

bad fällt Kaliummethosulfat aus, welches abgesaugt wird. Es wird mit Eisessig neutralisiert, mit 100 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit verd. Salzsäure und Soda-Lösung extrahiert, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft.

Der zurückbleibende rohe Ester wird mit 22 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser gelöst und auf dem Wasserbad verseift. Bei Zugabe von 250 ccm Alkohol fällt das Natriumsalz der Malonsäure schön kristallisiert aus. Nach kurzem Stehen wird abgesaugt und das Natriumsalz in Wasser aufgelöst. Beim Ansäuern mit 20-proz. Salzsäure bleibt die Malonsäure wegen ihrer guten Löslichkeit im Wasser; durch erschöpfende Extraktion mit Äther kann sie abgetrennt werden. Nach dem Verdampfen des Äthers erhält man einen krist. Rückstand (XVII), der aus möglichst wenig Wasser umkristallisiert wird.

$C_{14}H_{13}O_4N$ (247.3) Ber. C 63.15 H 5.29 N 5.76 Gef. C 63.48 H 5.37 N 6.16

64. Rudolf Pummerer und Irmgard Veit: Über Dehydronaphthole und ein Diurethan des 1-Methyl-naphthols-(2); XII. Mitteil. über die Oxydation der Phenole*)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 8. Oktober 1952)

Die Konstitution des Dehydromethylnaphthols (II) als eines Chinoläthers wurde endgültig durch Darstellung eines Monohydrazons mit Dinitrophenylhydrazin bewiesen. Die Verbindung entsteht nicht nur durch Dehydrierung von Methylnaphthol, sondern auch durch Einwirkung von Quecksilber auf 1-Methyl-naphthochinol-(1.2)-chlorid, wobei eigentlich das entsprechende Diketoäthan zu erwarten wäre, wenn nicht eben zwischen Aroxyl und Ketomethyl Mesomerie bestünde.

Die Zersetzung von Dehydromethylnaphthol verläuft nach dem 1919 aufgestellten Schema durch „Heterodien-Synthese“, wie wir heute sagen, aus 2 Moll. Naphthochinon-(2)-methid-(I), was durch Zersetzung in kochendem Phenylisocyanat neuerdings bestätigt werden konnte. Einige neue Dehydronaphthole wie Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) wurden dargestellt, und es wurde gezeigt, daß alle schon kalt mit Acetylchlorid reagieren. Aus dem 4-Chlor-1-[1-chlor-2-naphthoxy]-naphthol-(2) entsteht durch Dehydrierung ein gemischtes 1-Acetal des 4-Chlor-naphthochinons-(1.2).

1.) Konstitution des Dehydromethylnaphthols

Nach den in der Einleitung zur XI. Mitteil. *) entwickelten Gedanken sind auch für das Dehydro-1-methyl-naphthol-(2) im undissoziierten Zustand 3 Formeln möglich (Peroxyd, Chinoläther (II), Diketoäthan), im dissoziierten Zustand die Formel des Aroxyls mit einwertigem Sauerstoff (Ia) und die des α -Ketomethyls (Ib) mit einem dreiwertigen Kohlenstoff, die zueinander im Verhältnis der Mesomerie stehen und aus deren Kombination sich die drei genannten dimolekularen Formeln ergeben.

In den ersten Arbeiten mit E. Cherbuliez¹⁾ war die dimolekulare Substanz als Chinoläther (II) angesprochen worden, weil sie Kaliumpermanganat

*) J. Veit, Dissertat. Erlangen, 1952; XI. Mitteil.: Chem. Ber. 85, 535 [1952].

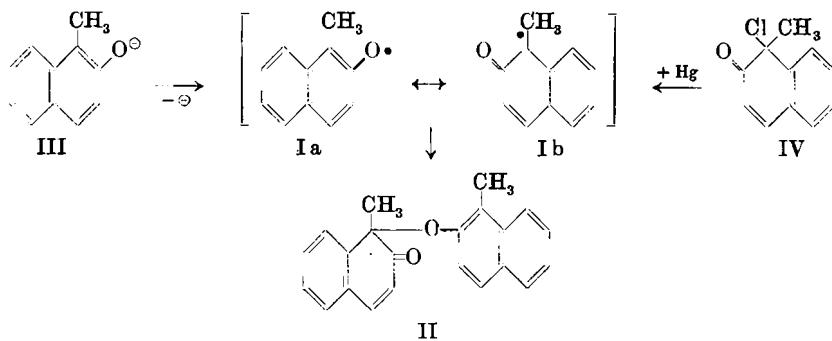
¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2957 [1914], 52, 1372 [1919].

und Brom in der Kälte entfärbt, also mindestens einen Chinolring enthalten mußte, und da Dissoziation in freie Radikale erst über 61° auftritt. Die dann gebildeten Radikale reagieren allerdings mit Triphenylmethyl ausschließlich als Aroxyle unter Bildung des Methylnaphthol-trityläthers. Daß wir trotzdem für die dimolare Verbindung die Chinolätherformel vorschlugen, geschah auch aus Gründen der Analogie zum Dehydro-1-brom-naphthol-(2)²⁾, bei dem nur 1 Bromatom leicht hydrolysierbar und deshalb als tertiär gebunden erwiesen war.

Die am Dehydromethylnaphthol festgestellten Befunde wären aber auch mit der Formel eines Diketoäthans, das 2 Chinolringe enthält, vereinbar. Deshalb schien es wichtig, die Zahl der vorhandenen Ketogruppen in der undissoziierten Verbindung noch festzustellen.

Phenylhydrazin hatte früher ein negatives Resultat ergeben, während wir jetzt mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zeigen konnten, daß sowohl bei Raumtemperatur wie bei 60° – gerade unter der Dissoziationstemperatur – nur ein gelbrotes Monophenylhydrazon entsteht, daß also nur eine Ketogruppe vorhanden ist, wie es die Chinoläther-Formel erfordert.

Weiter konnten wir feststellen, daß immer dieselbe Chinoläther-Form entsteht, gleichviel, ob wir Methylnaphtholat-Ion (III) in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium zum Methylnaphthoxyl dehydrieren (= entladen) oder ob wir vom Frieschen Chinolchlorid (IV)³⁾ ausgehen, dem wir mit Quecksilber das Chloratom entziehen konnten.



Auch im letzteren Fall konnten 84 % d. Th. an Chinoläther isoliert werden, wenn man das Chinolchlorid in Äther-Lösung einen Tag mit Quecksilber im Einschmelzrohr schüttelte. Das Ergebnis spricht überzeugend dafür, daß das Reaktionsprodukt nach Formel Ia und Ib reagieren kann, wie es bei tautomeren und mesomeren Substanzen zu erwarten ist. Eigentlich hätte aus IV ja das Diketoäthan entstehen sollen. K. Fries und K. Schimmelschmidt hatten nach unseren Feststellungen über die Konstitution des Dehydromethyl-naphthols auch eine Synthese des Chinoläthers aus Methylnaphtholnatrium und Chinolchlorid durchgeführt⁴⁾.

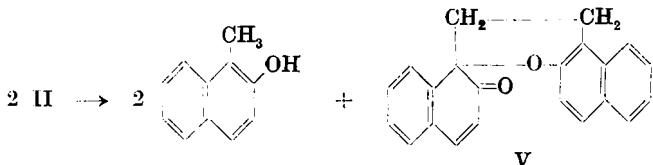
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1403 [1919].

³⁾ K. Fries u. E. Hempelmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2618 [1908].

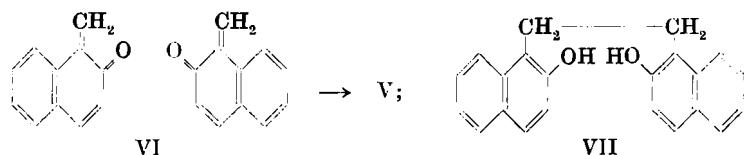
⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 284, 300 [1930].

2.) Reaktionsverlauf bei der Zersetzung von Dehydro-methylnaphthol

In der III. Mitteilung⁵⁾ wurde die Zersetzung des Dehydromethylnaphthols (II) in kochendem Xylo untersucht und eine Disproportionierung zu gleichen Gewichtsteilen 1-Methyl-naphthol-(2) und 1,1'-Äthylen-dehydronaphthol-(2)^{5a)} („Dehydronaphtholäthan“) (V) festgestellt gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Für den Mechanismus dieses Vorgangs hatten wir hälftige Bildung von Naphthochinon-(2)-methid-(1) (VI) angenommen, von dem sich zwei Moleküle in folgender Weise — wir sagen heute in einer Heterodiensynthese — zu V aneinander lagern sollten.



Dieser Reaktionsverlauf mußte jetzt nachgeprüft werden, nachdem in der XI. Mitteilung^{*)} die auffallend glatte Umlagerung des Dehydrotetrachlor-p-kresols in *p,p'*-Dioxy-oktachlor-diphenyl-äthan beschrieben worden ist. Es konnte hier beim Methylnaphthol in analoger Umlagerung zuerst das 1,2-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan („Dinaphtholäthan“) (VII) entstehen und dann dieses durch noch unverändertes Dehydromethylnaphthol weiter zu Dehydronaphtholäthan (V) dehydriert werden, wobei als Hydrierungsprodukt gleichzeitig zwei Moleküle Methylnaphthol entstehen müßten.

Diese neue Erklärungsmöglichkeit wurde auf zwei Wegen ausgeschlossen, so daß der alte Reaktionsmechanismus zu Recht besteht. Zunächst wurde die Umsetzung von Dehydromethylnaphthol (II) mit Bis-[oxynaphthyl]-äthan in siedendem Xylo studiert. Dabei zersetzt sich Dehydromethylnaphthol wie

⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1392 [1919].

^{5a)} Auf Vorschlag von Hrn. Dr. Ellmer läßt sich die Nomenklatur von der hypothetischen Stammsubstanz, dem Dehydronaphthol-(2), ableiten; neben der obigen rationalen Bezeichnung wird der Kürze halber auch noch die alte „Dehydronaphtholäthan“ verwendet. „Dehydronaphthol-(2)“ wäre die Ketoform des [Naphthyl-(2)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthers (Beilsteins Handb. d. org. Chemie, I. Erg.-Werk, S. 468).

oben dargelegt, ohne daß sich Dinaphtholäthan (VII) überhaupt an der Reaktion beteiligt. Von den zugesetzten 2 g wurden 1.75 g wieder unverändert zurückgewonnen.

Ein weiterer Weg, die Bildung von Dinaphtholäthan (VII) als Zwischenprodukt auszuschließen, bestand darin, die Zersetzung von Dehydromethyl-naphthol in siedendem Phenylisocyanat vorzunehmen. Auch dabei verläuft die Reaktion normal wie sonst, ohne daß es gelingt, etwa ein Urethan des Dinaphtholäthans abzufangen. Neben Dehydrodinaphtholäthan (V) entsteht nur das Reaktionsprodukt von Methylnaphthol mit Phenylisocyanat, allerdings nicht das normale Urethan, sondern ein Diurethan des Methylnaphthols, auf das wir im 5. Abschnitt des theoretischen Teils noch zu sprechen kommen, da es sich überraschenderweise immer beim Kochen von Methylnaphthol mit Phenylisocyanat bildet.

Um die primäre Disproportionierung des Dehydromethylnaphthols zu Chinonmethid (und Methylnaphthol) noch weiter zu stützen, versuchten wir das Chinonmethid durch Systeme mit reaktionsfähigen Kohlenstoffdoppelbindungen wie Styrol oder Maleinsäureanhydrid abzufangen, in deren Schoße wir die Zersetzung von Dehydromethylnaphthol vornahmen. K. Hultzsch war dies in seinen Arbeiten über Phenolformaldehyd-Harze beim *o*-Benzochinon-methid gelungen⁸⁾. Das *o*-Naphthochinon-methid ist aber offenbar weniger reaktionsfähig und reagiert rascher mit einem zweiten Molekül seinesgleichen als mit den dargebotenen Reagenzien.

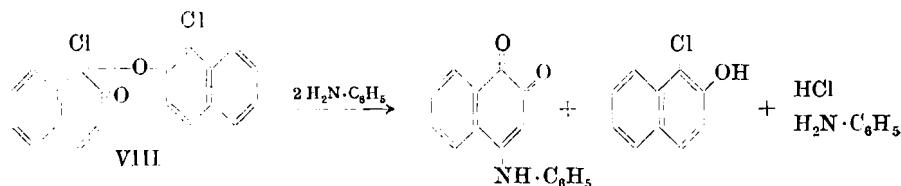
In siedendem Styrol (146°) verlief die Zersetzung des Dehydromethylnaphthols ganz normal, nur beobachteten wir, daß etwas mehr Polystyrol entstand als bei Blindversuchen mit Styrol allein. Diese Beschleunigung der Polymerisation, die sowohl von in der Hitze gebildetem Aroxyl wie von einer Peroxyd-Form ausgehen könnte, hält sich in bescheidenen Grenzen. Während 20 g Styrol beim 15 Min. langen Kochen für sich 10% Polystyrol lieferten, erhielten wir in Gegenwart von 2 g Dehydromethylnaphthol 15% davon, in Gegenwart von 2 g Dibenzoylperoxyd dagegen 100%. Beim Kochen von Dehydromethylnaphthol in Chloroform-Lösung (Sdp. 61.5°) mit Styrol entstand kein Polystyrol, da der Dehydrokörper bei dieser Temperatur völlig intakt bleibt, während er sich in siedendem Essigsäureäthylester (Sdp. 77°) bereits zersetzt.

Auch Versuche, das als Zwischenprodukt oben angenommene Naphthochinon-(2)-methid-(1) (VI) mit Maleinsäureanhydrid abzufangen, gelangen nicht. Denn Dehydromethylnaphthol besitzt als solches schon große Neigung zur Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid. Es findet aber anscheinend keine Heterodiensynthese durch 1.4-Addition statt, da die Ketogruppe in dem Reduktionsprodukt noch erhalten ist und sich mit Phenylhydrazin nachweisen läßt. Die Reaktion der Komponenten Maleinsäureanhydrid und Dehydromethylnaphthol ist schlecht reproduzierbar; wir können mit Vorbehalt nur folgendes sagen: Als wir die Komponenten im Molverhältnis 1:1 bei 140—150° zusammenschmolzen, trat Vereinigung ein. Zersetzungprodukte des Dehydrokörpers oder Methyl-naphtholmonoester der Maleinsäure wurden nicht aufgefunden. Die hohe und unscharfe Erweichungstemperatur des Reaktionsproduktes wie seine geringe Löslichkeit deuten auf ein Mischpolymerisat hin. Das Dehydromethylnaphthol enthält ja eine styrolähnliche Doppelbindung, auf deren hohe Reaktionsfähigkeit wir später im Abschnitt 4 noch zu sprechen kommen. Ein an Maleinsäure ärmeres, in Lauge lösliches Produkt (Molverhältnis etwa 10 Dehydrokörper : 1 Maleinsäure) entstand beim Kochen der beiden Komponenten in Chloroform-Lösung. Molekulargewichts-Bestimmungen waren wegen der Schwerlöslichkeit der Produkte nicht durchzuführen.

⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] 158, 275 [1941]; Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 898 [1941].

3.) Darstellung und Konstitution von Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) (VIII)

Die Verbindung wurde analog dem früher gewonnenen Dehydro-1-brom-naphthol-(2) im indifferenten Mittel aus Dehydro-tetrachlor-p-kresol und α -Chlor- β -naphthol dargestellt. Ihr kommt ebenfalls die Chinoläther-Formel zu, da sie in alkoholischer Lösung mit Anilin behandelt 4-Anilino-naphthochinon-(1,2) neben Chlornaphthol liefert.



4.) Reaktionen der Dehydronaphthole mit Acetylchlorid

a) Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2): K. Fries und E. Hübner⁷⁾ beschreiben eine Reaktion zwischen Dehydro-brom-methyl-naphthol — damals noch als Chinonmethid aufgefaßt — und Acetylchlorid bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° im Einschmelzrohr. Dem Reaktionsprodukt schrieben sie zunächst die Formel eines 6-Brom-1-chlormethyl-naphthol-(2)-acetates zu. R. Pummerer und E. Cherbuliez⁸⁾ wiesen darauf hin, daß nach der Chinoläther-Formel daneben noch ein Äquivalent Brommethylnaphtholacetat entstehen müsse. Diese Voraussage konnte K. Fries⁹⁾ später experimentell bestätigen und gleichzeitig zeigen, daß bei der oben erwähnten Chlor-Verbindung das Halogen nicht in die α -ständige Methylgruppe eintritt, was beim Chinonmethid zu erwarten wäre, sondern vermutlich in die 4-Stellung, da es sehr fest gebunden ist und bei der Verseifung des Acetat-Restes mit alkoholischer Kalilauge nicht herausgenommen wird. Das 3-Chlor-Derivat war bekannt und von der Verbindung verschieden.

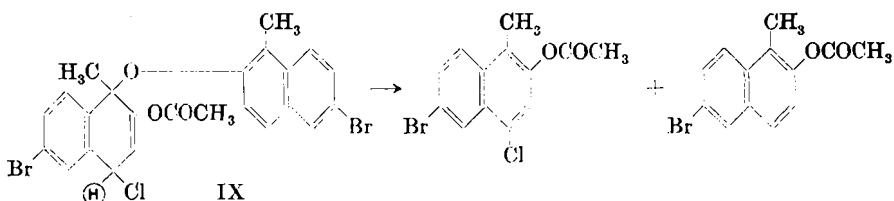
Bei der von Fries gewählten Temperatur von 100° konnten primär Radikale entstehen und mit dem Acetylchlorid reagieren. Es schien daher der von diesem Forscher angenommene Reaktionsmechanismus — Umlagerung des 6-Brom-chinol-(1)-chlorids (analog IV) in 4-Chlor-6-brom-methyl-naphthol — nicht unbedingt gesichert zu sein.

Wir haben nun festgestellt, daß Dehydro-brom-methyl-naphthol und andere Dehydronaphthole schon in der Kälte unter leichter Selbsterwärmung mit Acetylchlorid reagieren. Wir nehmen an, daß dabei zunächst 1,4-Addition an das konjugierte System $-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}:\text{CH}\cdot\text{C}^{\text{O}}:$ des Chinolringes zu IX stattfindet und dann Brommethylnaphthol in der angedeuteten Weise abgespalten wird, das seinerseits auch der Acetylierung anheimfällt:

⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 451 [1906].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2963 [1914].

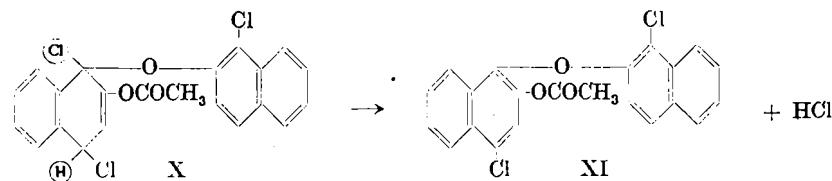
⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2925 [1921].



Die von Fries mit Recht angenommene 4-Stellung des Chloratoms konnten wir noch durch oxydative Abbau des Brom-chlor-methyl-naphtholacetats mit Permanganat in Soda-Lösung zur 4-Brom-phthalsäure bestätigen. Das Halogen reagiert mit Natriummethylat oder Kaliumcyanid nicht einmal bei 200°.

Das Brom-chlor-methyl-naphthol läßt sich mit Ferricyankalium in der üblichen Weise zu dem entsprechenden Dehydronaphthol dehydrieren. Dieses zersetzt sich beim Kochen in Xylol in analoger Weise wie Dehydromethylnaphthol (näheres s. Versuchsteil).

b) Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) und Acetylchlorid: Daß die Dehydrokörper mit Acetylchlorid wirklich reagieren, ohne vorher Spaltung zu erleiden, läßt sich noch klarer am Dehydrochlornaphthol zeigen. Hier steht in 1-Stellung nicht das festhaftende Methyl, sondern reaktionsfähiges Chlor neben dem Chlornaphthoxyl. Infolgedessen verläuft nach der Anlagerung des Acetylchlorids zu X die zweite Reaktionsphase unter Erhaltung des Naphthoxyl-Restes im Molekül und Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der 1.4-Stellung des Dihydronaphthalin-Systems zu XI.

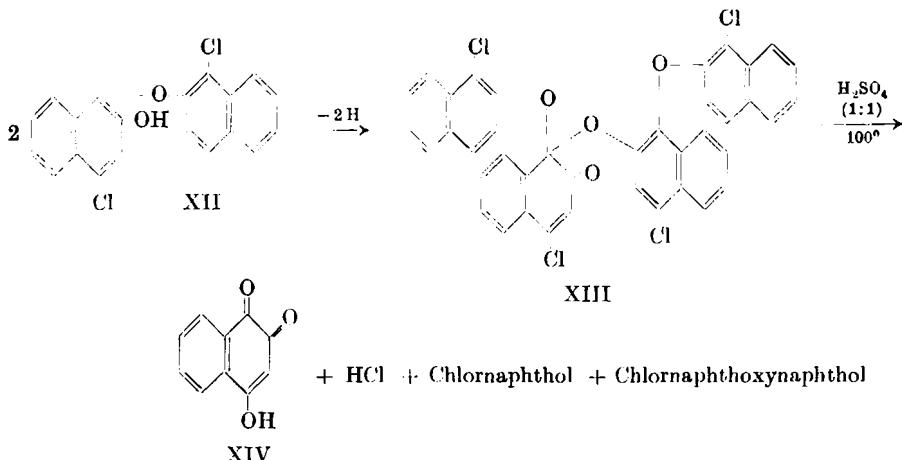


Die Acetylgruppe in XI sitzt sehr fest und ließ sich alkalisch nicht verseifen, wohl aber durch Umesterung mit kochender 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure.

Das so entstandene 4-Chlor-1-[1-chlor-β-naphthoxy]-naphthol-(2) (XII) läßt sich mittels Ferricyankaliums und methanolisch-wässriger Alkalilauge in der üblichen Weise dehydrieren, ein sehr ungewöhnlicher Weg, um zu einem gemischten Acetal des 4-Chlor-naphthochinons-(1,2), dem Bis-1,1'-[1-chlor-β-naphthoxy]-dehydro-4-chlor-naphthol-(2) (XIII) zu kommen.

Das eigelbe, wohlkristallisierte Acetal läßt sich durch Säure nur schwierig hydrolyseren. Mit Schwefelsäure (1:1) bei 100° gelingt die Abspaltung des Chlornaphthols und Chlornaphthoxynaphthols, nicht aber die Isolierung der unveränderten Chinon-Komponente. Hier ist das 4-ständige Chloratom so beweglich, daß es beim Erhitzen mit der starken Säure durch Hydroxyl ersetzt wird. Das erhaltene 4-Oxy-naphthochinon-(1,2) (XIV) ist alkalilöslich und stimmt in allen Eigenschaften mit dem in der Literatur beschriebenen überein. Fries und Schimmelschmidt haben in ganz anderem Zusammenhang an-

gegeben¹⁰⁾), daß 4-Brom-naphthochinon beim Kochen mit 5-proz. alkoholischer Salzsäure ebenfalls in 4-Oxy-naphthochinon-(1.2) übergeht.



c) Dehydro-1-methyl-naphthol-(2) (II) + Acetylchlorid: Auch diese Reaktion verläuft unter Wärme-Entwicklung, doch kristallisiert nichts aus. Nach der Verseifung mit methanolischer Kalilauge läßt sich 4-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) mit Wasserdampf überreiben, eine Verbindung, die Fries und Hübner zuerst aus 1-Methyl-naphthochinol-(1.2) erhalten haben¹¹⁾.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation läßt sich in heißem Xylo aufnehmen und scheidet sich daraus nach Konzentration der Lösung und mehrfacher Kristallisation in Form einer farblosen Verbindung der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_2$ ab, die zwei phenolische Oxygruppen enthält. Die Konstitution der Substanz ist noch nicht aufgeklärt, so daß auch über den Reaktionsmechanismus der Acetylchlorid-Einwirkung in diesem Fall noch nichts ausgesagt werden kann. Möglicherweise ist Verkettung zweier Methylnaphthol-Moleküle in der 4-Stellung eingetreten (Kernverkettung oder über eine Methylengruppe).

5.) Reaktionen von Phenolen und Naphtholen mit Phenylisocyanat

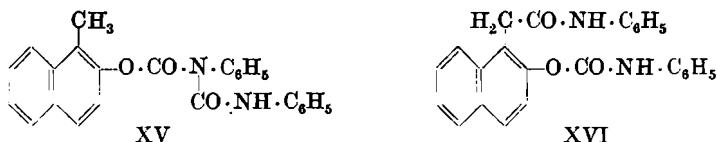
Abschließend müssen wir noch auf eine S. 415 beschriebene Reaktion eingehen, nämlich auf die Entstehung eines Methylnaphthol-Derivates mit 2 Phenylisocyanat-Resten, das bei der Zersetzung von Dehydromethylnaphthol in siedendem Phenylisocyanat entstanden ist.

a) Bildung von Methylnaphthol-diurethan: Die Verbindung wird beim Erhitzen von Methylnaphthol mit Phenylcyanat-Überschuß ohne Lösungsmittel erhalten, während mit äquimolaren Mengen in Benzol das Monourethan entsteht, das seinerseits beim Kochen in reinem Phenylcyanat auch in das Diurethan übergeht. Diese Reaktion erschien so ungewöhnlich, daß außer der wahrscheinlichen Annahme, nach der die NH-Gruppe des Monourethans weiterreagiert hatte (XV), auch eine Anlagerung des zweiten Mols. Phenylisocyanat an die Methylgruppe in Betracht zu ziehen war (XVI).

¹⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 284, 270 [1930].

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 451 [1906]; K. Fries, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 2925 [1921].

Zur Entscheidung zwischen den beiden Konstitutionen wurde die Verbindung kalt verseift, wobei nicht die aus der Formel XVI zu erwartende Naphthol-(2)-essigsäure-(1) entstand, sondern Methylnaphthol. Also besitzt das Diurethan die Konstitution XV und läßt sich als *N,N'*-Diphenyl-allophansäureester des Methylnaphthols auffassen. Wir fanden in der Literatur keinen



Hinweis auf analoge Phenol-Reaktionen. Man kennt Diurethan-Bildung nur durch Kochen mit Diphenyl-diisocyanat¹²⁾ oder bei Alkoholen durch Reaktion mit Cyansäure zum Urethan und weiter mit Phenylisocyanat zum Allophansäureester¹³⁾ oder durch doppelte Umsetzung mit Cyansäuredampf¹⁴⁾. Technisch dürften diese Reaktionen zwischen 1 Mol. Alkohol oder Phenol bzw. Naphthol und 2 Moll. Cyanat vielleicht bei der Herstellung hochmolekularer Polyurethane von Interesse sein. O. Bayer¹⁵⁾ spricht in seiner grundlegenden Arbeit über das Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren die Vermutung aus, daß eine solche Reaktion möglich sei und stärkere Vernetzung verursachen könne, teilt aber keine Versuche mit^{15a)}. Die Diurethan-Bildung beim Methylnaphthol liefert den klaren Beweis, daß arylierte Urethane mit Phenylisocyanat zu Diurethanen reagieren können, wenn man die Substanzen, wie auch beim Diisocyanat-Polyadditions-Verfahren, ohne Verdünnungsmittel erhitzt, und stützt somit die Vermutung O. Bayers in bemerkenswerter Weise.

Wir versuchten die Reaktion auf andere Phenole oder Naphthole zu übertragen und fanden dabei drei verschiedene Typen der Reaktionsweise.

b) Einwirkung von Phenylisocyanat auf Phenol, β -Naphthol, *m*- und *p*-Kresol und *p*-Chlor-phenol: Die erste Gruppe von Phenolen, zu der Phenol, β -Naphthol, *m*- und *p*-Kresol und *p*-Chlor-phenol gehören, bildete beim Kochen mit überschüssigem Phenylisocyanat ohne Lösungsmittel stets das normale Phenylurethan, welches auch bei nochmaliger Einwirkung von Phenylisocyanat unverändert blieb.

c) Einwirkung von Phenylisocyanat auf Tetrachlor-*p*-kresol, Guajakol, 1-Chlor-naphthol-(2) und Dinaphtholäthan (VII): Zu der zweiten Gruppe gehört Tetrachlor-*p*-kresol, Guajakol, 1-Chlor-naphthol-(2)

¹²⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 247 [1871].

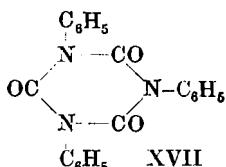
¹³⁾ W. Traube, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 1573 [1889]; F. B. Dains, J. Amer. chem. Soc. 41, 1008 [1919].

¹⁴⁾ J. v. Liebig u. F. Wöhler, Ann. chem. pharm. 59, 291 [1846]; Ann. d. Phys. 20, 396 [1830]. ¹⁵⁾ Angew. Chem. 59, 259 [1947].

^{15a)} Zusatz b. d. Korrektur (20. 3. 53): Zu der letzten Arbeit „Über neuartige hochelastische Stoffe, Vulcollan“ (VII. Mitteil. über Polyurethane, Angew. Chem. 1952, 525, Fußn. 4)) teilen E. Müller, O. Bayer, S. Petersen, H. F. Piepenbrink †, F. Schmidt u. E. Weinbrenner mit, daß Versuche von H. Rinke vorliegen, die die Reaktionsfähigkeit von niedermolekularen substituierten Urethanen gegenüber Isocyanaten zeigen. Unsere Beobachtungen sind bereits in der Diplomarbeit von J. Veit, Erlangen (1948), niedergelegt.

und Dinaphtholäthan. Diese Stoffe zeigten die Neigung, mehr als 1 Mol. Phenylisocyanat pro Oxygruppe zu addieren, und ließen somit Verbindungen entstehen, deren N-Gehalt zwischen dem für Mono- und Diurethan berechneten liegt. Es gelang jedoch bei ihnen bisher in unseren kurzen Vorversuchen nicht, reines Diurethan zu erhalten, so daß Methylnaphthol die bisher einzige uns bekannte Verbindung ist, die sich mit Phenylisocyanat glatt zum Diurethan umsetzt.

d) Einwirkung von Phenylisocyanat auf *o*-Kresol und *o*-Chlorphenol: Vollkommen anders verhielten sich *o*-Kresol und *o*-Chlor-phenol. Die Lösung von *o*-Kresol im zwölffachen Überschuß von Phenylisocyanat erstarrte nach einigen Minuten Kochzeit zu einer weißen Kristallmasse, die



kaum mehr unverbrauchtes Phenylisocyanat enthielt. Der entstandene Stoff erwies sich als Triphenylisocyanursäure (XVII), ein Trimeres des Phenylisocyanats, wie auch durch Verseifung zu Diphenylharnstoff bewiesen wurde. Auch beim Kochen mit *o*-Kresol-monourethan tritt dieselbe Polymerisation des Phenylisocyanats ein, die nach

Literaturangaben bisher vor allem durch Einwirkung alkalischer Mittel ausgelöst werden konnte¹⁶⁾. Es war überraschend, daß dies auch ein Reagens wie *o*-Kresol vermag, von dem man vermuten sollte, daß es sofort zum Urethan gebunden würde. Auch *o*-Chlor-phenol wirkt polymerisierend, wenn auch weniger heftig.

Man möchte annehmen, daß das zuerst gebildete *o*-Kresol-monourethan beim Kochen in *o*-Kresol und Phenylisocyanat zerfällt und daß dieses nascierende Phenylisocyanat die Polymerisation bewirkt. Im Augenblick des Entstehens ist vermutlich die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff im Isocyanat noch nicht vorhanden, so daß sowohl N wie C je eine freie Valenz besitzen, die die Zusammenlagerung zum Trimeren bewirken oder gewöhnliches Phenylisocyanat aktivieren können. Das freie *o*-Kresol verbindet sich wiederum zum Monourethan, das aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden kann.

Es ist noch nicht möglich, eine Gesetzmäßigkeit über das Verhalten der Phenole gegen unverdünntes, siedendes Phenylisocyanat anzugeben. Die Vermutung, es hinge vielleicht von den Dissoziationskonstanten ab, was geschieht, hat sich nicht bestätigen lassen, da z. B. *o*- und *p*-Kresol mit fast gleichen Dissoziationskonstanten vollkommen verschieden reagieren. Vielmehr ist es wahrscheinlicher, daß *o*-substituierte Phenole gegen Phenylisocyanat reaktionsfähiger sind als andre, denn sowohl Diurethan-Bildung, oder wenigstens eine Neigung dazu, als auch Polymerisation des Isocyanats konnten nur bei *o*-substituierten Verbindungen beobachtet werden.

Beschreibung der Versuche¹⁷⁾

I.) Endgültiger Konstitutionsbeweis des Dehydromethylnaphthols (II)

Dinitrophenylhydrazone des Dehydromethylnaphthols: 0.2 g Dehydromethylnaphthol (II)¹⁸⁾ werden in 25 ccm Äthanol gelöst und mit 0.2 g 2,4-Dinitro-

¹⁶⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 765 [1885]; A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2472 [1895]; s. a. H. Lakra u. F. B. Dains, J. Amer. chem. Soc. 51, 2220 [1929].

¹⁷⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert u. mit einem Thermometer norm. Länge im Kupferblock genommen. ¹⁸⁾ Dargestellt nach R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Fußn. ⁸⁾.

phenylhydrazin in 15 ccm 2*n*HCl versetzt. Man erwärmt die Mischung 2 Stdn. im Wasserbad von 65°, wobei eine Trübung eintritt. Beim Abkühlen fällt das Dinitrophenylhydrazen in roten Nadeln aus, die aus wässr. Alkohol oder besser aus Benzol + Petroläther umkristallisiert werden. Die Verbindung besitzt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern sinternt bei 135° und schmilzt dann allmählich, bis die Schmelze bei 145° vollkommen durchsichtig ist.

$C_{28}H_{22}O_6N_4$ (494.5) Ber. C 68.00 H 4.49 N 11.13 Gef. C 68.05 H 4.84 N 11.31

II.) Darstellung des Dehydromethylnaphthols(II) aus 1-Chlor-2-keto-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (IV)

1 g 1-Chlor-2-keto-1-methyl-1.2-dihydro-naphthalin (IV), das nach Fries und Hempelmann³⁾ hergestellt und gut getrocknet wird, löst man in 7 ccm trockenem Äther und gibt 8 g Quecksilber hinzu. Am besten arbeitet man im Einschmelzrohr unter trockenem Kohlendioxyd, um den Zutritt von Luftfeuchtigkeit und ein Verdampfen des Äthers zu verhindern. Die Mischung wird 20 Stdn. waagerecht geschüttelt, damit die Berührungsfläche der Äther-Lösung mit dem Quecksilber möglichst groß ist. Die Äther-Lösung ist zuerst schwach bräunlich gefärbt und wird während des Schüttelns intensiv grünlich-gelb. Man filtriert von überschüss. Quecksilber und abgeschiedenem Quecksilber(I)-chlorid ab und engt die Lösung ein. Dabei scheiden sich 0.1 g Dehydromethylnaphthol (II) ab. Der Rückstand von Quecksilber und Kalomel wird mehrmals mit Aceton ausgekocht, bis die Aceton-Lösung farblos bleibt, und mit Wasser versetzt. So erhält man weitere 0.6 g Dehydromethylnaphthol, das durch seine Eigenschaften, seinen Schmp. und Misch-Schmp. mit reinem Dehydromethylnaphthol 134° identifiziert wird. Die Ausbeute an Dehydromethylnaphthol beträgt 0.7 g (86% d.Th.).

III.) Prüfung auf Radikal-Bildung des Dehydromethylnaphthols(II) in der Kälte

a) Versuche zur Darstellung des Tritylathers in der Kälte: 1 g Dehydromethylnaphthol wird mit 2 g Triphenylchlormethan und 4 g Zinkstaub in 100 ccm Chloroform 1 Stde. unter Luftabschluß geschüttelt; dann wird das Zink abfiltriert und die Lösung mit Luft durchgeschüttelt, um überschüss. Triphenylmethyl als Peroxyd zu fällen. Beim Eindampfen des Filtrats i. Vak. erhält man 0.9 g Dehydromethylnaphthol zurück.

Ebenso verläuft der Versuch, wenn man in Benzol arbeitet oder wenn man in der Schlenkischen Apparatur aus 4 g Triphenylchlormethan und 8 g Kupfer in 200 ccm Chloroform zuerst durch Kochen die Triphenylmethyl-Lösung herstellt, dann abkühlt und 2 g Dehydromethylnaphthol zugibt. Man erhält stets das unveränderte Dehydromethylnaphthol zurück.

b) Mol.-Gew.-Bestimmung in 0.3-proz. Benzol-Lösung:
 $C_{22}H_{18}O_2$ (314.4) Gef. Mol.-Gew. 320

c) Bestimmung der Zersetzungstemperatur: 1 g Dehydromethylnaphthol wird in 20 ccm Chloroform 1/2 Stde. gekocht und die Lösung mit 5*n*NaOH ausgeschüttelt; die alkal. Auszüge werden angesäuert. Dabei entsteht kein Niederschlag von Methyl-naphthol. Beim Einengen der über Calciumchlorid getrockneten Chloroform-Lösung gewinnt man 1 g Dehydromethylnaphthol zurück. Ebenso verläuft der Versuch, wenn man in Benzol bei 60° arbeitet.

Erhitzt man dagegen 1 g Dehydromethylnaphthol(II) in 20 ccm Benzol auf 70° und schüttelt die Lösung mit 5*n*NaOH aus, so erhält man beim Ansäuern der alkal. Auszüge 0.2 g Methylnaphthol. Beim Abdampfen des getrockneten Benzols hinterbleibt ein dickes Öl, das mit Alkohol angerieben wird und dabei zu einer gelben Masse erstarrt, die aber nicht einheitlich ist, sondern ein Gemisch aus Dehydronaphthalin(V) und unverändertem Dehydromethylnaphthol darstellt. Dieses Gemisch (0.7 g) kann durch Kochen in Xylol vollends zersetzt werden und liefert nun die erwarteten Mengen an Methylnaphthol (0.2 g, also aus dem ganzen Versuch insgesamt 0.4 g) und V (0.45 g).

Beim Kochen in Benzol zersetzt sich Dehydromethylnaphthol, ebenso wie in Xylol, vollständig in äquivalente Gewichtsteile Methylnaphthol (2 Moll.) und V (1 Moll.).

IV.) Reaktionsverlauf bei der Zersetzung des Dehydromethylnaphthols

a) Zersetzung in Gegenwart von 1.2-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-äthans (Dinaphtholäthan) (VII): 2 g Dehydromethylnaphthol (II) und 2 g Dinaphtholäthan (VII) werden in 80 ccm Xylol gelöst und 1 Stde. gekocht. Die Xylol-Lösung wird zweimal mit je 100 ccm 5 n NaOH geschüttelt und dann getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das durch Behandeln mit Alkohol zu krist. 1.1'-Äthylen-dehydronaphthol-(2) (Dehydrodinaphtholäthan (V) erstarrt; Ausb. 0.98 g. Die alkal. Auszüge werden angesäuert und mit Wasserdampf 0.2 g Methylnaphthol abdestilliert. Aus dem zurückgebliebenen festen Rückstand können durch Auskochen mit Wasser nochmals 0.4 g Methylnaphthol gewonnen werden. Der Rest wird aus Xylol umkristallisiert und beträgt 1.75 g. Er erweist sich als Dinaphtholäthan (VII).

Zur Kontrolle wird in einem Blindversuch 1 g Methylnaphthol der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei können auch 0.2 g übergetrieben und 0.6 g durch Aussalzen der Lösung isoliert werden.

b) Zersetzung in siedendem Phenylisocyanat: 4 g Dehydromethylnaphthol (II) werden in 12 g Phenylisocyanat unter Einkleben von Stickstoff auf 130° Innentemperatur erhitzt. Nach 2 Stdn. wird das überschüss. Phenylisocyanat i. Vak. abdestilliert und der zurückbleibende gelbe Kristallbrei mit Xylol behandelt. Man erhält so 4 g weiße, nadelförmige Kristalle und eine gelbe Xylol-Lösung, aus der nach der üblichen Aufarbeitung 1.6 g Dehydrodinaphtholäthan (V) vom Schmp. 143° erhalten werden. Das weiße, krist. Produkt zeigt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylol den Schmp. 191–192°; es erweist sich als Methylnaphthol-diurethan (XV).

V.) Versuche zur Anlagerung des Dehydromethylnaphthols (II) oder des bei seiner Zersetzung entstehenden Naphthochinon-(2)-methids-(1) (VI) an Styrol und Maleinsäureanhydrid

a) an Styrol: 5 g Styrol werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben zum Sieden gebracht. Dazu läßt man im Verlauf von 1/2 Stde. 2 g Dehydromethylnaphthol (II) in 25 g Styrol gelöst zutropfen. Die Ölbadtemperatur wird dabei auf etwa 150° gehalten. Der Styrolüberschuß wird sofort i. Vak. abdestilliert, wobei 13 g übergehen. Es müßten also 17 g Polystyrol entstanden sein. Der gelbbraune Rückstand, der je nach der Außentemperatur fest und hart oder zähflüssig ist, wird in Chloroform oder Benzol gelöst und mit 5 n NaOH ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkal. Auszüge fallen 0.77 g 1-Methyl-naphthol-(2) aus. Die Chloroform-Lösung wird getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Dabei bleiben 7 g Polystyrol ungelöst zurück. Es werden also bei diesem Ansatz 23.3% des eingesetzten Styrols polymerisiert. Aus der Alkohol-Lösung kristallisieren bei Wasserzusatz 0.7 g Dehydrodinaphtholäthan (V). Es entstehen somit annähernd gleiche Gewichtsteile der normalen Zersetzungspräparate von Dehydromethylnaphthol. Nach derselben Methode wurden alle anderen Versuche mit Styrol durchgeführt. Der obige Versuch schließt nicht aus, daß kleine Mengen Chinonmethid doch mit Styrol irgendwie reagiert haben.

Bei dem Versuch in siedendem Chloroform — also unter der Zersetzungstemperatur des Dehydrokörpers — läßt man 20 g Styrol zu 2 g Dehydromethylnaphthol in 100 ccm siedenden Chloroform zutropfen und kocht dann noch 1/2 Stde.; dann wird das Chloroform und der Styrolüberschuß (19 g) abdestilliert, der Rückstand in Aceton gelöst und daraus mit Wasser das unveränderte Dehydromethylnaphthol ausgefällt.

b) Darstellung der Estersäure aus Methylnaphthol und Maleinsäure: Zur Orientierung bezüglich des unter 2.) folgenden Versuches wird 1 g 1-Methyl-naphthol-(2) mit 10 g Maleinsäureanhydrid fein verrieben und die Mischung 2 Stdn. in einem Claisen-Schwertkolben im Ölbad von 140–150° erhitzt. Anschließend destilliert man überschüss. Anhydrid i. Vak. ab (7 g) und nimmt den Rückstand in Chloroform auf, wobei 1 g Fumarsäure ungelöst bleibt¹⁹⁾. Die Chloroform-Lösung wird eingedampft und

¹⁹⁾ Nach J. Pelouze, Liebigs Ann. Chem. 11, 266 [1834] lagert sich Maleinsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt teilweise in Fumarsäure um.

der beim Erkalten erstarnte Rückstand mit Äther digeriert, wodurch man die Ester-säure in weißen Kristallen erhält. Sie wird aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt dann bei 208° und ist löslich in währ. Alkalilauge, unlöslich in Natriumhydrogencarbonat-Lösung, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

$C_{15}H_{22}O_4$ (256.2) Ber. C 70.30 H 4.61 Gef. C 69.91, 70.26 H 4.64, 4.83

c) Umsetzung von Dehydromethylnaphthol mit Maleinsäureanhydrid in Substanz bei 140—150°: 4 g Dehydromethylnaphthol werden mit 15 g Maleinsäureanhydrid verrieben und die Mischung in einem Claisen-Schwertkolben 2 Stdn. auf 140° erhitzt. Dann wird das überschüss. Anhydrid i. Vak. abdestilliert (12 g) und der tiefbraune, ölige Rückstand (7 g) in Chloroform gelöst. Dabei bleiben 0.5 g Fumarsäure zurück. Um zu sehen, ob durch Zersetzung des Dehydrokörpers Methylnaphthol entstanden ist, schüttelt man die Chloroform-Lösung mit 5n NaOH aus und säuert die alkalischen Auszüge an. Dabei fällt ein dicker, bräunlicher Niederschlag, der jedoch weder mit Wasserdampf flüchtig, noch in heißem Wasser löslich ist, sich also vollkommen anders verhält als Methylnaphthol. Auch mit der Estersäure aus Methylnaphthol und Maleinsäure ist er nicht identisch.

Bei weiteren Ansätzen wurde die Aufarbeitung etwas anders vorgenommen. Der Rückstand, den man nach Abdampfen des Chloroforms erhält und der neben der fraglichen Substanz noch Maleinsäureanhydrid enthält, wird mit 150 ccm kalt gesätt. Soda-Lösung gekocht. Daboi löst sich die Substanz auf und beim Ansäubern mit Schwefelsäure (1:5) fällt die gesuchte Verbindung in gelblichen Flocken aus, während die Maleinsäure in Lösung bleibt. Der Niederschlag ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Essigester, Aceton, Eisessig und Äther, schwer in Xylol und unlöslich in Wasser und Petroläther. Brom und Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung werden langsam entfärbt. Die Reinigung ist schwierig und erfolgt am besten mit Essigsäure. 0.3 g Substanz werden in 10 ccm Eisessig gelöst und heiß 10 ccm Wasser zugegeben. Beim Abkühlen fällt ein bräunlicher, mikrokrist. Niederschlag. Das Filtrat wird erneut mit 20 ccm Wasser versetzt und dadurch ein etwas heller gefärbtes Produkt gefällt. Wenn man dessen Filtrat wiederum mit 20 ccm Wasser versetzt, erhält man eine weiße Substanz, die keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern beim Erhitzen auf 142—145° ein dunkel gefärbtes Harz liefert. Diesen gab folgende Analysen-Werte:

$C_{26}H_{22}O_6$ (430.4) Ber. C 72.54 H 5.14 Gef. C 72.66, 72.99 H 5.53, 5.74

$C_{26}H_{22}O_6$ entspricht etwa 1 Dehydromethylnaphthol + 1 Maleinsäure, doch schwanken die Analysenzahlen bei verschiedenen Versuchen und die Substanz kann nicht als definiert bezeichnet werden; jedenfalls entspricht ihre Zusammensetzung nicht dem Verhältnis von 1 Chinonmethid zu 1 Maleinsäure. Sie reagiert in heißer Essigsäure unter Bildung eines Phenylhydrazons, das aus Chlorbenzol mit Kohlenstofftetrachlorid gefällt werden kann (N 11.2%).

Negative Versuche zur Anlagerung des Dehydromethylnaphthols an Systeme mit reaktionsfähiger Doppelbindung. 1.) Versuch zur Anlagerung an Dimethylfulven: 1 g Dehydromethylnaphthol wird $\frac{1}{2}$ Stde. mit 2 g Dimethylfulven²⁰⁾ in 30 ccm Chloroform gekocht. Wenn man die Lösung einengt, erhält man den Dehydrokörper unverändert zurück.

2.) Versuch zur Anlagerung an Cyclopentadien: 1 g Dehydromethylnaphthol wird in 20 g Cyclopentadien, das frisch über Eisenspäne destilliert wurde, $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht (Sdp. 41°). Der Überschuß wird i. Vak. abdestilliert, die zurückbleibenden gelben Kristalle werden als unverändertes Dehydromethylnaphthol identifiziert.

Um bei höherer Temperatur arbeiten zu können, wird 1 g Dehydromethylnaphthol in 5 g Chloroform mit 5 g Cyclopentadien im Einschmelzrohr 1 Stde. auf 70° erhitzt. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und aus dem Rückstand durch Behandeln mit Äther das Dehydromethylnaphthol zurückgewonnen.

²⁰⁾ J. Thiele u. H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. 348, 6 [1906].

3.) Versuch zur Anlagerung an Anthrahydrochinon-dimethyläther: 1 g Dehydromethylnaphthol und 2 g Anthrahydrochinon-dimethyläther²¹⁾ werden in 100 ccm Benzol großenteils abgedampft, wobei sich 1.5 g Anthrahydrochinon-dimethyläther abscheiden. Man filtriert, schüttelt das Filtrat mit Alkali aus und gewinnt durch Ansäuern der alkal. Lösungen 0.4 g Methylnaphthol. Die Benzol-Lösung wird vollends eingedampft und der gelbe, krist. Rückstand mit Aceton behandelt. Dabei bleiben 0.3 g Anthrahydrochinon-dimethyläther ungelöst. Aus der Lösung scheiden sich durch Wasserzusatz 0.4 g Dehydronaphtholäthan (V) ab, die nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol vollkommen rein sind.

Evenso verläuft der Versuch, wenn man nicht in Benzol, sondern in kochendem Toluol arbeitet. Dehydromethylnaphthol reagiert auch hier nicht mit Anthrahydrochinon-dimethyläther, sondern man gewinnt seine Zersetzungprodukte. Also verhält sich Dehydromethylnaphthol grundsätzlich anders als Dehydrotetrachlor-p-kresol (s. XI. Mitteil.*).

VI.) Darstellung und Konstitution des Dehydro-1-chlor-naphthols-(2) (VIII)

a) Darstellung aus 1-Chlor-naphthol-(2): 8.9 g 1-Chlor-naphthol-(2)²²⁾ werden in 15 ccm trockenem Äther gelöst und anteilweise 12.5 g Dehydro-tetrachlor-p-kresol zugegeben. Beim Schütteln der Suspension löst sich das Dehydro-tetrachlor-p-kresol nach 5–10 Min. unter Bildung von Tetrachlor-p-kresol auf und das Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) fällt in gelben Kristallen aus. Zur Vervollständigung der Abscheidung kühlte man noch 1 Stde. in einer Kältemischung, saugt dann ab und wäscht gut mit Äther nach. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 90%. Zur Reinigung wird die Substanz in wenig Benzol gelöst und mit der doppelten Menge Petroläther versetzt. Beim Abkühlen erhält man derbe, gelbe Blättchen, die bei 120° schmelzen. Die Verbindung ist sehr feuchtigkeitsempfindlich, verfärbt sich beim Stehen an der Luft schon nach kurzer Zeit und kann über Diphosphorpentoxid einige Zeit aufbewahrt werden.

Sie ist schwer löslich in Äther, Eisessig, Hexan, Methanol und Petroläther, leicht dagegen in Benzol, Aceton und Chloroform.

Beim Schütteln ihrer Äther-Lösung mit Quecksilber scheidet sich Quecksilber(I)-chlorid ab. Kaliumpermanganat wird in Aceton-Lösung glatt entfärbt.

$C_{20}H_{12}O_2Cl_2$ (355.2) Ber. C 67.62 H 3.40 Cl 19.96

Gef. C 67.33 H 3.67 Cl 19.76 Mol.-Gew. 323, 317

b) Hydrolyse des Dehydrochlornaphthols (VIII): 0.3 g Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) werden mit 9 ccm Alkohol, die 0.3 g Anilin enthalten, kalt verrieben, wobei sich die Lösung rot färbt. Beim Abkühlen in Kältemischung scheiden sich 0.1 g 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) in roten Kristallen vom Zersp. 250° ab. Aus der Alkohol-Lösung werden mit verd. Schwefelsäure 0.1 g 1-Chlor-naphthol-(2) gefällt, das nach mehrmaligem Lösen und Fällen mit Lauge und Säure und Umkristallisieren aus Petroläther den richtigen Schmp. 70° zeigt.

VII.) Umsetzung des Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthols-(2) mit Acetylchlorid

a) Isolierung von 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2)-acetat und von 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2)-acetat bei kalter Umsetzung: 12 g

²¹⁾ K. H. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 379, 76 [1911].

²²⁾ H. E. Armstrong u. H. C. Rositter, Chem. News 59, 225 u. Ber. dtsch. chem. Ges. 24, Ref. 705 [1891]. Hier stand nur die letztgenannte Literaturstelle zur Verfügung, in der angegeben ist, daß man β -Naphthol in der 3fachen Menge Schwefelkohlenstoff mit der ber. Menge Sulfurylchlorid behandelt. Die Aufarbeitung geschah folgendermaßen: β -Naphthol wird in der angegebenen Menge Schwefelkohlenstoff nur zum Teil gelöst. Da jedoch das Chlornaphthol leicht löslich ist, erhält man schließlich eine klare Lösung, die man mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht zuerst der Schwefelkohlenstoff über und dann das Chlornaphthol in weißen Nadeln, die aus Petroläther umkristallisiert werden; Schmp. 70°.

Dehydro-6-brom-1-methyl-naphthol-(2)²³⁾ werden mit 8 g Acetylchlorid übergossen und der Kolben mit einem Calciumchlorid-Rohr verschlossen 3 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anfangs löst sich die Substanz unter Selbsterwärmung auf 25–30° langsam auf, und nach einem Tag scheiden sich aus der braunen Lösung allmählich 5.8 g 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2)-acetat in rotbraunen Kristallen ab. Man saugt ab, wäscht mit Petroläther nach und kristallisiert aus Cyclohexan oder wäsr. Aceton um. Die farblose Verbindung schmilzt dann, wie auch Fries angibt⁹⁾, bei 161°.

Aus den Mutterlaugen werden durch Einengen der Lösungen 6 g 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2)-acetat isoliert, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan bei 89° schmelzen (Fries⁹⁾: 90°).

b) Konstitutionsbeweis des 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2)-acetats. 1.) Umsetzung mit Natriummethylat und Kaliumcyanid: Die folgenden Versuche sollen die geringe Reaktionsfähigkeit und damit die Kernstellung des Chlors weiter bestätigen.

Die Natriummethylat-Lösung wird durch Auflösen von 0.3 g Natrium in 7 g absolutem Methanol hergestellt und damit 1 g Chlor-brom-methyl-naphtholacetat 3 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Das Acetat löst sich schon in der Kälte in der Methylat-Lösung, während es in Methanol schwer löslich ist. Man dampft das Methanol i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf und säuert mit 2n H₂SO₄ an. Dabei fallen 0.8 g weiße Flocken aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol oder Benzol bei 179° schmelzen. Die Verbindung ist mit dem von Fries beschriebenen 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) identisch.

Für die Umsetzung mit Kaliumcyanid löst man 0.7 g des Acetats in 30 ccm Äthanol und 2 g Kaliumcyanid in 10 ccm Wasser. Man gießt die Lösungen zusammen und kocht die Mischung 3 Stunden. Beim Zusatz von Wasser scheidet sich wiederum das Naphthol ab.

Beim Erhitzen von 0.3 g Chlor-brom-methyl-naphthol in 10 ccm Äthanol mit 0.5 g Kaliumcyanid in einigen Tropfen Wasser im Einschmelzrohr auf 200°, erhält man durch Zusatz von Wasser das Ausgangsprodukt unverändert zurück.

2.) Oxydation zur 4-Brom-phthalsäure: Man kocht unter Stickstoff und Röhren 0.5 g Chlor-brom-methyl-naphtholacetat in 100 ccm 10-proz. Soda-Lösung und läßt wäsr. Kaliumpermanganat-Lösung so rasch zutropfen, daß immer ein Überschuß an Kaliumpermanganat vorhanden ist. Nach 8 Stdn. säuert man die Lösung an und versetzt sie zur Entfernung von Kaliumpermanganat und Mangandioxyd mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd bis zur Entfärbung und vollständigen Auflösung des abgeschiedenen Mangandioxyds. Dann wird ausgeäthert, die Äther-Lösung getrocknet und abgedampft. Der schmierige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Benzol zu 0.05 g weißen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Xylol bei 166° schmelzen und sich als 4-Brom-phthalsäure erweisen. Da diese in Wasser sehr leicht löslich ist, war die aus der Äther-Lösung gewonnene Ausbeute nur etwa 25%.

Der Versuch beweist die Kernstellung des Chlors im hydroxylierten Benzolkern des Naphthalins.

VIII.) Dehydrierung des 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthols-(2)

1.) Darstellung des Dehydro-chlor-brom-methyl-naphthols: 1 g 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) wird in einem kleinen Alkaliüberschuß gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und unter Kühlung in einer Kältemischung mit 1.5 g Kaliumferricyanid, in Wasser gelöst, versetzt. Es fällt ein blälgelber Niederschlag, der sofort scharf abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen wird. Beim Digerieren der noch feuchten Masse mit Aceton wird sie kristallin; Ausb. 0.9 g. Wenn man aus wäsr. Aceton umkristallisiert, erhält man das Dehydro-chlor-brom-methyl-naphthol in kurzen gelben Prismen, die bei 111° schmelzen.

²³⁾ R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2971 [1914]; K. Fries u. E. Hübner, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 3483 [1892].

Die Verbindung entfärbt Kaliumpermanganat in Aceton oder Pyridin sehr rasch, ist leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform und zeigt beim Erhitzen in diesen Lösungsmitteln keine Farbänderungen.

$C_{22}H_{14}O_2Cl_2Br_2$ (541.1) Ber. C 48.83 H 2.61
Gef. C 48.98, 48.68 H 2.81, 2.69 Mol.-Gew. 548, 533

2.) Zersetzung des Dehydro-4-chlor-6-brom-1-methyl-naphthols-(2): Wenn man 2 g Dehydro-chlor-brom-methyl-naphthol durch 30 Min. langes Kochen in 50 ccm Xylool zersetzt und die Lösung über Nacht stehen läßt, so scheiden sich 0.7 g gelbe, plattenförmige Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus viel Xylool unter Schwarzfärbung und Zersetzung bei 243° schmelzen und deren Analysewerte für die Formel eines 1.1'-Äthylen-dehydro-4-chlor-6-brom-naphthols-(2) („Dehydro-dichlor-dibrom-dinaphtholäthan“, analog V) stimmen.

Die Xylool-Lösung wird mehrmals mit 5nNaOH geschüttelt und daraus durch Ansäubern 0.9 g 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthol-(2) isoliert. Beim Einengen der über Calciumchlorid getrockneten Xylool-Lösung lassen sich nochmals 0.2 g Dehydro-dichlor-dibrom-dinaphtholäthan isolieren, so daß sich die Ausbeute auf 0.9 g erhöht.

Dieser Dehydrokörper ist auch in der Hitze in Aceton, Alkohol und Essigester schwer löslich, leicht in Chloroform.

$C_{22}H_{12}O_2Cl_2Br_2$ (539.1) Ber. C 49.01 H 2.25 Gef. C 49.40 H 2.54

3.) Reduktion des 1.1'-Äthylen-dehydro-4-chlor-6-brom-naphthols-(2): Bei 2stdg. Kochen der Verbindung in 80 ccm Eisessig mit 4 g Zinkstaub scheiden sich schon während des Kochens weiße Kristalle ab. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag (0.9 g) mit Wasser gewaschen und am besten aus Aceton + Wasser umkristallisiert, wodurch man feine, weiße Platten erhält, die unter Kohlendioxyd bei 323° schmelzen.

Die Substanz löst sich nicht in Alkalilauge, ist also nicht das erwartete 1.2-Bis-[4-chlor-6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-äthan („Dichlor-dibrom-dinaphtholäthan, analog VII) (a), sondern, wie die Analyse zeigt, sein Diacetat (b).

$C_{22}H_{14}O_2Cl_2Br_2$ (541.1) Ber. C 48.83 H 2.61 (a)
 $C_{22}H_{18}O_4Cl_2Br_2$ (625.1) Ber. C 49.95 H 2.90 (b)
Gef. C 49.81, 49.74 H 2.87, 2.95

Zur Verseifung des Dichlor-dibrom-dinaphtholäthan-diacetats wird in 100 ccm 2-proz. methanol. Kalilauge 2 Stdn. gekocht. Durch Fällen der methanol.-wäßr. Lösung mit verd. Schwefelsäure fällt das Monoacetat aus, dessen Schmelzpunkt unter Kohlendioxyd bei 348° liegt. Auch längeres Kochen des Diacetats in 10-proz. alkohol. Kalilauge führt nur zum Monoacetat.

$C_{24}H_{16}O_3Cl_2Br_2$ (583.1) Ber. C 49.43 H 2.77
Gef. C 49.38, 49.29 H 3.01, 2.89

IX.) Umsetzung des Dehydro-1-chlor-naphthols-(2) (VIII) mit Acetyl-chlorid

a) Isolierung des 4-Chlor-2-acetoxy-1-[1-chlor-β-naphthoxy]-naphthols (XII, $O-COCH_3$ statt OH): Beim Übergießen von 3 g Dehydro-1-chlor-naphthol-(2) mit 5 g Acetylchlorid löst sich die Verbindung ganz allmählich auf, und wenn die Substanzen äußerst rein sind, scheiden sich innerhalb von 2–3 Tagen 3 g farblose, prismenförmige Kristalle vom Schmp. 105° ab. Meist jedoch ist die Kristall-Abscheidung unvollständig oder unterbleibt ganz. Dann wird das überschüss. Acetylchlorid entfernt und die zurückbleibende zähe Masse mit 50-proz. Essigsäure behandelt. Dabei wird sie fest und kann nun aus Methanol u. U. unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert werden. Man erhält weiße Blättchen, die bei 105° schmelzen.

Sie sind leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton und heißem Methanol, ziemlich leicht in heißem Cyclohexan, ziemlich schwer in Alkohol und kaltem Methanol und sehr schwer löslich in Petroläther. Die Substanz reagiert weder mit Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung noch mit Dinitrophenylhydrazin beim Kochen in Methanol. Wenn man sie in Methanol mit Silbernitrat und einigen Tropfen Salpetersäure kocht, so scheidet sich kein Silberchlorid ab, woraus zu schließen ist, daß sie kein bewegliches Chloratom enthält.

Da sie von wässr. Alkalilauge nicht gelöst wird, kann sie keine freie Naphtholgruppe besitzen, vielmehr zeigt es sich, daß das Acetat von XII entstanden ist.

$C_{22}H_{14}O_3Cl_2$ (397.2) Ber. C 66.51 H 3.55 Cl 17.85

Gef. C 66.17, 66.28 H 3.69, 3.70 Cl 17.47 Mol.-Gew. 406 (ebullioskop. i. Bzl.)

b) Verseifung des Acetats XII ($O\text{-COCH}_3$ statt OH): Sowohl kalte als auch heiße Verseifung mit methanol. Kalilauge führt zu öligen uneinheitlichen Produkten. Aber durch Umesterung mit salzaurem Methanol kann das durch Abspalten der Acetylgruppe gebildete Naphthol-Derivat XII erhalten werden.

Man leitet dazu unter Eiskühlung in 100 g Methanol trockenen Chlorwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme von 3 g erreicht ist, und kocht 1 g Chlor-acetoxy-chlor-naphthoxy-naphthalin mit 50 ccm dieser 3-proz. methanolischen Salzsäure 2 Stdn. lang. Beim Einengen der Methanol-Lösung fällt ein Öl aus (0.8 g), das durch Wasserzusatz zunächst schmierig, nach ein paar Stunden jedoch fest wird. Es kann aus Petroläther oder besser aus Hexahydrotoluol umkristallisiert werden und bildet dann farblose Kristalle, die bei 141° schmelzen.

Beim Behandeln mit Alkali entsteht ein sehr schwer lösliches Natriumsalz, weshalb man das Naphthol nur mit ganz verd. Alkalilauge in Lösung bringen kann.

$C_{20}H_{12}O_2Cl_2$ (355.2) Ber. C 67.62 H 3.41 Gef. C 67.53 H 3.56

c) Darstellung des Bis-1.1'-(1-chlor-3-naphthoxy)-dehydro-4-chlor-naphthols-(2) (XIII): Man löst 1 g XII in möglichst wenig Methanol in der Kälte, macht mit $2n\text{NaOH}$ schwach alkalisch und verdünnt mit Wasser auf 250 ccm. Auf diese Weise bleibt das Natriumchlor-naphtholat in Lösung. Nun oxydiert man unter Eiskühlung mit 1 g Kaliumferricyanid, wobei sofort 0.9 g der Dehydro-Verbindung XIII in gelben Flocken ausfallen. Sie werden scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Nacht auf Ton gut getrocknet. Durch Lösen in wenig kaltem Benzol und Ausfällen mit Petroläther erhält man die Verbindung in gelben Kristallen, die sich bei 148° tief schwarz färben und zersetzen.

Die Dehydro-Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Dioxan, Essigester und Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Petroläther. Beim Kochen in Alkohol tritt Zersetzung ein. Sie entfärbt sehr glatt Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung und bildet ein rotes Dinitrophenylhydrazon.

$C_{40}H_{22}O_4Cl_4$ (708.4) Ber. C 67.82 H 3.13 Cl 20.02

Gef. C 68.37 H 3.51 Cl 19.70 Mol.-Gew. 695 (kryoskop. i. Bzl.)

d) Hydrolyse von XIII: Beim Kochen in verd. Säuren bleibt die Substanz trotz ihrer Acetalstruktur unverändert, ebenso in verd. Schwefelsäure + Eisessig.

Um eine Spaltung zu erreichen, werden 6 g der Verbindung XIII mit 30 ccm Schwefelsäure (1:1) auf 100° erhitzt. Anfangs wird die Substanz schwer benetzt, aber beim Zerdrücken mit einem Glasstab beginnt die Reaktion, wobei sich ein dunkelbraunes Öl abscheidet und die schwefelsaure Lösung allmählich grün wird. Beim Erkalten erstarrt die ölige Substanz zu einer festen Masse, die man noch mehrmals mit derselben heißen Schwefelsäure behandelt. Man vereinigt die Lösungen und äthert aus. Die Äther-Lösung färbt sich dabei orangerot. Nachdem man sie über Natriumsulfat getrocknet hat, dampft man den Äther bei gewöhnl. Druck ab und erhält als Rückstand 0.1 g bräunliche Kristalle, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Die erhaltenen gelben Nadeln besitzen den Zersp. 190° und enthalten kein Chlor. Sie sind in Alkalilauge und in 10-proz. Soda-Lösung löslich und scheiden sich daraus beim Ansäuern wieder ab. Durch Auskochen der zurückgebliebenen festen Masse mit 10-proz. Soda-Lösung und Ansäuern der orangefarbenen Soda-Lösung lassen sich nochmals 0.3 g der Verbindung isolieren. Die Hauptmenge bleibt in dem festen Produkt zurück, denn es müssen theoretisch 1.5 g entstanden sein.

Wie die Löslichkeit in Soda-Lösung und die Analyse zeigen, ist statt des erwarteten 4-Chlor-naphthochinons-(1.2) das 4-Oxy-naphthochinon-(1.2) (XIV) entstanden, dessen Verhalten mit den Literaturangaben übereinstimmt²⁴⁾.

$C_{10}H_8O_3$ (174.1) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 68.90 H 3.73

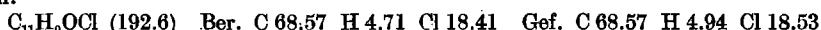
²⁴⁾ Beilsteins Handb. d. org. Chemie, Bd. VIII, S. 301.

Die bei der Hydrolyse abgeschiedene feste Masse, die neben Oxynaphthochinon das 1-Chlor-naphthol-(2) und das 4-Chlor-1-[1-chlor-β-naphthoxy]-naphthol-(2) (XII) enthalten muß, wird mit Wasserdampf destilliert. Dabei gehen 0.8 g Chlornaphthol über, das nach mehrmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmp. 70° zeigt.

Die bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende dunkelbraune Masse wird in Methanol gelöst und dann in währ.-alkal. Medium mit Kaliumferricyanid dehydriert. Es entsteht das Bis-1,1'-[1-chlor-β-naphthoxy]-dehydro-4-chlor-naphthol-(2), das durch seinen Zersp. 148° identifiziert werden kann. So wurde die bei der Hydrolyse erfolgte Bildung von XII durch Oxydation zu seinem Dehydrokörper nachgewiesen, womit alle drei Hydrolysenprodukte isoliert und identifiziert sind.

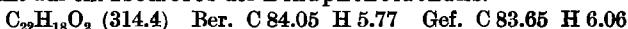
X.) Umsetzung des Dehydro-1-methyl-naphthols-(2) (II) mit Acetylchlorid

a) Isolierung von 4-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) und eines Isomeren von Dinaphtholäthan (VII): Wenn man 10 g Dehydromethylnaphthol (II) mit 12 g Acetylchlorid übergießt, so löst es sich allmählich unter Erwärmung auf etwa 30°, aber auch nach mehrtagigem Stehen kristallisiert nichts aus. Da das nach Abdampfen des Acetylchlorids zurückbleibende Öl nicht zum Erstarren zu bringen ist, wird es durch Schütteln mit 100 ccm 4-proz. methanol. Kalilauge verseift. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, dampft man das Methanol weitgehend ab, verdünnt mit Wasser und säuert unter Eiskühlung an. Nach einigen Stunden setzt sich ein zähes Öl ab, das mit Wasserdampf destilliert wird. Dabei gehen 2 g 4-Chlor-1-methyl-naphthol-(2) über, dessen Schmp. 101° und Eigenschaften mit den von Fries beschriebenen⁸⁾ übereinstimmen.



Der beim Abkühlen erstarrte Rückstand der Wasserdampfdestillation wird in Xylo gelöst und i. Vak. auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens konzentriert, worauf nach tagelangem Stehen eine Kristallscheidung erfolgt. Die Beilstein-Probe zeigt, daß die Substanz noch Spuren von Chlor enthält. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Xylo, u. U. unter Zusatz von Tierkohle, erhält man halogenfreie, farblose plattenförmige Kristalle, die unter Kohlendioxyd bei 217° schmelzen.

Die Verbindung gibt keine Reaktion mit Dinitrophenylhydrazin oder Semicarbazid, ist in Alkalilauge äußerst leicht löslich, entfärbt allmählich Kaliumpermanganat und ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Methanol, schwer in Petroläther. Die Analyse stimmt auf ein Isomeres des Dinaphtholäthans.



Die Mol.-Gew.-Bestimmung wurde mit der Acetyl-Verbindung durchgeführt, da bei dem Naphthol mit Assoziation gerechnet werden mußte.

Acetylierung der Verbindung $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$: 0.05 g des Dinaphthols werden mit 2 ccm Acetanhydrid und 2-3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktion tritt unter Selbsterwärmung ein, und wenn man die Lösung nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. in Wasser gießt, erhält man die Diacetyl-Verbindung in weißen Flocken, die durch Umkristallisieren aus Hexan oder Aceton + Wasser als weiße Blättchen vom Schmp. 170° erscheinen. Sie sind leicht löslich in Benzol, mäßig löslich in Petroläther.



Gef. C 78.00 H 5.80 Mol.-Gew. 451, 467 (Rast)

b) Umsetzung von Methylnaphthol mit Acetylchlorid: Zur Sicherstellung, daß Methylnaphthol mit Acetylchlorid nicht anormal reagiert, wurde 1 g Methylnaphthol mit 2 g Acetylchlorid 2 Tage stehengelassen, das Acetylchlorid abgedampft und der Rückstand durch Schütteln mit 30 ccm 4-proz. methanol. Kalilauge verseift. Nach Abdampfen des Methanols erhält man durch Ansäuern der Lösung 0.95 g Methylnaphthol zurück.

c) Zur Sicherung, daß nicht bei Reaktion a) aus Acetylchlorid gebildeter Chlorwasserstoff mitwirkt, wurde die Umsetzung des Dehydromethylnaphthols mit Chlorwasserstoff studiert: 1 g Dehydromethylnaphthol wird in einem Einkugelrohr genau abgewogen. Beim Darüberleiten von trockenem Chlorwasserstoff verfärbt sich

die Substanz allmählich, bis man nach etwa 4 Stdn. ein durch und durch dunkelbraunes Pulver erhält; das Gewicht ist jedoch vollkommen das gleiche geblieben, und durch Umkristallisieren aus Aceton + Wasser erhält man den unveränderten Dehydrokörper.

Auch beim Arbeiten in Benzol-Lösung tritt keine Reaktion ein. Man löst 1 g Dehydro-methylnaphthol in 30 ccm Benzol und leitet 1 Stdc. trockenen Chlorwasserstoff durch die Lösung. Die gelbe Benzol-Lösung färbt sich dabei braun, aber nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man den Dehydrokörper unverändert zurück.

XI.) Umsetzung von Methylnaphthol mit Phenylisocyanat

a) zum Methylnaphthol-monourethan: 4 g Methylnaphthol werden in 80 ccm Benzol mit 4 g Phenylisocyanat 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Methylnaphthol-monourethan in feinen, weißen Nadeln ab, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Xylol bei 152° schmelzen. Leicht löslich in kaltem Methanol, Chloroform, Aceton und Äther, schwer in warmem Alkohol und unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther.

$C_{18}H_{15}O_2N$ (277.3)	Ber. C 77.94	H 5.46	N 5.10
	Gef. C 77.81, 78.25	H 5.55, 5.60	N 5.50, 5.35

b) zum Methylnaphthol-diurethan (XV): 1 g Methylnaphthol oder Methylnaphthol-monourethan wird in 6 g Phenylisocyanat 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt das Diurethan in weißen Nadeln aus, die nach Umkristallisieren aus Xylol bei 191° schmelzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit der aus dem Zersetzungsvor-
such gewonnenen Verbindung (s. S. 422) liegt bei 191°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in siedendem Xylol, schwer in kaltem Benzol, Äther, Alkohol und Xylol.

$C_{25}H_{20}O_3N_2$ (396.4)	Ber. C 75.73	H 5.09	N 7.07
	Gef. C 76.16, 76.01	H 5.59 5.19	N 6.86, 6.83

Da die Verbindung in organ. Lösungsmitteln schwer löslich ist und sich in Campher zersetzt, ist eine Bestimmung des Molekulargewichts noch nicht gelungen.

Verseifung des Methylnaphthol-diurethans: 1.5 g Methylnaphthol-diurethan werden in 50 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge 4 Stdn. kalt geschüttelt, bis nur noch Spuren ungelöst zurückbleiben. Das Methanol wird i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und durch Ansäuern mit Salzsäure das Methylnaphthol in weißen Flocken gefällt. Schmp. 110°; Ausb. 0.55 g (ber. 0.60 g).

XII.) Einwirkung von Phenylisocyanat auf verschiedene Phenole und Naphthole

a) auf Phenol, β -Naphthol, *m*- und *p*-Kresol und *p*-Chlor-phenol: Das entsprechende Phenol wird jeweils mit der 10fachen Menge Phenylisocyanat 4 Stdn. gekocht. Beim Erkalten kristallisiert das Monourethan aus, das durch Umkristallisieren gereinigt wird. Auf diese Weise erhält man den Carbanilsäurester des Phenols vom Schmp. 126°²⁴⁾, des β -Naphthols vom Schmp. 155°²⁵⁾, des *m*-Kresols vom Schmp. 121°²⁶⁾, des *p*-Kresols vom Schmp. 114°²⁷⁾ und des *p*-Chlor-phenols vom Schmp. 138°²⁸⁾. Bei nochmaligem 8stdg. Kochen mit Phenylisocyanat im Überschuß bleiben diese Monourethane unverändert.

b) auf Tetrachlor-*p*-kresol, Guajakol, 1-Chlor-naphthol-(2) und Dinaphtholäthan (VII).

Darstellung von Tetrachlor-*p*-kresol-monourethan: 1 g Tetrachlor-*p*-kresol wird in 20 ccm Benzol mit 1 g Phenylisocyanat 3 Stdn. gekocht. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle vom Schmp. 161° ab, die, aus Benzol umkristallisiert, un-

²⁵⁾ H. Snape, Ber. dtsch. chem. Ges. 18, 2431 [1885].

²⁶⁾ J. F. Weehuizen, C. 1919 III, 429.

²⁷⁾ R. Leuckart, J. prakt. Chem. [2] 41, 319 [1890].

²⁸⁾ A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 979 [1895].

verändert bei 161° schmelzen. Die weißen Nadeln sind unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Benzol und leicht in Aceton, Chloroform, Dichloräthylen und siedendem Benzol. Sie bilden sich auch beim Erhitzen von Tetrachlor-*p*-kresol mit Phenylisocyanat auf 100–130°; der Misch-Schmp. der beiden Präparate liegt bei 161°.

$C_{14}H_9O_2NCl_4$ (365.0) Ber. C 46.04 H 2.49 N 3.84
Gef. C 45.96, 46.55 H 2.73, 2.82 N 4.18, 4.18

Tetrachlor-*p*-kresol + Phenylisocyanat-Überschuß: 1 g Tetrachlor-*p*-kresol wird mit 8 g Phenylisocyanat 4 Stdn. gekocht. Beim Erkalten fallen feine, weiße Nadeln aus, die, aus Benzol umkristallisiert, bei 158° schmelzen. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol, schwer in Petroläther, Alkohol und kaltem Benzol.

Die Analysenwerte liegen zwischen den für Mono- und Diurethan berechneten ungefähr in der Mitte.

$C_{14}H_9O_2NCl_4$ (365.0) (Monourethan) Ber. C 46.04 H 2.49 N 3.84
 $C_{21}H_{14}O_3N_2Cl_4$ (484.2) (Diurethan) Ber. C 52.07 H 2.92 N 5.79
Gef. C 49.44, 49.91 H 3.05, 3.15 N 5.12, 5.18

Umsetzung von Guajakol mit Phenylisocyanat: 0.5 g Guajakol werden mit 5 g Phenylisocyanat 4 Stdn. gekocht. Die beim Abkühlen auskristallisierten Nadeln werden aus Alkohol umkristallisiert und schmelzen bei 145°. A. Morel²⁹⁾ gibt für das Monourethan den Schmp. 136° an.

Die Analysenwerte liegen wieder zwischen den für Mono- und Diurethan berechneten.

$C_{14}H_{13}O_3N$ (243.3) (Monourethan) Ber. N 5.76
 $C_{21}H_{18}O_4N_2$ (362.4) (Diurethan) Ber. N 7.74 Gef. N 6.60, 6.62

Umsetzung von 1-Chlor-naphthol-(2) mit Phenylisocyanat: 0.2 g Chlor-naphthol werden mit 2 g Phenylisocyanat 4 Stdn. gekocht. Beim Erkalten fallen feine, weiße Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Kohlenstofftetrachlorid bei 141° schmelzen. Leicht löslich in Äthanol, Methanol und Aceton, etwas schwerer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Analysenwerte liegen wieder ungefähr in der Mitte zwischen denen für Mono- und Diurethan.

$C_{17}H_{12}O_2NCl$ (297.7) (Monourethan) Ber. N 4.71
 $C_{24}H_{14}O_3N_2Cl$ (416.8) (Diurethan) Ber. N 6.76 Gef. N 5.88, 5.66

Umsetzung von Dinaphtholäthan (VII) mit Phenylisocyanat: 1.5 g Dinaphtholäthan werden in 80 cm Xylol gelöst und mit 3 g Phenylisocyanat 4 Stdn. gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein weißes Pulver ab, das, aus viel Xylol umkristallisiert, schließlich bei 230–235° einen unscharfen Schmelzpunkt zeigt; dabei färbt sich die Substanz dunkelbraün.

Kocht man 1 g Dinaphtholäthan mit dem großen Überschuß von 12 g Phenylisocyanat 4 Stdn., so erhält man dieselbe Verbindung vom Schmp. 232–236°. Die Analyse zeigt, daß etwa drei Cyanat-Reste eingetreten sind und ein Triurethan entstanden ist.

$C_{43}H_{33}O_3N_3$ (671.7) Ber. C 76.87 H 4.96 N 6.26
Gef. C 77.32, 77.40 H 5.30, 5.35 N 6.50, 6.35

Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Xylol und schwer in kaltem Benzol und Xylol.

Verseifung des Dinaphtholäthan-triurethans: 1.2 g des Triurethans werden mit 50 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge in der Kälte geschüttelt, bis alles gelöst ist. Das Methanol wird i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und angesäuert. Die abgeschiedenen Flocken ergeben beim Umkristallisieren aus Xylol Dinaphtholäthan (VII) vom Schmp. 245° (rein 253°). Zur Kontrolle wird das Reaktionsprodukt noch zum Dehydrodinaphtholäthan (V) vom Schmp. 143° oxydiert³⁰⁾ und somit bewiesen, daß bei der Verseifung Dinaphtholäthan (VII) entstanden ist.

²⁹⁾ Bull. Soc. chim. France 21, 827 [1899].

³⁰⁾ R. Pummerer u. E. Cherbuliez, Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 1392 [1919].

c) Einwirkung von *o*-Kresol und *o*-Chlor-phenol auf Phenylisocyanat: Beim Kochen von 1 g *o*-Kresol mit 12 g Phenylisocyanat erstarrt die Lösung schon nach 5 Min. Kochzeit zu einer weißen Kristallmasse, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmp. 276° zeigt; Ausb. 10 g. Löslichkeit und Analysenwerte stimmen auf Triphenylisocyanursäure (XVII)³¹⁾.

$C_{21}H_{16}O_3N_3$ (357.4) Ber. C 70.56 H 4.23 N 11.77
Gef. C 70.52, 70.58 H 4.40, 4.37 N 11.40

Auch beim Kochen von 1 g *o*-Kresol-monourethan, das durch Kochen in Benzol-Lösung nach R. Leuckart²⁷⁾ dargestellt wurde, mit 12 g Phenylisocyanat, erstarrt die Lösung sofort zu trimerem Phenylisocyanat. Dagegen verläuft die Reaktion unvollständig, wenn die Umsetzung nicht bei Siedetemperatur (166°), sondern bei 130° durchgeführt wird.

0.5 g *o*-Kresol-monourethan werden mit 6 g Phenylisocyanat 2 Stdn. auf 130° erhitzt. Dabei tritt keine sichtbare Polymerisation ein, sondern erst beim Abkühlen kristallisieren 2 g Triphenylisocyanursäure (XVII) aus. Das unverbrauchte monomere Phenylisocyanat wird i. Vak. eingeengt, von etwas abgeschiedenem Diphenylharnstoff abfiltriert und mit Petroläther 0.2 g *o*-Kresol-monourethan gefällt. Es zeigt nach der Umkristallisation aus Alkohol den Schmp. und Misch-Schmp. (mit reinem Monourethan) von 145°.

Verseifung der Triphenylisocyanursäure: 2 g Sbst. werden bis zur Lösung mit 100 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge geschüttelt. Z. Tl. kristallisiert sofort Diphenylharnstoff aus, während die Hauptmenge durch Zusatz von Wasser oder Säure erhalten wird. Die aus Methanol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei 236°.

Beim Kochen von 1 g *o*-Chlor-phenol mit 11 g Phenylisocyanat während 4 Stdn. bleibt die Lösung vollkommen klar, jedoch kristallisieren beim Erkalten 5.5 g Triphenylisocyanursäure vom Schmp. 276° aus.

Für die Durchführung der in der XI. und XII. Mitteilung beschriebenen Versuche standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie ER P-Mittel zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle aufrichtig gedankt sei.

Frl. Dr. E. Deimler und Frl. Diplom-Chemiker Fr. Luther danken wir herzlich für die Ausführung der in dieser Arbeit angeführten Verbrennungen.

Anhang³²⁾

Hier werden noch einige Einzelheiten nachgetragen, die die Darstellung und Bestimmung des Oxydationswertes von Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol (XI. Mitteil.*)) betreffen.

1.) Chinitrol: 10 g Tetrachlor-*p*-kresol werden in 50 ccm Eisessig fein zerrieben (wichtig, daß keine Klumpen zurückbleiben). Dann werden 10 ccm rote, rauchende Salpetersäure eingegossen und gerührt; dabei muß alles in Lösung gehen. Unter Rühren fällt dann etwas Chinitrol aus, dessen Menge beim Abkühlen in Eis zunimmt. Erst dann, nach etwa 10 Min., gibt man 15—20 ccm Wasser zu der Suspension, wobei die Hauptmenge ausfällt. Nach 20 Min. wird der Niederschlag abfiltriert, mit 5-proz. Essigsäure, dann mit Wasser neutral gewaschen, gut abgepreßt und im Vak.-Exsiccator über Nacht getrocknet.

2.) Dehydro-tetrachlor-*p*-kresol: Das meist etwas rötlich-orange oder auch gelbliche Chinitrol (10 g) wird in gewöhnlichem Methanol suspendiert und die Temperatur möglichst bei 20° gehalten. Bei der Umwandlung bilden sich leicht Klümpchen, welche die Umsetzung des Chinitrols hemmen. Es ist wichtig, daß sie alle zerstoßen werden und daß sehr oft umgerührt wird. Nach 2 Stdn. ist die Umwandlung bestimmt beendet. Es wird dann abfiltriert und so lange mit Methanol gewaschen, bis das Filtrat farblos ist; man trocknet i. Vak. über Nacht.

³¹⁾ A. Hantzsch u. L. Mai, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2472 [1895].

³²⁾ Von R. Pummerer, G. Schmidutz u. H. Seifert.

3.) Bestimmung des Oxydationswertes: Die Bestimmung des Oxydationswertes gelingt am besten in über Kaliumpermanganat dest. Aceton. Dazu löst man in 30 ccm Aceton 2 ccm 50-proz. Kaliumjodid-Lösung und stellt diese Lösung in Eis. Dann wiegt man etwa 200 mg Dehydro-tetrachlor-p-kresol ab und gibt diese Menge unter dauerndem Umschütteln in die Aceton-Lösung. Das Dehydro-tetrachlor-p-kresol geht unter Jodausscheidung in Lösung. Man läßt dann noch etwa 10 Min. in Eis stehen. Die Umsetzung mit Kaliumjodid geht in etwa 5 Min. vor sich. Die Umsetzung in Dioxan ist nicht sicher, da dazu das Dioxan ganz besonders gereinigt werden muß. Bevor man nun titriert, werden noch 30 ccm Wasser (eiskalt) eingetragen.

65. Hans Brockmann und Guntmar Budde: Zur spektroskopischen Identifizierung des Stammkohlenwasserstoffes mehrkerniger Oxy-chinone

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen]

(Eingegangen am 14. November 1952)

Durch acetylierende Reduktion von Oxy-anthrachinonen wurden vierzehn Acetoxy-anthracene dargestellt. Aus ihren UV-Absorptionskurven ergibt sich, daß Acetoxygruppen im Anthracen bathochrom wirken, die typische Gestalt der Anthracen-Kurve aber nicht wesentlich verändern. Infolgedessen besteht die Möglichkeit, bei Oxy-chinonen unbekannter Konstitution durch acetylierende Reduktion und spektroskopische Untersuchung des Reduktionsproduktes festzustellen, ob der Stammkohlenwasserstoff Anthracen ist.

Die beiden klassischen Verfahren zur Ermittlung des Stammkohlenwasserstoffes mehrkerniger Oxy-chinone, die Zinkstaub-Destillation und die Jodwasserstoff-Reduktion mit anschließender Dehydrierung, versagen, wenn bei der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur Cyclisierungen oder andere, das Kohlenstoffgerüst verändernde Reaktionen eintreten. Da uns solche Fälle beim Hypericin¹⁾, Fagopyrin²⁾ sowie verschiedenen Actinomyceten-Farbstoffen³⁾ und ihren Abbauprodukten begegnet sind, haben wir geprüft, ob sich an Stelle der Zinkstaub-Destillation⁴⁾ die ungleich schonender verlaufende acetylierende Zinkstaub-Reduktion in Kombination mit einer spektroskopischen Untersuchung des Reduktionsproduktes zur Ermittlung des Stammkohlenwasserstoffes anwenden läßt.

Durch acetylierende Reduktion mit Zinkstaub-Acetanhydrid werden, wie die Formeln I und II am Beispiel eines Oxy-anthrachinons zeigen, Oxy-chinone in Acetoxy-Derivate ihres aromatischen Stammkohlenwasserstoffes (bei II Anthracen) übergeführt.

Wenn die Absorptionskurven dieser Acetoxy-Derivate noch die gleiche typische Gestalt haben wie die Kurven des Stammkohlenwasserstoffes, wenn

¹⁾ H. Brockmann, E. H. v. Falkenhausen, R. Neeff, A. Dorlars u. G. Budde, Chem. Ber. 84, 865 [1951].

²⁾ H. Brockmann, E. Weber u. G. Pampus, Liebigs Ann. Chem. 575, 53 [1952].

³⁾ H. Brockmann, H. Pini u. O. v. Plotko, Chem. Ber. 83, 162 [1950]; H. Brockmann, K. Bauer u. I. Borchers, Chem. Ber. 84, 700 [1951].

⁴⁾ Bei Verbindungen der genannten Art versagt auch die von E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1645 [1939], vorgeschlagene Zinkstaub-Schmelze.