaktion durch Bildung von Bromchlorid, BrCl , farblos. Um die Brom-Ausscheidung mit Sicherheit zu vervollständigen, fügt man nun noch etwa 0,5 cm³ Chlorwasser hinzu und löst dann durch mehrmaliges Erneuern des Schwefelkohlenstoffs und Ausschütteln das restliche Brom heraus. Schließlich überzeugt man sich mit einer weiteren Portion Schwefelkohlenstoff nach Zugabe von Chlorwasser davon, ob die Brom-Ausscheidung quantitativ war.

Alles Brom ist nun im von der „Chloridlauge“ getrennten Schwefelkohlenstoff gelöst. Es kann dort unmittelbar nach Zugabe von verdünnter Salzsäure und festem Kaliumjodid ohne besonderen Indikator mit n/10 Thiosulfat titriert werden. Das durch Brom in äquivalenter Menge abgeschiedene Jod färbt den Schwefelkohlenstoff tief violett.

Zwar ist die Entfärbung im Äquivalenzpunkt äußerst scharf; da aber die Reduktion des im Schwefelkohlenstoff gelösten Jods nicht momentan verläuft, ist eine schnelle Zugabe des Thiosulfats gegen Ende der Reaktion zu vermeiden.

1 ml n/10 Thiosulfat-Lösung entspricht 7,99 mg Brom. Eine Bestimmung dauert etwa 15 min. Der relative Fehler einer Einzelbestimmung beträgt selten mehr als 1–2 %. Als Versuchslösung wurde eine Kaliumbromid-Lösung verwendet, die 4 g Brom und die fünfzigfache Menge Chlorid im Liter enthielt.

Herr Direktor Dr. Reeh ermöglichte die Ausführung dieser Arbeit im Kalierwerk Hattorf, wofür ihm besonders gedankt sei.

Eingeg. am 21. Sept. 1954 [Z 133]

⁹⁾ Die von *Winkler*⁷⁾ angegebene Reaktion mit Aminosäuren ist viel weniger empfindlich. Von den prim. arom. Aminen können mit o-Diacetyl-benzol noch Mengen bis herunter zu 10^{-6} g/cm³ nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, daß außer den Aminobenzol-sulfonamiden auch das Marfanil-hydrochlorid, das eine Aminomethyl-Gruppe trägt, eine intensive Farbreaktion mit o-Diacetyl-benzol gibt, die schneller in neutralem als in saurem Medium auftritt. Dieses „Sulfonamid“ kann bekanntlich im Gegensatz zu den Aminobenzol-sulfonamiden nicht durch Diazotierung und Kupplung bestimmt werden.