

α - und β -Naphthochinon-mono-imine

Von Prof. Dr. A. LÜTTRINGHAUS
und Dipl.-Chem. HELMUT WULFF¹⁾

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breg.

Das β -Naphthochinon-1-imin (I) und das α -Naphthochinon-monoimin (II) wurden in reinem, kristallisiertem Zustand noch nicht isoliert. L. und M. Fieser²⁾ erhielten sie bei Redoxpotential-Messungen in Lösung und stellten ihre Zersetzungsfest.

Durch Einwirkenlassen des hochaktiven, nach Kuhn und Hammer³⁾ gewonnenen Bleidioxyds auf reine Aminonaphthole glückte uns die Isolierung von kristallisiertem I und II wie folgt:

I: Man löst 2,5 g α -Amino- β -naphthol-hydrochlorid in 100 cm³ ausgekochtem Wasser bei 60 °C unter CO₂-Durchleiten, fügt festes Na-acetat zu, saugt den farblosen Niederschlag unter CO₂ ab, wäscht mit ausgekochtem Wasser und trocknet im Vakuum über P₂O₅. Man löst die erhaltenen 2 g Amino-naphthol, dessen Reinheit für das weitere Gelingen entscheidend ist, in 50 ml absol. Äther und schüttelt mit 4 g aktivem PbO₂ und 5 g gegliühtem Na₂SO₄ 5 min kräftig, filtriert die gelbe Lösung, wäscht mit 2×20 ml absol. Äther nach, kühlt die vereinigten Filtrate auf -70 °C, saugt die gelben Blättchen von I ab und trocknet im Vakuum. Die eingegangte Mutterlauge liefert analog eine zweite Fraktion. Vakuumsublimation bei 0,2 mm ergibt 0,9 g entsprechend 45 % d.Theorie Reinprodukt als grünstichig gelbe Nadeln, Fp 95 °C. (C₁₀H₇ON: ber.: C 76,41 %, H 4,49 %, N 8,91 %; gef.: C 76,07 %, H 4,88 %, N 9,01, 8,85 %).

Das Imin ist gegen Licht recht beständig, wird aber durch Feuchtigkeit unter Braunfärbung und NH₃-Bildung rasch verändert. Es lässt sich jedoch in wäßrigem Alkohol jodometrisch scharf titrieren, wobei nicht Dioxynaphthalin, sondern Aminonaphthol entsteht. Die Reduktion von I verläuft also rascher als die Hydrolyse. I färbt die Haut braun. Mit konz. H₂SO₄ tritt tiefe Rotfärbung ein, die nach etwa 10 min in dunkelblau übergeht. Das IR-Spektrum¹⁾, von Dipl.-Phys. Raupp fest (in KBr) und in CCl₄ aufgenommen, zeigt die gleiche CO-Bande wie α -Naphthochinon bei knapp 6 μ und eine scharfe NH-Bande bei 3,2 μ . Das spricht gegen eine intramolekulare H-Brücke, für die auch modellmäßig der N---O-Abstand zu groß ist.

II: Das nach Fieser²⁾ erhaltene 4-Amino-1-naphthol-hydrochlorid wird wie oben in das freie, sehr luftrömpfindliche Amin verwandelt. Man schüttet wiederum mit PbO₂ und Na₂SO₄ 10 min und arbeitet auch genau so weiter, jedoch unter möglichstem Lichtausschluss. Das Imin II ist heller gelb als I und lässt sich im Vakuum nur schlecht, unter Hinterlassung von Rückstand, sublimieren. Es hat keinen festen Schmelzpunkt; bei 75–80 °C beginnt Dunkelfärbung. Die höhere Empfindlichkeit zeigt sich in einem N-Defizit bei der Analyse. (C₁₀H₇ON: ber.: C 76,4 %, H 4,46 %, N 8,92%; gef.: C 76,26 %, H 4,48 %, N 5,65, 5,84 %).

Da die C-, H-Werte gut stimmen, ist partiell einfache Hydrolyse eingetreten. Konz. H₂SO₄ gibt eine leuchtend gelbe Färbung.

Das IR-Spektrum (in CCl₄) zeigt die gleiche scharfe CO-Bande bei 6 μ wie das Chinon; die NH-Bande ist nicht so ausgeprägt wie bei I, liegt aber an der gleichen Stelle (knapp 3,2 μ).

Eingeg. am 26. März 1955 [Z 173]

Steroid-Trithione*)

Von Prof. Dr. ARTHUR LÜTTRINGHAUS,
Dipl.-Chem. HANS TREFZGER
und Dr. ULRICH SCHMIDT

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Breg.

Die von U. Schmidt⁴⁾ 1951 und ein Jahr später unabhängig von Lozac'h⁵⁾ gefundene Trithion-Synthese aus β -Ketoestern, Tetraphosphorokasulfid und Schwefel ist zur Gewinnung aliphatischer und hydroaromatischer Trithione besonders geeignet. Mit ihr haben wir Trithione mit dem halbaromatischen Skelett des Equilenins sowie einfacheren Körpern dieses Typs mit drei Ringen gewonnenen.

Als Ausgangsmaterial für das 3,4-Dihydronaphto-2,1-trithion (II) diente der durch Kondensation von α -Tetralon mit Oxalester

¹⁾ Aus Diplomarbeit H. Wulff, Freiburg 1953; dort auch genauere Angaben über UV- und IR-Spektren.

²⁾ L. F. u. M. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 56, 1565 [1934].

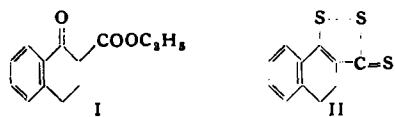
³⁾ Organ. Syntheses [London] 17, 9, 69.

⁴⁾ Über Trithione, VIII. Mitt.; VII. Mitt.: A. Lüttringhaus u. H. Goetze, diese Ztschr. 64, 661 [1952].

⁵⁾ U. Schmidt, Dipl.-Arbeit Freiburg 1951; D.B.P. 909097 vom 27. 2. 1951 der Dr. W. W. A.G. (Erl. U. Schmidt u. A. Lüttringhaus).

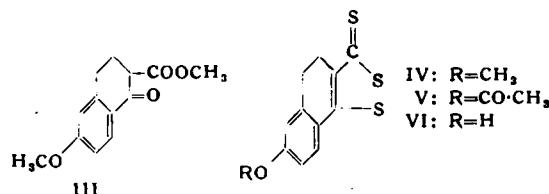
⁶⁾ N. Lozac'h u. L. Legrand, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 234, 1291 [1952].

und nachfolgende Decarbonylierung (die Hückelsche Methode⁶⁾ ließ sich durch Verwendung von Glaspulver verbessern) gut zugängliche Ketoester I.



Bei dessen Trithionierung bewährte sich, wie in den weiter beschriebenen Fällen, das l. c.⁴⁾ ausgearbeitete Verfahren mit P₄S₁₀+S in Schwefelkohlenstoff im Rührautoklav bei 140 °C (1 h), weil dabei alle Komponenten weitgehend homogen gelöst vorliegen. Das über das Quecksilberchlorid-Addukt isolierte, durch Hochvakuumsublimation gereinigte Trithion (II) bildet aus Aceton oder Alkohol rote Kristalle, Fp 87 bis 88 °C. Die Analyse ber. für C₁₁H₈S₃: C 55,89, H 3,41, S 40,69 %; (gef. C 55,93, H 3,39, S 40,68 %) beweist, daß ein Dihydronaphthalin-trithion vorliegt, also noch keine Dehydrierung am C₃–C₄ durch den Schwefel eintritt. Überdies ist das vollaromatische Naphtho-2,1-trithion bekannt (Fp 170 °C)⁷⁾.

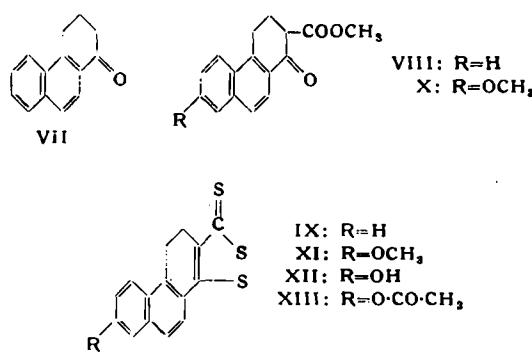
Als Ausgangsmaterial für ein hydroxyl-haltiges Trithion mit drei Ringen diente der Ketoester III, der nach Bachmann und Thomas⁸⁾ vom m-Methoxy-phenylmagnesiumjodid aus durch Umsetzung mit Äthylenoxyd, Ersatz des Hydroxyls durch Brom, Malonestersynthese usw. und Ringschluß gewonnen wurde. Die veresterte Carboxyl-Gruppe wurde wiederum mittels Oxalester und Decarbonylierung eingeführt. Die Trithionierung von III wie oben liefert das Methoxy-trithion IV in orangegelben Blättchen (aus Eisessig) vom Fp 151 °C. (C₁₂H₁₀OS₃: ber. C 54,13, H 3,75 %; gef. C 54,21, H 3,98).



Die Entmethylierung nach Prey⁹⁾ durch zweistündiges Erhitzen mit zehnfacher Menge Pyridin-HCl auf 190 °C verlief glatt. Das Phenol (VI) wurde zunächst durch kochendes Acetanhydrid acetyliert; das Acetat (V) kommt aus 85 proz. Essigsäure in dunkelroten Blättchen vom Fp 165–166 °C. (C₁₂H₁₀O₂S₃: ber. C 53,06, H 3,40%; gef. C 53,26, H 3,35%).

Das durch Verseifung mit kochender Salzsäure daraus erhaltene Phenol (VI) ist alkalilöslich und bildet braune Nadeln, Fp 212 bis 213 °C.

Zur Gewinnung des 3,4-Dihydrophenanthreno-2,1-trithions (IX) diente das nach Wilds¹⁰⁾ vom α -Naphthyl-magnesiumbromid aus gewonnene Keton (VII), das auf dem geschilderten Wege zum Ketoester (VIII) umgesetzt wurde.



Dessen Trithionierung, wie oben ausgeführt, verlief normal und ebenfalls ohne begleitende Dehydrierung; Reinigung über das HgCl₂-Addukt. IX kommt aus Aceton in violettroten Kriställchen Fp 185 °C, deren Lösungsfarbe dunkelrot ist. (C₁₅H₁₀S₃: ber. C 62,89, H 3,51, S 33,58%; gef. C 62,38, H 3,79, S 32,7%).

⁶⁾ W. Hückel u. E. Goeth, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1285 [1924].

⁷⁾ L. Legrand, Y. Mollier u. N. Lozac'h, Bull. Soc. chim. France 1953, 327.

⁸⁾ W. E. Bachmann u. D. G. Thomas, J. Amer. chem. Soc. 64, 94 [1942].

⁹⁾ V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 445 [1942]; B. Böttcher u. A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. 557, 89 [1942].

¹⁰⁾ A. L. Wilds, J. Amer. chem. Soc. 64, 1424 [1942].