

218. A. Skita und W. Rohrmann: Über die Kernhydrierung mehrkerniger Chinone, III. Mitteil.: Phenanthrenchinon, 1.4-Naphthochinon und 1.4-Anthrachinon.

[Aus d. Organ. Institut d. Techn. Hochschule, Hannover.]

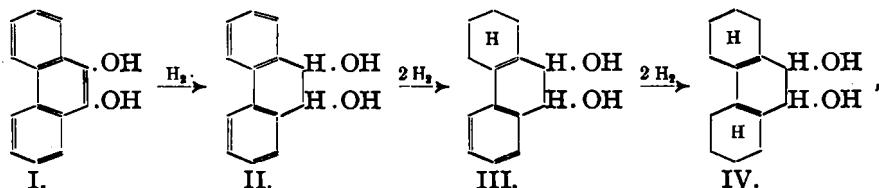
(Eingegangen am 3. Mai 1930.)

Das erste kernhydrierte Chinon, das 5-8-Tetrahydro-1.4-naphthochinon (VI), wurde von E. Bamberger¹⁾ durch Reduktion von α -Naphthylamin mit Natrium und Amylalkohol und Chromsäure-Oxydation des so erhaltenen 5-8-Tetrahydro-naphthylamins-(I) erhalten. Die geringe Ausbeute nach dieser Darstellung war die Ursache, daß die Derivate dieses Chinons heute noch fast unbekannt sind. Die Chemie der kernhydrierten Chinone erfuhr bis zur Zeit der katalytischen Hydrierung keine weitere Förderung.

Es ist das Verdienst von G. Schroeter²⁾ und J. v. Braun³⁾ erkannt zu haben, daß die hydrierten mehrkernigen Kohlenwasserstoffe und Anthranole, wie sie beispielsweise aus Anthracen oder Anthrachinon bei der Nickel-Hydrierung unter Anwendung höherer Temperatur gebildet werden, bei der Chromsäure-Oxydation leicht in partiell oder total kernhydrierte Chinone übergehen.

Ein zweiter, einfacherer Weg war durch die Erkenntnis gegeben, daß durch die Reduktions-Katalyse bei niedriger Temperatur⁴⁾ — sei es mit Nickel oder Edelmetallen — die mehrkernigen Chinone direkt, also ohne Sauerstoff-Verlust, über die kernhydrierten Hydrochinone in die entsprechenden hydrocyclischen Chinone überführt werden können. Da auch nach der eleganten O. Dielsschen Dien-Methode⁵⁾ kernhydrierte Chinone einfacher als nach der alten Bambergerschen Methode zugänglich geworden sind, lassen sich die Probleme der kernhydrierten Chinone nunmehr wesentlich leichter als vorher behandeln.

Es fehlte beispielsweise, wie schon J. v. Braun⁶⁾ angedeutet hat, in der Reihe der Hydrierungsprodukte des Phenanthrenchinons-(9.10), welche vom 9.10-Dioxy-phenanthren (I) bis zum 9.10-Dioxy-dihydro-1.8-oktahydro-phenanthren (IV) führen, noch das 1.4-Tetrahydro-9.10-dioxy-dihydro-phenanthren (III):



¹⁾ E. Bamberger, F. Lengfeld, B. 28, 1130 [1890].

²⁾ B. 57, 2000 [1924].

³⁾ J. v. Braun, O. Bayer, B. 58, 2667, 2682 [1925].

⁴⁾ A. Skita, Dtsch. Reichs-Pat. 461232 vom 30. 3. 1924, übertragen auf die I.-G. Farbenindustrie A.-G.; C. 1928, II 1385; B. 58, 2685 [1925], 60, 2522 [1927].

⁵⁾ O. Diels, K. Alder, B. 62, 2363 [1929].

⁶⁾ J. v. Braun, O. Bayer, B. 59, 920 [1926].

das sich zu dem von J. v. Braun³⁾ beschriebenen 1-4-Tetrahydro-phenanthrenchinon-(9,10) oxydieren lassen mußte. Es zeigte sich, daß die Herstellung dieser Substanz nicht einfach ist. Während die Anthrachinon-Hydrierung leicht in Konzentrationen durchzuführen ist, bei welchen die Wasserstoff-Aufnahme schon nach 3 Molen aufhört und daher als alleiniges Reaktionsprodukt ausschließlich 1-4-Tetrahydro-anthrachydrochinon gebildet wird, ist es bei der Partial-Kernhydrierung des Phenanthrenchinons trotz zahlreicher Variation der Konzentration des Lösungsmittels, der Säure, der Substanz und des Katalysators bisher nicht gelungen, einen Stillstand der Wasserstoff-Aufnahme festzustellen, so daß die Wasserstoff-Aufnahme nach 4 Molen, d. h. nach der theoretischen Absorption bis zu dem gesuchten Glykol, abgebrochen werden mußte. Die günstigste Zusammensetzung der Hydrierlösung, wie sie im experimentellen Teil angegeben ist, konnte daher nur empirisch aus der besten Ausbeute an dem gesuchten Glykol ermittelt werden.

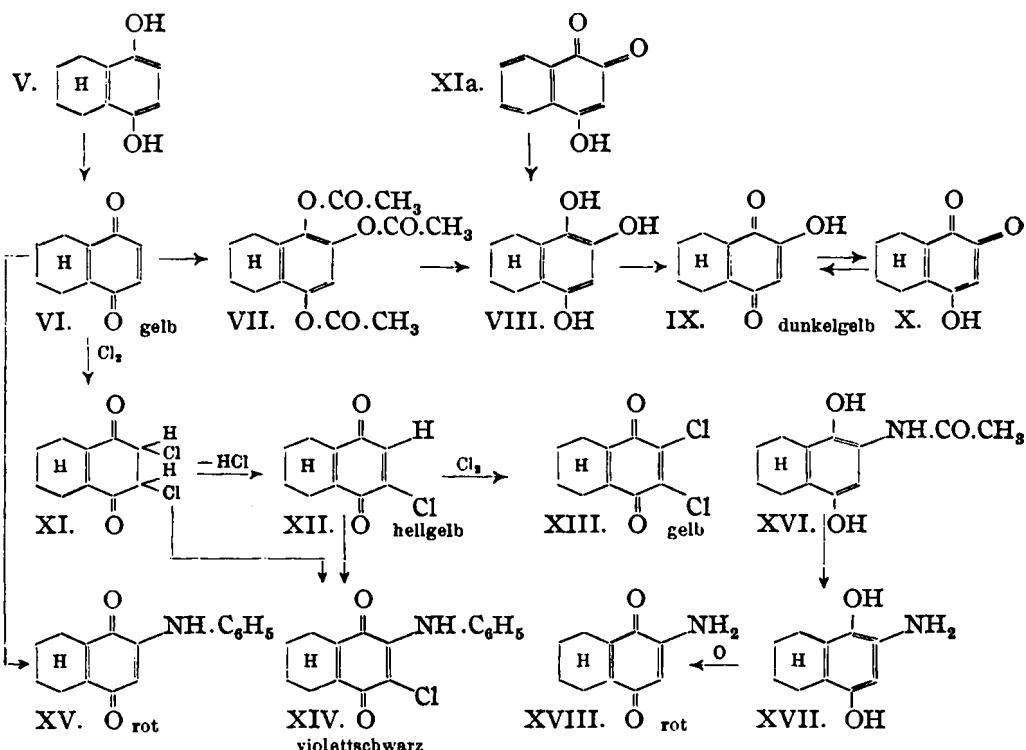
Da dieses Glykol wenig luft-beständig ist, wurde es nur im Kohlensäure-Strom und im Vakuum ohne wesentliche Zersetzung erhalten; aber auch da zeigte es sich, daß weder das auf diese Weise erhaltene Glykol, noch das durch Oxydation daraus erhaltene Tetrahydro-phenanthrenchinon völlig analysenrein waren. Infolgedessen wurde die Substanz nach dem Eindampfen im Vakuum unter Einleiten von Kohlensäure acetyliert und die nach diesem Verfahren zu ca. 80% d. Th. erhältliche, aus Alkohol umkristallisierte Diacetylverbindung vom Schmp. 172—173° hergestellt. Diese ergab verseift das freie 1-4-Tetrahydro-9,10-dioxy-dihydro-phenanthren, welches mit Ferrichlorid zum 1-4-Tetrahydro-phenanthrenchinon-(9,10) oxydiert wurde. J. v. Braun und O. Bayer geben für diese Substanz, die sie als gelbes Produkt beschreiben, das aus Alkohol und Äther undeutlich krystallisiert, den Schmp. 90—100° an. Nach obigem Verfahren hergestellt, konnte dieses Chinon aus Aceton und Alkohol in wohl ausgebildeten, braungelben Nadeln, die unter Zersetzung den Schmp. 120—130° zeigen, erhalten werden.

Das 1-4-Tetrahydro-phenanthrenchinhydrone krystallisierte in glänzenden, schwarzen Blättchen, als die alkoholische Lösung des 1-4-Tetrahydro-9,10-dioxy-dihydro-phenanthrens 24 Stdn. unverschlossen stehen blieb. Trotz mehrfacher Wiederholung dieses Versuches konnte diese Substanz nicht wieder in völlig analysenreiner Form erhalten werden.

Nach Auffüllung dieser Lücken in der Reihe des hydrierten Phenanthrenchinons zeigte sich, daß die Herstellung des 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinons durch die katalytische Hydrierung des 1,4-Naphthochinons mit kolloidem Platin in saurer Lösung glatt erfolgen kann. Es bildet sich zunächst durch Zufuhr von 3 Molen Wasserstoff das 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon (V), das leicht zu dem gelben 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon (VI) oxydiert werden kann. Da dieses Produkt auf diese Weise leicht in einer guten Ausbeute zu erhalten ist, konnte es nunmehr zur Herstellung einiger noch unbekannter Derivate, namentlich seiner hydroxylierten und aminierten Abkömmlinge, verwendet werden.

Das 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon (V), hergestellt durch katalytische Hydrierung des 1,4-Naphthochinons, zeigte nach dem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle den Schmp. 176

bis 177° . Die Diacetylverbindung dieser Substanz, deren Schmp. 186 bis 187° mit dem von O. Diels und K. Alder⁵⁾ angegebenen übereinstimmend



gefunden wurde, ergab bei der Verseifung mit alkohol. Kali das 5,8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser einmal den Schmp. $180-181^{\circ}$ aufwies, dann aber nach weiterer Krystallisation aus Wasser wieder Schmelzpunkts-Konstanz bei $176-177^{\circ}$ erreichte. Nach E. Bamberger schmilzt diese Substanz zwischen $172-172.5^{\circ}$, nach O. Diels und K. Alder bei 185° . Da letztere Autoren bereits auf die starken Schmelzpunkts-Unregelmäßigkeiten dieser Substanz hingewiesen haben, wurde das 5,8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon noch auf einem anderen Wege hergestellt, nämlich durch Hydrierung des 1,4-Diacetoxy-naphthalins und Verseifung des Tetrahydrids mit alkohol. Kali. Die so hergestellte Substanz schmolz, aus Wasser krystallisiert, ebenfalls bei $176-177^{\circ}$.

Auf Ersuchen wurde diese Substanz nach den oben angegebenen Verfahren nochmals durch Hrn. Dipl.-Ing. R. Heitmann hergestellt. Die Schmelzpunkts-Konstanz lag in diesen Fällen, wobei aus Wasser, Essigester, Benzol und dem von O. Diels empfohlenen Acetonitril umkristallisiert wurde, wieder bei $176-177^{\circ}$, doch wurde in einzelnen Fällen auch der Schmp. $179-180^{\circ}$ erhalten. Es handelt sich also hier entweder, wie O. Diels und K. Alder annehmen, um eine Depressions-Erscheinung, hervorgerufen durch eine Verunreinigung der Substanz, welche analytisch nicht mehr nachweisbar ist, oder um eine Depressions-Erscheinung eines dimorphen Stoffes.

Chinon und Hydrochinon, in 50-proz. Essigsäure vereinigt, ließen das schon von E. Bamberger beobachtete, aber noch nicht analysierte 5-8-Tetrahydro-naphthochinhydrin in dunkelbraunen, glänzenden Nadeln ausfallen, die bei 118° schmelzen.

Durch Acetylierung des 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinons mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure wurde wie beim Benzo- und Naphthochinon eine Triacetylverbindung, das 5-8-Tetrahydro-1,2,4-triacetoxy-naphthalin (VII), erhalten, durch Verseifen entsteht daraus die Trioxyverbindung (VIII) und durch Oxydation der letzteren das gelbe 5-8-Tetrahydro-2-oxy-1,4-naphthochinon (IX). Da dieses Chinon mit *o*-Phenyldiamin ein Phenazin liefert, also auch als *o*-Chinon (X) reagiert, ist es tautomer mit diesem Chinon. Diese Substanz konnte auch durch Hydrieren des 4-Oxy-1,2-naphthochinons (XIa) (desmotrop mit dem 2-Oxy-1,4-naphthochinon⁷⁾) hergestellt werden, das hierbei in die Trioxyverbindung (VIII) überführt wird. Um dieses Chinon herzustellen, wurde 1,2-Naphthochinon durch Acetylierung in 1,2,4-Triacetoxy-naphthalin überführt, welches, verseift und oxydiert, 4-Oxy-1,2-naphthochinon liefert^{8).}

Merkwürdig ist, daß während die Hydrierung das 1,2,4-Triacetoxy-naphthalins zu der Tetrahydro-triacetoxy-Verbindung (VII) leicht durchzuführen ist, die katalytische Hydrierung des 1,2-Naphthochinons über dessen Hydrochinon hinaus, bisher noch nicht gelang. Da jedoch die Herstellung des 1,2-Naphthochinons aus β -Naphthol-natrium⁹⁾ und die Reduktion des α -Nitroso-naphthols durch Arbeiten in saurer Lösung wesentlich vereinfacht werden konnten, so daß das 1,2-Naphthochinon leicht und in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit in einer Ausbeute von 84% d. Th. erhältlich ist, ist es damit als bequemstes Ausgangsmaterial für die Darstellung des Tetrahydro-oxy-naphthochinons (IX bzw. X) zu empfehlen.

Beim Einleiten von Chlor in die gekühlte ätherische Lösung des 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinons wurde die gelbe Lösung farblos unter Bildung des 1,4-Diketo-2,3-dichlor- Δ -9,10-oktalins (XI). Dieses spaltet beim Kochen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung Salzsäure ab, wobei das hellgelbe 5-8-Tetrahydro-2-chlor-1,4-naphthochinon (XII) gebildet wird. Diese Substanz geht in essigsaurer Lösung beim Einleiten von Chlor in das tiefer gelbe 5-8-Tetrahydro-2,3-dichlor-1,4-naphthochinon (XIII) über. Das gelbe Tetrahydro-naphthochinon hat durch das erste Chloratom eine Erhöhung der Farbe erfahren, die durch das zweite Chloratom vertieft wurde. Ein noch tieferes Gelb zeigt das 5-8-Tetrahydro-2,3-dibrom-1,4-naphthochinon, welches auf analoge Weise gewonnen wurde.

Bei der Behandlung mit Anilin geht sowohl Substanz XI, als auch XII in die violettschwarze Chlor-anilino-Verbindung 5-8-Tetrahydro-2-anilino-3-chlor-1,4-naphthochinon (XIV) über. Das 5-8-Tetrahydro-2-anilino-1,4-naphthochinon (XV) wurde bei der Behandlung

⁷⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. 8, 300.

⁸⁾ J. Thiele, E. Winter, A. 311, 347 [1900].

⁹⁾ J. Stenhouse, Ch. Groves, A. 189, 135 [1877]; K. Lagodzinsky, D. Hardine, B. 27, 3075 [1894].

von Tetrahydro-naphthochinon mit Anilin in alkohol. Lösung in roten Krystallen erhalten.

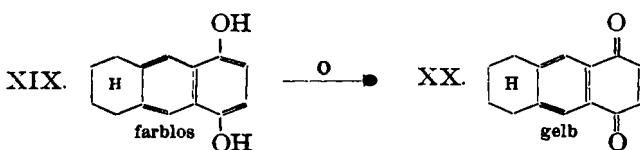
Um ein Tetrahydro-amino-naphthochinon darzustellen, wurde 2-Acetamino-1,4-naphthochinon der katalytischen Hydrierung unterworfen. Hierbei entstand 5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1,4-dioxy-naphthalin (XVI), welches bei der Verseifung die freie Aminoverbindung des Hydrochinons (XVII) lieferte. Diese ergab bei der Oxydation mit Luft rote Krystalle von 5-8-Tetrahydro-2-amino-1,4-naphthochinon (XVIII), deren gelbe N-Acetylverbindung auch durch Oxydation des Hydrochinons (XVI) mit Ferrichlorid hergestellt wurde.

Aus dem 5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1,4-dioxy-naphthalin (XVI) läßt sich mit Essigsäure-anhydrid leicht eine Acetylverbindung erhalten, welche aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 193—194° krystallisiert. Merkwürdigerweise wurde bei der Behandlung des entsprechenden Chinons (5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1,4-naphthochinon) bei längerem Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Zufügung von Zinkstaub eine isomere Acetylverbindung vom Schmp. 106—107° erhalten, welche viel leichter löslich ist und in derben Krystallen isoliert wurde.

Läßt man diese leichtlösliche Verbindung vom Schmp. 106—107° in alkohol. Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure 24 Stdn. stehen, so krystallisiert aus dieser Lösung die schwerlösliche Verbindung vom Schmp. 193—194° aus.

Das Entstehen der leichtlöslichen Acetylverbindung vom Schmp. 106 bis 107° aus dem entsprechenden Chinon, sowie die Umlagerung dieser Verbindung in die schwerlösliche isomere Acetylverbindung vom Schmp. 193 bis 194° wurde von Hrn. Dipl.-Ing. R. Heitmann nachgearbeitet. Mit der weiteren Bearbeitung dieser Isomerie sind wir noch beschäftigt. Es scheint nicht ausgeschlossen zu sein, daß hier eine Umlagerung vorliegt, wie sie in saurer Lösung das Acetanilid zu Amino-acetophenon und das Acetyl-β-naphthylamin zu Aceto-β-naphthylamin erfährt^{10).}

Schließlich wurde noch eine anellierte 1,4-Naphthochinon, das 1,4-Anthrachinon¹¹⁾, der katalytischen Hydrierung unterworfen. Zur Herstellung dieser Substanz diente 1-Oxy-anthracen, das dankenswerterweise die J.-G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, zur Verfügung gestellt hatte. Es erfolgte eine glatte Aufnahme von 3 Molen Wasserstoff unter Bildung des 5-8-Tetrahydro-1,4-anthrachydrochinons (XIX), welches, mit Ferrichlorid oxydiert, leicht in das gelbe 5-8-Tetrahydro-1,4-anthrachinon (XX) zu überführen ist:



Beschreibung der Versuche.

I. 1,4-Tetrahydro-9,10-phenanthrenchinon.

I. 1,4-Tetrahydro-9,10-diacetoxy-dihydro-phenanthren: 10.4 g Phenanthrenchinon ($1/20$ Mol.) vom Schmp. 204° wurden in 100 ccm

¹⁰⁾ H. Köhler, Dtsch. Reichs-Pat. 56971; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. III, 21 [1891].

¹¹⁾ H. Dienel, B. 39, 926 [1906].

Eisessig mit 40 ccm 0.5-proz. kolloiden Platins, das auf 2 g Gelatine niedergeschlagen war, 1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure, 15 ccm konz. Salzsäure und 75 ccm Wasser bei 3 Atm. und 50–60° mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 8 Atome Wasserstoff erforderliche Menge wurde in 5 Stdn. aufgenommen und dann die Hydrierung unterbrochen.

Da das bei der Hydrierung entstandene Reduktionsprodukt äußerst oxydabel war, so daß eine analysenreine Substanz nicht erhalten werden konnte, wurde bei weiteren Versuchen auf eine Isolierung verzichtet und die Diacetylverbindung hergestellt, welche sich als beständig erwies. Dazu wurde das Hydriergemisch in Kohlendioxyd- oder Wasserstoff-Atmosphäre im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit ca. 300 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und die Lösung möglichst schnell in einen Kolben filtriert, in dem das Filtrat abermals im Kohlendioxyd-Strom im Vakuum zur Trockne eingedampft wurde. Der Trockenrückstand wurde dann in demselben Kolben durch 1-stdg. Kochen unter Rückflußkühlung mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid, wasser-freiem Natriumacetat und etwas Eisessig acetyliert. Das Acetylierungsprodukt gießt man noch heiß in Wasser, wobei es krystallin erstarrt. Zur Reinigung wurde es aus Alkohol umgelöst, aus dem es in farblosen, flachen Nadeln erhalten wird, die bei 172–173° schmelzen. Die Ausbeute betrug bis 12 g 1-4-Tetrahydro-9,10-diacetoxy-dihydro-phenanthren, entspr. 80% d. Th.

0.1577 g Sbst.: 0.4155 g CO₂, 0.0919 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300.2). Ber. C 72.0, H 6.6. Gef. C 71.9, H 6.5.

2. 1-4-Tetrahydro-9,10-phenanthrenchinon: Es war zuerst versucht worden, das Tetrahydro-phenanthrenchinon durch Oxydation des unter 1. erhaltenen Hydrierungsproduktes herzustellen. Es war jedoch nicht möglich, durch Umkristallisieren dieses Oxydationsproduktes eine einheitliche Substanz zu isolieren. Dagegen gelang die Herstellung aus dem unter 1. beschriebenen 1-4-Tetrahydro-9,10-diacetoxy-dihydro-phenanthren, das sich aus Alkohol gut reinigen läßt.

3 g 1-4-Tetrahydro-9,10-diacetoxy-dihydro-phenanthren wurden im Bombenrohr mit 10 ccm Alkohol durchgeschüttelt und dann mit 50 ccm Wasser versetzt. Nach 4–5-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170–180° war die Verseifung vollständig. Das freie 1-4-Tetrahydro-9,10-dioxy-dihydro-phenanthren wurde abfiltriert, in Alkohol gelöst und mit überschüssiger *n*-Ferrichlorid-Lösung oxydiert. Das Reaktionsprodukt wurde abfiltriert und aus Alkohol und Aceton in wohl ausgebildeten, braungelben Nadeln erhalten. Bei der Schmelzpunkts-Bestimmung zersetzte sich das Chinon je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 120–130°.

0.1558 g Sbst.: 0.4538 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂ (212.1). Ber. C 79.3, H 5.7. Gef. C 79.4, H 5.6.

Phenazin: Zu einer Lösung von 1-4-Tetrahydro-9,10-phenanthrenchinon in warmem Eisessig wurde eine konz. alkohol. Lösung von *o*-Phenyldiamin gegeben, worauf ein voluminöser Niederschlag in gelben Nadeln ausfiel. Nach Absaugen des Niederschlages wurde dieser aus Eisessig und Aceton umkristallisiert. Der Schmelzpunkt war unscharf bei 190–196°.

0.1511 g Sbst.: 0.4710 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 13.1 ccm N (23°, 759 mm).

C₂₀H₁₄N₂ (284.1). Ber. C 84.5, H 5.7, N 9.9. Gef. C 85.0, H 6.1, N 9.9.

3. I-4-Tetrahydro-9,10-phenanthrenchinhydrone: Das über die Diacetylverbindung gereinigte I-4-Tetrahydro-9,10-dioxy-dihydrophenanthren wurde in Äthylalkohol gelöst und blieb unverschlossen stehen. Nach 24 Stdn. waren schwarze, gut krystallisierte, glänzende Blättchen ausgefallen, die abgesaugt, getrocknet und analysiert wurden. Bei der Schmelzpunkts-Bestimmung zersetzte sich das Chinhydrone allmählich.

0.1425 g Sbst.: 0.4118 g CO₂, 0.0757 g H₂O.

C₂₈H₂₆O₄ (426.4). Ber. C 78.8, H 6.1. Gef. C 78.8, H 6.0.

II. 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon.

1. 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon: 8 g I,4-Naphthochinon ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden in einer Lösung von 100 ccm Wasser mit 0.5 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 0.5 g Gelatine, 25 ccm Eisessig und 50 ccm 1-proz. kolloider Platinlösung bei 3 Atm. und ca. 50° hydriert. Die für 6 Atome Wasserstoff erforderliche Menge von 3.6 l wurde in 3 Stdn. aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt wurde nach Versetzen mit etwa 30 ccm konz. Salzsäure der Wasserdampf-Destillation unterworfen, um das Platin-Kolloid auszuflocken. Dabei gingen geringe Mengen eines farblosen Öles über. Nachdem das Platin ausgeflockt war, wurde die Reaktionsflüssigkeit heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen das 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon in farblosen Nadeln aus, die bei 173° schmolzen. Es wurden 6.3 g erhalten, entspr. einer Ausbeute von 76% d. Th. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser und zuletzt aus Essigester und Benzol zeigte es den Schmp. 176—177°. Aus Acetonitril wurde einmal der Schmp. 179—180° festgestellt.

0.1172 g Sbst.: 0.3147 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂ (164.1). Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 73.2, H 7.6.

2. 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon: Zur Überführung des 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinons in das entsprechende Chinon wurden 6 g des Hydrochinons in Alkohol oder Eisessig gelöst und nach Ansäuern mit Salzsäure mit überschüssigem festen Ferrichlorid unter Umschütteln oxydiert. Beim Versetzen dieser Lösung mit Wasser fällt dann das 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon zum größten Teil aus. Zur weiteren Reinigung wird es mit Wasserdampf destilliert. Man erhält so 4.8 g Chinon (90% d. Th.), das aus Petroläther in derben, gelben Nadeln, die bei 55—56° schmelzen, krystallisiert.

3. 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinhydrone: Äquivalente Mengen Tetrahydro-naphthohydrochinon und -chinon wurden in 40-proz. Essigsäure in Lösung gebracht und die beiden Lösungen vereinigt. Das Chinhydrone fiel in dunkelbraunen, glänzenden Blättchen aus, die bei 118° (unscharf) schmelzen.

0.1103 g Sbst.: 0.2983 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₄ (326.3). Ber. C 73.6, H 6.8. Gef. C 73.8, H 6.9.

4a. 5-8-Tetrahydro-1,4-diacetoxy-naphthalin aus 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthohydrochinon: Acetyliert man das Tetrahydro-naphthohydrochinon durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen unter Rückflußkühlung mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat, so erhält man das 5-8-Tetrahydro-1,4-diacetoxy-naphthalin. Nach Fällen mit Wasser und 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird es in fast quantitativer

Ausbeute in farblosen Nadeln vom Schmp. 186—187° erhalten. Es ist identisch mit der von O. Diels und K. Alder auf anderem Wege hergestellten Substanz, für die sie den Schmp. 186—187° angeben⁵⁾. Bei der Verseifung der Diacetylverbindung mit alkohol. Kali wurde 5-8-Tetrahydro-1,4-naphtho hydrochinon erhalten, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle von 176—177° schmilzt.

4b. 5-8-Tetrahydro-1,4-diacetoxy-naphthalin aus 1,4-Diacetoxy-naphthalin: 6.1 g 1,4-Diacetoxy-naphthalin wurden mit 100 ccm kolloider Platin-Lösung (enthaltend 0.75 g Platin), 75 ccm 1-proz. Gelatine-Lösung, 50 ccm Alkohol und 25 ccm Salzsäure (enthaltend 10 ccm konz. Salzsäure) bei 50—60° und 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff geschüttelt. Statt der berechneten Menge von 1.2 l Wasserstoff waren nach 10 Stdn. 1.12 l aufgenommen. Das Platin war ausgefallen. Nach Abkühlen wurde das Hydriergemisch abfiltriert und der Rückstand mit heißem Alkohol extrahiert. Nach dem Abkühlen fiel das 5-8-Tetrahydro-1,4-diacetoxy-naphthalin aus der Lösung in farblosen Nadeln aus. Erst nach oftmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den Schmp. 186—187°.

Bei der Verseifung dieser Diacetylverbindung mit alkohol. Kali nach O. Diels und K. Alder wurde das Hydrochinon erhalten. Dieses zeigte nach 3-maligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle den Schmp. 180—181°, der aber nach 6-maligem Umlösen auf 176 bis 177° sank und sich auch beim Kristallisieren aus Acetonitril nicht erhöhte.

4.876 mg Sbst.: 13.105 mg CO₂, 3.24 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₂ (164.1). Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 73.3, H 7.4.

5. 5-8-Tetrahydro-2-anilino-1,4-naphthochinon: Kocht man 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon mit einer alkohol. Lösung von überschüssigen Anilin, neutralisiert dann mit Essigsäure und fällt mit Wasser, so erhält man 5-8-Tetrahydro-2-anilino-1,4-naphthochinon als rote, kristalline Substanz, die nach 2-maligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 164—165° zeigt.

0.1161 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₆H₁₅O₂N (253.1). Ber. C 75.9, H 6.0, N 5.5. Gef. C 75.9, H 6.0, N 5.6.

6. 1,4-Diketo-2,3-dichlor-Δ-(9,10)-oktalin: 3 g 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon wurden in 30 ccm Äther gelöst und in die gekühlte Lösung trocknes Chlor eingeleitet. Es fiel in guter Ausbeute ein weißes Krystallpulver aus, das in Äther so gut wie unlöslich ist. Zur Reinigung wurde es 2-mal in Benzol warm gelöst und mit Äther ausgefällt. Farblose Nadeln vom Schmp. 191—191.5°.

0.1166 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0472 g H₂O. — 0.1562 g Sbst.: 0.1912 g AgCl.

C₁₀H₁₀O₂Cl₂ (233.0). Ber. C 51.5, H 4.3, Cl 30.4. Gef. C 51.4, H 4.5, Cl 30.3.

7. 5-8-Tetrahydro-2-chlor-1,4-naphthochinon: 1,4-Diketo-2,3-dichlor-Δ-9,10-oktalin wurde in Eisessig-Lösung mit Natriumacetat zum Sieden erhitzt und mit Wasser gefällt. Es fiel zuerst ein Öl aus, das nach 1 Tage zum größten Teil krystallin erstarrt war. In Alkohol und anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist diese Substanz äußerst leicht löslich. Zur Analyse wurde aus verd. Alkohol mehrmals umkristallisiert. Die hellgelben Blättchen zeigten den Schmp. 62—63°.

0.1594 g Sbst.: 0.1168 g AgCl.

C₁₀H₉O₂Cl (196.6). Ber. Cl 18.0. Gef. Cl 18.1.

8a. 5-8-Tetrahydro-2,3-dichlor-1,4-naphthochinon: 5-8-Tetrahydro-2-chlor-1,4-naphthochinon wurde in der 5-fachen Menge Eisessig gelöst und in die Lösung Chlor eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gefällt. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig wurden gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 145–147° erhalten.

0.1106 g Sbst.: 0.1374 g AgCl.

$C_{10}H_8O_2Cl_2$ (230.9). Ber. Cl 30.7. Gef. Cl 30.7.

8b. 5-8-Tetrahydro-2,3-dibrom-1,4-naphthochinon lässt sich auf analoge Weise wie das Dichlor-Derivat aus 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon und Brom herstellen. Schmp. 176–177°.

4.161 mg Sbst.: 5.760 mg CO_2 , 0.91 mg H_2O . — 3.463 mg Sbst.: 1.730 mg Br.

$C_{10}H_8O_2Br_2$ (319.9). Ber. C 37.5, H 2.5, Br 50.0. Gef. C 37.7, H 2.5, Br 50.0.

9. 5-8-Tetrahydro-2-anilino-3-chlor-1,4-naphthochinon: 0.93 g 1,4-Diketo-2,3-dichlor- Δ -9,10-oktalin ($^{1/250}$ Mol.) wurden in 5 ccm Benzol gelöst und mit 1.6 g Anilin versetzt. Es fiel sofort Anilin-Chlorhydrat aus, das abfiltriert wurde. Nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum und Aufnehmen des Rückstandes mit wenig Alkohol wurden mit Wasser 0.77 g einer dunkelvioletten Substanz gefällt. Aus Alkohol krystallisierte das 5-8-Tetrahydro-2-anilino-3-chlor-1,4-naphthochinon in flachen, glänzenden, dunkelvioletten Nadeln vom Schmp. 175.5–176°.

0.1261 g Sbst.: 0.3071 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.1098 g Sbst.: 4.6 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{16}H_{14}O_2NCl$ (287.6). Ber. C 66.8, H 4.9, N 4.9. Gef. C 66.4, H 5.0, N 4.8.

Dasselbe Tetrahydro-anilino-chlor-naphthochinon erhält man auch, wenn man 5-8-Tetrahydro-3-chlor-1,4-naphthochinon in alkohol. Lösung mit überschüssigem Anilin kocht, mit Essigsäure neutralisiert und mit Wasser fällt.

10. 5-8-Tetrahydro-1,2,4-triacetoxy-naphthalin: 2 g 5-8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon wurden bei 30° in ein Gemisch von 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.8 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei es in feinen, farblosen Nadeln ausfiel. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das 5-8-Tetrahydro-1,2,4-triacetoxy-naphthalin vom Schmp. 142 bis 143°.

0.1096 g Sbst.: 0.2533 g CO_2 , 0.0615 g H_2O .

$C_{16}H_{18}O_6$ (306.1). Ber. C 62.7, H 5.9. Gef. C 63.0, H 6.3.

11a. 5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthochinon: 2 g 5-8-Tetrahydro-1,2,4-triacetoxy-naphthalin aus 5-8-Tetrahydro-1,2,4-triacetoxy-naphthalin wurden in der gerade nötigen Menge Alkohol heiß gelöst. Nachdem 1 ccm konz. Salzsäure zugesetzt war, wurde unter Durchleiten von Kohlendioxyd solange am Rückflußkühler gekocht, bis eine Probe, in Wasser gegossen, sich klar löste. Die entstandene Lösung tropfte man unter gutem Umrühren in eine eisgekühlte Lösung von 0.8 g Kaliumdichromat in 2-n. Schwefelsäure ein. Das 5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthochinon fiel dabei fein krystallin aus. Nach Abfiltrieren und Trocknen ließ es sich aus Ligroin, dem ein paar Tropfen Eisessig zugesetzt waren, in schönen, langen, gelbbraunen Nadeln krystallisieren, die bei 137–139° schmelzen.

0.1578 g Sbst.: 0.3895 g CO_2 , 0.0818 g H_2O .

$C_{10}H_{10}O_3$ (178.1). Ber. C 67.4, H 5.7. Gef. C 67.3, H 5.8.

11b. 5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthochinon (tautomer mit 5-8-Tetrahydro-2-oxy-1,4-naphthochinon) aus 4-Oxy-1,2-naphthochinon: Als Ausgangsmaterial diente 4-Oxy-1,2-naphthochinon, das aus β -Naphthochinon hergestellt wurde. Es gelang, für das β -Naphthochinon ein neues, einfaches Darstellungs-Verfahren aus β -Naphthol zu finden: $\frac{1}{4}$ Mol. (36 g) β -Naphthol wurde mit 10 g Ätznatron in 375 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen in das Natriumsalz überführt, mit 18 g Natriumnitrit versetzt und 1.5 kg Eis hinzugegeben. Zu der gekühlten Lösung läßt man 500 ccm 2-n. Schwefelsäure langsam zutropfen. Nach der Nitrosierung läßt man 2–3 Stdn. stehen und versetzt dann die Suspension des α -Nitroso- β -naphthols in einem größeren Kolben mit 310 g konz. Schwefelsäure und 0.5 kg Eis. Um das Nitroso-naphthol zum Amino-naphthol zu reduzieren, gibt man im Verlauf einer Viertelstunde etwa 100 g technischen Zinkstaub unter gutem Schütteln zu. Man schüttelt solange, bis alles Nitroso-naphthol als Amin in Lösung gegangen ist, und filtriert dann sofort ab. Setzt man dem Filtrate unter kräftigem Umrühren eine Lösung von 25 g Kaliumdichromat in 350 ccm Wasser hinzu, so fällt das 1,2-Naphthochinon aus. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und erhält nach dem Trocknen 33 g 1,2-Naphthochinon, d. s. 84% d. Th.

Aus dem 1,2-Naphthochinon läßt sich nach J. Thiele und E. Winter⁸⁾ das 4-Oxy-1,2-naphthochinon herstellen; 8.7 g dieses Chinons ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden dann mit 10 ccm einer Lösung, enthaltend 0.7 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 0.7 g Gelatine, 50 ccm Eisessig und 50 ccm einer 1-proz. kolloiden Platinlösung bei 3 Atm. Überdruck und 50° hydriert. Nach knapp 4 Stdn. war die für 3 Mol. Wasserstoff berechnete Menge von 3.6 l aufgenommen. Das Hydriergemisch wurde mit konz. Salzsäure stark sauer gemacht und mit Wasserdampf das Platin ausgeflockt. Das Platin wurde abfiltriert, und das Filtrat tropfte man in eine eisgekühlte Lösung von 6 g Kaliumdichromat in 200 ccm 2-n. Schwefelsäure unter starkem Rühren ein. Das ausgefallene 5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthochinon, das abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, wog 3.4 g, entspr. 38% d. Th. Nach Umkristallisieren aus Ligroin, dem wenig Eisessig zugesetzt war, erhält man es in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 137–139°.

5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthophenazin: 0.2 g 5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthochinon — das desmotrop ist mit dem 5-8-Tetrahydro-2-oxy-1,4-naphthochinon — wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0.15 g o-Phenyldiamin in 10 ccm Alkohol gegeben. Nach 2-stdg. Stehen hatte sich das 5-8-Tetrahydro-4-oxy-1,2-naphthophenazin in schönen, gelben Nadeln ausgeschieden. Es wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Der Schmelzpunkt dieses Phenazins liegt über 300°.

4.794 mg Sbst.: 13.515 mg CO₂, 2.44 mg H₂O.

C₁₈H₁₄ON₂ (250.1). Ber. C 76.8, H 5.6. Gef. C 76.9, H 5.7.

12) 5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1,4-diacetoxy-naphthalin: 5.3 g ($\frac{1}{40}$ Mol.) 2-Acetamino-1,4-naphthochinon wurden mit 50 ccm einer Lösung, die 0.3 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 0.3 g Gelatine enthielt, versetzt, worauf 25 ccm Eisessig und 25 ccm 1-proz. kolloides Platin hinzugefügt wurden. Das Gemisch wurde bei 3 Atm. Überdruck und etwa 50° mit Wasserstoff geschüttelt. Die für 3 Mol. berechnete Menge von 1.8 l Wasserstoff wurde in etwa 3 Stdn. aufgenommen. Der Inhalt der Hydrierflasche wurde im Vakuum im Kohlendioxyd-Strom eingedampft

und der Rückstand mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückflußkühlung gekocht. Das Acetylierungsprodukt gießt man noch heiß in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol oder Essigsäure um, wobei in befriedigender Ausbeute feine, weiße Nadelchen erhalten werden, die bei $193-194^{\circ}$ schmelzen.

0.1235 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 5.1 ccm N (20°, 770 mm).

C₁₆H₁₈O₅N (305.2). Ber. C 62.9, H 6.3, N 4.6. Gef. C 63.0, H 6.1, N 4.6.

1 g 5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1.4-naphthochinon wurde heiß in 15 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst, 1 g Natriumacetat zugefügt, kurz erwärmt, Zinkstaub im Überschuß zugesetzt und $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei ein Öl ausfiel, das mit Alkohol aufgenommen wurde. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde eine derbe, krystalline Substanz erhalten, die nach mehrmaligem Ausfällen der alkohol. Lösung mit Wasser den Schmp. $106-107^{\circ}$ zeigte.

0.1210 g Sbst.: 0.2782 g CO₂, 0.0674 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 5.4 ccm N (23°, 770 mm).

C₁₆H₁₈O₅N (305.2). Ber. C 62.9, H 6.3, N 4.6. Gef. C 62.7, H 6.2, N 4.5.

Löst man diese Krystalle in Alkohol und fügt 1 Tropfen Salzsäure hinzu, so haben sich nach 24 Stdn. die schwer löslichen, feinen Nadeln der isomeren Verbindung vom Schmp. $193-194^{\circ}$ abgeschieden.

13) 5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1.4-naphthochinon: 2-Acetamino-1.4-naphthochinon wurde, wie oben angegeben, hydriert, das Hydriergemisch im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, die Lösung filtriert und in der Kälte mit 2-n. Ferrichlorid-Lösung versetzt, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr änderte. Dann wurde der Niederschlag mit Wasser gefällt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 4.6 g 5-8-Tetrahydro-2-acetamino-1.4-naphthochinon, entspr. 85% d. Th. Beim Umlösen aus Alkohol oder 50-proz. Essigsäure krystallisiert das bei $124-128^{\circ}$ schmelzende Chinon in gelben, schwach rotstichigen Nadeln.

0.1180 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 770 mm).

C₁₈H₁₈O₅N (219.1). Ber. C 65.7, H 6.0, N 6.4. Gef. C 65.6, H 5.8, N 6.5.

14) 5-8-Tetrahydro - 2 - amino - 1.4 - diacetoxy - naphthalin: 2-Acetamino-1.4-naphthochinon wurde, wie unter 12) angegeben, in 5-8-Tetrahydro - 2 - acetamino - 1.4 - naphthohydrochinon umgewandelt. Das Hydriergemisch wurde mit konz. Salzsäure versetzt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Dabei wird das Platin ausgeflockt und gleichzeitig die Acetaminogruppe verseift, so daß man das freie Amin erhält. Nach Abfiltrieren des Platins wird das Filtrat im Kohlendioxyd- oder Wasserstoff-Strom im Vakuum eingedampft. Es hinterbleibt im Kolben eine gelblich weiße Substanz, die äußerst leicht oxydierbar ist. Versetzt man die trockne Substanz mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat und kocht unter Rückflußkühlung etwa 10 Min., so erhält man nach Eingießen in Wasser ein aus feinen, weißen Nadeln entstehendes Produkt, das sich aus Alkohol oder 50-proz. Essigsäure krystallisieren läßt. Das so erhaltene 5-8-Tetrahydro-2-amino-1.4-diacetoxy-naphthalin zeigt den Schmp. $202-203^{\circ}$.

0.1293 g Sbst.: 0.3017 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1175 g Sbst.: 5.5 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₄H₁₇O₄N (263.1). Ber. C 63.9, H 6.5, N 5.3. Gef. C 63.6, H 6.4, N 5.3.

15) 5-8-Tetrahydro-2-amino-1.4-naphthochinon: 5.3 g 2-Acetamino-1.4-naphthochinon wurden nach dem unter 12) angegebenen Ansatz hydriert. Das Hydrierprodukt wurde mit Salzsäure stark sauer gemacht und einige Zeit Wasserdampf hindurchgeleitet. Als das Platin ausgefallen war, wurde filtriert und das Filtrat schwach ammoniakalisch gemacht. Um das Hydrochinon zum Chinon zu oxydieren, saugt man einen Luft-Strom durch die Lösung. Sobald kein Chinon mehr ausfällt, unterbricht man und filtriert ab. Nach dem Trocknen ergaben sich 3.9 g 5-8-Tetrahydro-2-amino-1.4-naphthochinon = 89% d. Th. Dieses Chinon ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es wurde aus verd. Alkohol in roten Blättchen vom Schmp. 139–140° (unscharf) erhalten.

0.1519 g Sbst.: 0.3773 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.1359 g Sbst.: 9.0 ccm N (20°, 767 mm).

C₁₀H₁₁O₂N (177.1). Ber. C 67.8, H 6.3, N 7.9. Gef. C 67.7, H 6.1, N 7.8.

III. 5-8-Tetrahydro-1.4-anthrachinon.

1) 5-8-Tetrahydro-1.4-diacetoxy-anthracen: 3.2 g 1.4-Anthrachinon, hergestellt nach H. Dienel¹⁰⁾, wurden mit 50 ccm einer Lösung, die 0.25 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 0.3 g Gelatine enthielt, 20 ccm einer 1-proz. kolloiden Platinlösung, 20 ccm Eisessig versetzt, und nachdem dann nochmals 10 ccm 1-proz. Platinkolloid zugesetzt waren, bei 3 Atm. Überdruck und 50–60° hydriert. Nach 1 Stde. waren statt der für 3 Mol. berechneten Menge von 1.5 l Wasserstoff 1.6 l aufgenommen, wonach die Aufnahme zum Stillstand kam. Das Hydriergemisch wurde nach Zusatz von konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser der Wasserdampf-Destillation unterworfen, um das Platinkolloid auszuflocken. Nach Filtration schieden sich beim Abkühlen 0.56 g einer hellen, gelbbräunlichen Substanz aus der Lösung aus, die sich als 5-8-Tetrahydro-1.4-anthrachinon erwies.

0.2 g des Hydrochinons wurden mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid und ein wenig entwässertem Natriumacetat durch kurzes Kochen acetyliert und dann das Acetylierungsgemisch in Wasser gegossen. Nach Absaugen des Niederschlags wurde dieser aus Alkohol krystallisiert. Man erhält schön ausgebildete, farblose Nadeln, die bei 191.5–192° schmelzen.

4.610 mg Sbst.: 12.270 mg CO₂, 2.52 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₄ (298.1). Ber. C 72.5, H 6.1. Gef. C 72.6, H 6.1.

2) 5-8-Tetrahydro-1.4-anthrachinon: 0.35 g 5-8-Tetrahydro-1.4-anthrachinon wurden in der eben nötigen Menge Alkohol gelöst, mit ein paar Tropfen konz. Salzsäure versetzt und mit wenig 2-n. Ferrichlorid-Lösung oxydiert. Dann fällt man mit Wasser alles Chinon aus und destilliert den Niederschlag im Wasserdampf-Strom. Das Chinon ist mit Wasserdämpfen verhältnismäßig schwer flüchtig. Es empfiehlt sich aber trotzdem diese Reinigung, da sie langwieriges Krystallisieren erspart. Nach Umlösen aus Alkohol und Ligroin erhält man das 5-8-Tetrahydro-1.4-anthrachinon in feinen, gelben, bei 138–139° schmelzenden Nadeln.

4.836 mg Sbst.: 14.035 mg CO₂, 2.33 mg H₂O.

C₁₄H₁₂O₂ (212.1). Ber. C 79.2, H 5.7. Gef. C 79.2, H 5.4.