

Perhydrierung des Anthracen-dihydrids-9.10.

Ansatz: 1.8 g Dihydrid, 1 g Platinoxid-Katalysator, 50 ccm Eisessig.

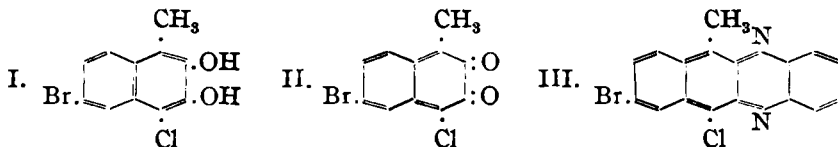
Die Hydrierung wird wie in den vorhergehenden Beispielen durchgeführt, mit dem Unterschied, daß man sie unterbricht, sobald man eine Ermüdung des Katalysators beobachtet. Man verdrängt dann den Wasserstoff durch Luft und fährt mit dem Schütteln fort. Nach 1 Stde. wird mit dem aktivierten Katalysator weiterhydriert, bis sich wieder Ermüdungs-Erscheinungen zeigen, worauf man von neuem mit Luft schüttelt usf. Es wurden im Laufe von 30 Stdn. rund 1500 ccm Wasserstoff aufgenommen, was einer Aufnahme von 6 Molen Wasserstoff auf 1 Mol des Ausgangsmaterials entspricht. Man filtriert die siedende Eisessig-Lösung vom Katalysator ab und extrahiert diesen mit Eisessig. Das aus der Lösung mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert: 1.5 g farblose Nadeln, die scharf bei 61.5° schmelzen. Die Verbindung ist mit dem einen der oben beschriebenen Anthracen-perhydride identisch.

291. K. Fries und K. Schimmelschmidt: Über das angebliche 2.3-Chinon des Methyl-1-naphthalins; eine Richtigstellung.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 16. August 1932.)

Vor vielen Jahren berichtete der eine von uns¹⁾ über eine Verbindung, die aus dem Bleisalz des Brom-6-chlor-4-methyl-1-dioxy-2.3-naphthalins (I) mit Jod entsteht, und die er wegen der analytischen Ergebnisse und des chemischen Verhaltens für das Brom-6-chlor-4-methyl-1-naphthochinon-2.3 (II) hielt. Es waren vor allem zwei Tatsachen, die



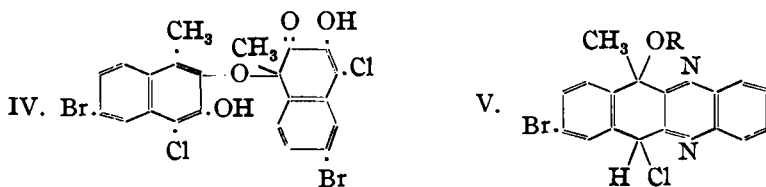
für diese Auffassung sprachen, einmal die, daß durch Reduktion wieder die Dioxyverbindung (I) entsteht, und dann die bestechendere, daß mit *o*-Phenylendiamin sich glatt das lineare Naphthophenazin bildet, dem wir früher die Formel III zuschrieben²⁾.

Auffällig war allerdings, daß die Molekulargewichts-Bestimmungen nach der Siedepunkts-Methode nur bei der Verwendung von Äthylacetat als Lösungsmittel zu Werten führten, die sich dem Molekulargewicht des Chinons II näherten; mit Benzol als Lösungsmittel wurden doppelt so hohe Werte gefunden. Man führte sie auf Assoziations-Erscheinungen zurück. Auch daß die oben erwähnte Reduktion zur Dioxyverbindung sich in sehr unvollkommener Weise vollzog, stand mit der Auffassung der Verbindung als Chinon schlecht in Einklang. Die angekündigte eingehende Untersuchung des angeblichen Chinons hat sich aus äußeren Gründen lange

¹⁾ Fries, B. 42, 3375 [1909].

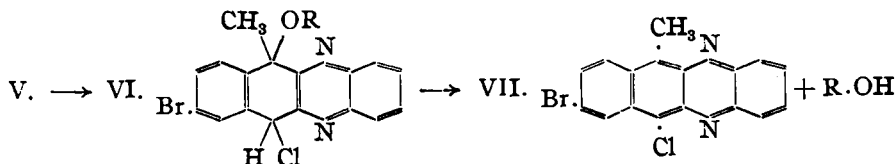
²⁾ Aus leicht verständlichen Gründen müssen wir ihr heute die Formel VII zuerteilen; s. B. 58, 2847 [1925].

hinausgezogen. Vor einigen Jahren aber konnte der eine von uns bereits mitteilen, daß er gute Gründe zu der Annahme habe, in der fraglichen Verbindung liege kein 2.3-Naphthochinon vor³⁾. Zunächst haben die Ergebnisse der erneuten Untersuchung allerdings die ursprüngliche Auffassung verstärkt. Es gelang, die Reduktion zur Dioxyverbindung zu einer glatt verlaufenden Reaktion zu gestalten, und oft wiederholte Molekulargewichts-Bestimmungen in Äthylacetat führten immer wieder zu dem alten Ergebnis. Schließlich fanden wir aber, daß die niedrigen Werte auf Zersetzungen zurückzuführen sind, die beim Kochen mit dem Ester eintreten. Auch die Tatsache, daß alle unsere Bemühungen, aus den Bleisalzen des Dioxy-naphthalins und einiger seiner Halogen-Substitutionsprodukte mittels Jods ein der fraglichen Verbindung analoges Reaktionsprodukt zu erhalten, ergebnislos blieben, gab zu erheblichen Bedenken Anlaß. Vollends unhaltbar wurde die alte Auffassung, als sich herausstellte, daß die Verbindung eine phenolische Hydroxylgruppe besitzt. Die Löslichkeit in starkem Alkali war früher als eine Spaltungsreaktion aufgefaßt worden, und das mit Recht, weil dabei eine Zersetzung unter Bildung einer soda-löslichen Säure eintritt. Man hatte aber übersehen, daß beim raschen Arbeiten in der Kälte ein orangegelbes Alkalisalz entsteht, das zwar eine nur kurze Lebensdauer besitzt, aber doch so lange bestehen bleibt, daß man bei sofortigem Ansäuern die Ausgangsverbindung zurückerhält. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung läßt sich die Verbindung auch acetylieren, und zwar erhält man ein gelbes Diacetylderivat $C_{26}H_{18}O_6Cl_2Br_2$. Der Mutterverbindung kommt hiernach die Formel $C_{22}H_{14}O_4Cl_2Br_2$ zu, und wir vermuten in ihr ein dem Dehydro-methyl-1-naphthol-2⁴⁾ entsprechendes chinol-artiges Gebilde (IV).



(R ist der Rest links vom Brückensauerstoff in IV).

Mit dieser Annahme harmonieren die analytischen Daten und die Ergebnisse der Molekulargewichts-Bestimmungen. Auch das chemische Verhalten findet damit eine zufriedenstellende Erklärung. Die Bildung des lin. Naphthophenazins VII mit *o*-Phenylendiamin stellen wir uns so vor, daß die Verbindung IV mit dem Diamin als Dioxo-Derivat in Reaktion tritt, was zu dem Chinoxalin V führen muß. Daraus löst sich im Sinne der folgenden Formeln das Phenazin heraus:



³⁾ Fries, B. 58, 2846 (Anmerk. 3) [1925].

⁴⁾ Pummerer u. Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914].

Damit wird es auch verständlich, daß trotz der glatt verlaufenden Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin die Ausbeute an Phenazin, bezogen auf das Molekül $C_{22}H_{14}O_4Cl_2Br_2$, im besten Falle knapp 50% beträgt.

Wir fügen diesem Bericht noch hinzu, daß der eine von uns mit einer Reihe von Mitarbeitern die Frage nach der Existenz eines 2.3-Chinons des Naphthalins und von Abkömmlingen desselben erneut einer experimentellen Prüfung unterzogen hat. Es ist hierbei niemals ein Anzeichen für ihr Dasein gefunden worden⁵⁾. Der eine von uns hat vor einiger Zeit bereits betont⁶⁾, daß nur das Erlenmeyersche Symbol die Mißerfolge bei allen Versuchen zur Gewinnung des Naphthalin-dihydrids-2.3 und seiner Derivate verstehen läßt. Solange keine derartige Verbindung gefunden wird, ist es unseres Erachtens nicht gerechtfertigt, die sog. unsymm., *o*-chinoide Formel als gleichberechtigt neben die von Erlenmeyer zu stellen, zumal diese, im Gegensatz zu jener, die Substitutions-Regelmäßigkeiten bei den β -substituierten Mono- und Di-oxy-Derivaten und den entsprechenden Aminen ohne eine Zusatz-Hypothese zu deuten vermag.

Beschreibung der Versuche.

Brom-6-chlor-4-dioxy-2.3-naphthalin⁷⁾ (I).

Wir haben die frühere Methode der Herstellung wesentlich vereinfacht und verbessert. Man kann die Verbindung jetzt in größerem Maßstabe und in guter Ausbeute gewinnen: 141 g ($\frac{1}{2}$ Mol) Nitro-3-brom-6-methylnaphthochinol-1.2⁸⁾ werden in 750 ccm Eisessig heiß gelöst. Gleichzeitig verrührt man 450 g Zinkstaub mit 125 ccm Wasser zu einem gleichmäßigen Brei, dem man dann unter Rühren 25 ccm einer kalten, konz. Kupfersulfat-Lösung zusetzt. Nun wird in einer großen Porzellanschale die Eisessig-Lösung des Nitro-chinols in 800 ccm rohe konz. Salzsäure eingetragen und dann sofort der Brei des verkupferten Zinkstaubes löffelweise unter tüchtigem Umrühren zugesetzt. Die Reduktion geht unter heftigem Schäumen und Aufsieden rasch vor sich. Ist aller Zinkstaub eingetragen, so erhitzt man nochmals zum Sieden und filtriert vom Zinkstaub ab. Die klare Lösung wird mit 1 l roher Salzsäure versetzt, worauf das salzsaure Amin ausfällt. Nach dem Erkalten wird das Material abgesaugt und scharf abgepreßt. Es kann für die erschöpfende Chlorierung direkt gebraucht werden.

Zur Verarbeitung auf das Brom-6-trichlor-1.4.4-dioxo-2.3-methyl-1-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4) wird das aus 3 Reduktions-Ansätzen gewonnene, rohe, feuchte salzsaure Amin unter mehrmaligem Zusatz kleiner Eisessig-Mengen zu einem dünnen Brei zerrieben, der schließlich in einem 3-l-Weithalsrundkolben mit Eisessig auf etwa 2 l aufgefüllt wird. Nachdem man noch 200 ccm rauchende Salzsäure zugefügt hat, wird unter Kühlung mit Wasser ein kräftiger Chlor-Strom eingeleitet. Aus dem fein verteilten, grauen salzsauren Amin bildet sich bald das schwere, weiße, kristallisierte Ketochlorid. Ist von dem salzsauren Amin nichts mehr wahrzunehmen, so unterbricht man die Chlor-Zufuhr und läßt über Nacht stehen.

⁵⁾ L. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5204—41 [1930], hat aus dem Oxydationspotential des 2.3-Dioxy-naphthalins geschlossen, daß 2.3-Naphthochinon nicht existenzfähig ist.

⁶⁾ Fries, B. **58**, 2847 [1925]; A. **454**, 122 [1927].

⁷⁾ Fries u. Hempelmann, B. **42**, 3381 [1909].

⁸⁾ Fries u. Hübner, B. **39**, 435 [1906].

Am nächsten Tage saugt man das Ketochlorid ab und wäscht mit wenig Eisessig nach. Das erhaltene feuchte, weiße Produkt wird direkt weiter verarbeitet, aus den Mutterlaugen ist nichts Brauchbares mehr herauszuholen.

Um es zu reduzieren, wird das rohe Chlorierungsprodukt in 2 l Eisessig verteilt und unter heftigem Umrühren schnell Zinkstaub eingetragen. Unter sehr starkem Aufsieden geht die Reduktion vor sich. Sie ist beendet, wenn die Lösung einen grünlichgrauen Farbton angenommen hat. Nun wird nochmals zum Sieden erhitzt und siedend heiß vom Zinkstaub abgesaugt. Die klare Eisessig-Lösung wird mit $\frac{1}{4}$ l konz. Salzsäure versetzt und dann in viel Wasser eingerührt. Das Reduktionsprodukt scheidet sich in feinen, verfilzten Nadeln ab. Nach einigem Stehen wird das ausgeschiedene Material abgesaugt. Zur Reinigung reibt man es zunächst mit wenig Eisessig an, saugt scharf ab und krystallisiert dann den Rückstand aus wenig Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um. Beschleunigt man die Auskrystallisation durch schnelles Abkühlen und dauerndes Rühren, so erhält man ein fein verteiltes, krystallines Produkt, das sich besser von der anhaftenden Mutterlauge befreien läßt als die bei ungestörter Krystallisation auftretenden, langen, verfilzten Nadeln. Der Krystallbrei wird scharf abgesaugt, mit wenig Eisessig nachgewaschen, und das erhaltene Produkt auf dem Wasserbade getrocknet. Das so gewonnene Brom-6-chlor-4-dioxy-2.3-methyl-1-naphthalin schmilzt gewöhnlich bei 176–178°. Durch nochmaliges Umkrystallisieren erhält man es rein (Schmp. 184°). Die Ausbeute war wechselnd, aber immer sehr gut.

Verbindung $C_{22}H_{14}O_4Cl_2Br_2$ (IV).

Für die früher⁹⁾ als Brom-6-chlor-4-methyl-1-naphthochinon-2.3 angesehene Verbindung geben wir eine gegenüber der alten wesentlich verbesserte Darstellungsvorschrift: Das reine, vorher beschriebene Brom-6-chlor-4-dioxy-2.3-methyl-1-naphthalin wird in Alkohol gelöst und in eine konz. Bleiacetat-Lösung langsam unter kräftigem Umrühren eingetragen. Die Niederschlag wird durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Bleireaktion mit Wasser gewaschen, dann abfiltriert und in feuchtem Zustande, in einem Porzellanmörser unter mehrfachem Zusatz kleiner Mengen Chloroform, zu einem feinen Brei verrieben. Dieser wird in einen entsprechend großen Kolben gefüllt und mit Chloroform versetzt, wobei sich das Wasser oben abscheidet, während die Bleiverbindung im Chloroform suspendiert bleibt. Man trennt die wäßrige Schicht und saugt schließlich das Bleisalz ab. Zur Entfernung noch vorhandener Dioxyverbindung wird das Bleisalz 2-mal mit einer genügenden Menge Äther ausgeschüttelt.

20 g des so gereinigten Bleisalzes werden in 100 ccm Chloroform suspendiert und nach Eintragen von 7 g Jod 4 Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Das ausfallende gelbe Bleijodid wird abfiltriert und gut mit Chloroform nachgewaschen. Die violett gefärbte Chloroform-Lösung wird im Scheidetrichter mit einer wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat kräftig durchgeschüttelt, bis sie nahezu farblos geworden ist. Nach einigem Stehen werden beide Schichten getrennt.

⁹⁾ Fries u. Empson, a. a. O.

Die Chloroform-Lösung wird kalt eingedunstet, bis die Krystallisation beginnt. Durch sehr langsame Zugabe von Benzin vermehrt man die Ausscheidung. Man darf nur solange Benzin zugeben, als sich derbe, gelbe Krystalle abscheiden. Dann saugt man das Abgeschiedene scharf ab. Auf diese Weise erhält man 3.2 g der gewünschten Verbindung. Aus der Mutterlauge läßt sich von der krystallisierten Verbindung nichts mehr herausholen. Auf weiteren Benzin-Zusatz fallen zunächst harzartige Stoffe aus und schließlich ein amorphes, gelbes Reaktionsprodukt, das durch Umkrystallisieren aus Benzin in mikroskopisch feinen Krystallen erhaltbar ist. Es zersetzt sich von 175° ab unter Verkohlung. Wir sind uns über die Natur der Verbindung noch nicht im klaren.

Die Eigenschaften der Verbindung $C_{22}H_{14}O_4Cl_2Br_2$ sind die früher für die Verbindung $C_{11}H_6O_2BrCl$ beschriebenen¹⁰⁾. Auch die dort aufgeführten Ergebnisse der Analysen harmonieren mit dieser Formel. Erneut ausgeführte Analysen gaben H-Werte, die zwischen 2.2 und 2.3% schwankten (statt 2.46). Bei der Wiederholung der Molekulargewichts-Bestimmungen fanden wir ähnliche Werte wie früher. Wir stellten aber fest, daß die wesentlich niedrigeren Werte, die man bei Verwendung von Äthylacetat an Stelle von Benzol beobachtet, dadurch zustande kommen, daß beim Kochen mit Äthylacetat langsam Zersetzung eintritt. Die mit der Benzol-Lösung gewonnenen Werte sind die wahren.

Die früheren Angaben über das Verhalten der Verbindung gegen Sodalösung und Natronlauge sind richtig. Es war aber übersehen worden, daß sie beim Verreiben mit einer $n_{1/2}$ -Natronlauge, ehe sie unter Zersetzung in Lösung geht, sich zunächst in ein orangegelbes Natriumsalz verwandelt, das beim sofortigen Ansäuern die ursprüngliche Verbindung zurückliefert.

Diacetylverbindung: Mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure darstellbar. Derbe gelbe Krystalle. Schmp. 237°.

0.1393 g Sbst.: 0.2430 g CO_2 , 0.0319 g H_2O . — 0.0252 g Sbst. in 0.2296 g Campher: $\Delta = 7.5^\circ$.

$C_{22}H_{14}O_4Cl_2Br_2$. Ber. C 47.51, H 2.76, Molgew. 657. Gef. C 47.59, H 2.56, Molgew. 584.

Schüttelt man die gelbe Verbindung (IV) mit Natronlauge, so geht sie bald in Lösung. Beim Ansäuern erhält man zur Hauptsache ein farbloses, soda-lösliches Reaktionsprodukt. Seine Konstitution ist nicht ermittelt worden¹¹⁾.

Die Reduktion der gelben Verbindung $C_{22}H_{14}O_4BrCl$ zur Ausgangsverbindung, die früher nur ganz unvollkommen gelang, verläuft glatt, wenn man folgendermaßen verfährt: In eine siedende Lösung von 1 Tl. der Verbindung in 80 Tln. Eisessig trägt man 2 Tle. Zinkstaub ein. Die Lösung wird augenblicklich entfärbt. Man filtriert, kocht den Zinkstaub 2-mal mit 20 Tln. Eisessig aus und fügt zu den vereinigten Filtraten 10 Tle. rauchender Salzsäure und 140 Tln. Wasser. Von dem flockigen Niederschlag wird abfiltriert, die Essigsäure abgestumpft und die Lösung ausgeäthert. Beim Abtreiben des Äthers verbleibt das Brom-6-chlor-4-dioxy-2.3-methyl-1-naphthalin, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 178° schmilzt. Ausbeute 60% d. Th.

¹⁰⁾ Fries u. Empson, a. a. O., S. 3380.

¹¹⁾ Näheres darüber findet man in der Dissertat. Schimmelschmidt, Braunschweig 1928.

Die Tatsache, daß die gelbe Verbindung (IV) sich unmittelbar nach der Behandlung des Bleisalzes mit Jod aus der Chloroform-Lösung ausscheidet, läßt erkennen, daß die frühere Annahme, sie bilde sich aus dem primären Produkt der Reaktion erst unter dem Einfluß des Eisessigs, nicht richtig sein kann. Ihre Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin wurde nochmals eingehend untersucht und die früheren analytischen Daten über das Reaktionsprodukt nachgeprüft und vermehrt¹²⁾. Es besteht kein Zweifel, daß das *lin.* Naphthophenazin VI vorliegt. Die Ausbeute daran betrug bei einzelnen Versuchen nahezu 50%. Darüber hinaus ist sie niemals gestiegen, meist blieb sie erheblich darunter (30—35%). Es ist interessant, daß die Verbindung IV, ähnlich wie mit *o*-Phenylendiamin, auch mit Phenyl-hydrazin unter Spaltung in zwei Teile reagiert, wobei der eine in Form eines roten, prächtig krystallisierenden Monohydrazons $C_{11}H_7OClBr : N_2 \cdot C_6H_5$ erhalten wird¹³⁾.

292. A. E. Shurow und G. A. Rasuwajew: Übergang des Phenylradikals aus einem metallorganischen Derivat auf ein anderes Metall.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften d. U.d.S.S.R.]

(Eingegangen am 16. Juli 1932.)

Durch die Arbeiten von Paneth¹⁾ wurde die Bildung freier Radikale beim thermischen Zerfall aliphatischer metallorganischer Verbindungen bewiesen. Man kann auch bei den Aryl-Derivaten die analoge Dissoziation voraussetzen; so weisen einige Reaktionen des Diphenylquecksilbers²⁾ auf die Möglichkeit der Bildung des freien Phenyls hin. Charakteristisch für die freien Radikale ist die von Paneth in seinen Arbeiten angewandte Reaktion des Radikal-Übergangs von einem Metall auf ein anderes. Derartige Reaktionen sind für Phenyl-Metall-Derivate bekannt; so sind Übergänge des Phenyls aus Diphenylquecksilber auf Aluminium von Hilpert und Grüttner³⁾, desgleichen auf Magnesium, Wismut, Cadmium⁴⁾ festgestellt worden; Krafft und Neumann⁵⁾ beschrieben Übergänge des Phenyls vom Antimon auf Arsen, vom Arsen auf Phosphor. Bei der Besprechung dieser Reaktionen hält Gillman⁶⁾ die Annahme, daß freie Phenylradikale gebildet werden, für zulässig.

Wenn dem so ist, so muß die Reaktion des Phenyl-Übergangs von Metall zu Metall allgemein sein und von der Affinitätsstärke jedes einzelnen Metalls zum Phenyl, sowie von der thermischen Beständigkeit der metallorganischen Verbindungen abhängen. Vor Erreichung der Zerfalls-Temperatur findet die Dissoziation des metallorganischen Derivates in Metall und Phenylradikal statt. Falls ein anderes Metall, dessen Affinität zum Phenyl stärker ist als beim ersteren, oder irgendeine mit dem Phenyl leicht reagierende Substanz zugegen ist, findet Zerfall der metallorganischen Verbindung und Metall-Ausscheidung statt. Diese Reaktion kann durch folgendes Schema dargestellt

¹²⁾ Näheres Dissertat. Grube, Braunschweig 1923.

¹³⁾ Näheres Dissertat. Schimmelschmidt, a. a. O.

¹⁾ B. 62, 1335 [1929], 64, 2702 [1931].

²⁾ Rasuwajew u. Koton, B. 65, 613 [1932].

³⁾ B. 45, 2828 [1912].

⁴⁾ B. 46, 1675 [1913].

⁵⁾ B. 34, 569 [1901].

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 184 [1931].