

HEINZ CASSEBAUM und WOLFGANG LANGENBECK

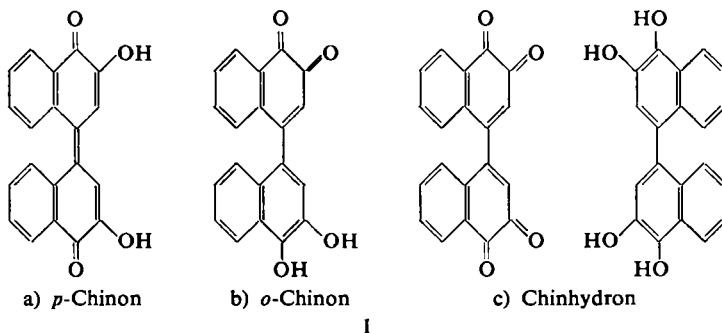
Organische Katalysatoren, XLV¹⁾KATALYTISCHE WIRKUNGEN VON *o*-CHINONEN, V²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 22. November 1956)

Es werden eine Anzahl von Chinonen des Dinaphthyls-(1.1') beschrieben, von denen nur die *o*-chinoiden Verbindungen bei der Dehydrierung von α -Aminosäuren katalytisch wirksam sind.

In der III. Mitteil.³⁾ wurde davon berichtet, daß β -Dinaphthyldichinhydron (I) α -Aminosäuren wesentlich besser dehydriert als alle anderen bisher gemessenen *o*-Chinone. Das β -Dinaphthyldichinhydron kann in folgenden drei Formen vorliegen:



Das Ziel der Untersuchung ist es, festzustellen, ob die *p*-chinoide oder die *o*-chinoide Form von I die hohe katalytische Wirksamkeit bedingt. Zu diesem Zwecke sollten einige der *p*-Chinon-Form bzw. der *o*-Chinon-Form von I möglichst ähnliche Chinone synthetisiert und ihre Dehydrasewirksamkeit mit reinem I verglichen werden⁴⁾.

Zur Darstellung von kristallinem I ist bisher noch kein gut reproduzierbares Verfahren beschrieben worden. Es wurde gefunden, daß beim Dimerisieren von β -Naphthochinon in Eisessig mit Schwefelsäure I in sehr schönen Kristallen ausfällt.

Unreines 3,3'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4') (II) wurde schon von A. BEZDZIK und P. FRIEDLÄNDER⁵⁾ erwähnt. Das von diesen Autoren beschriebene rohe Gemisch von 2-Methoxy-naphthol-(1) (III) und 1-Methoxy-naphthol-(2) ließ sich in Benzol mit Bleidioxid zu II oxydieren. II ließ sich auch aus benzolischen Lösungen von III, die nach S. N. CHAKRAVARTI und P. PASUPATI⁶⁾ aus 1-Brom-2-methoxynaphthalin erhalten wurden, gewinnen.

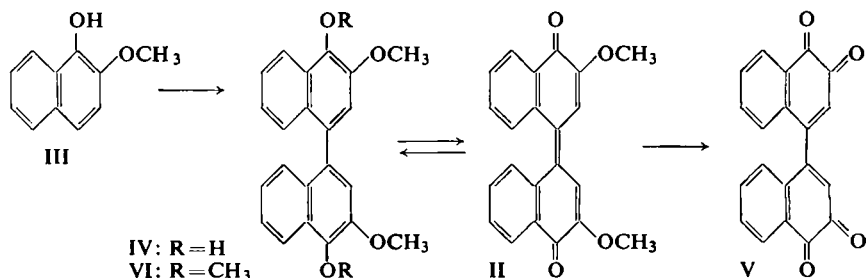
¹⁾ XLIV. Mitteil.: W. LANGENBECK und R. MAHRWALD, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ IV. Mitteil.: H. PRACEJUS, Liebigs Ann. Chem. **601**, 61 [1957].

³⁾ W. LANGENBECK, H. LE BLANC und B. LUKOWCZYK, Chem. Ber. **87**, 496 [1954].

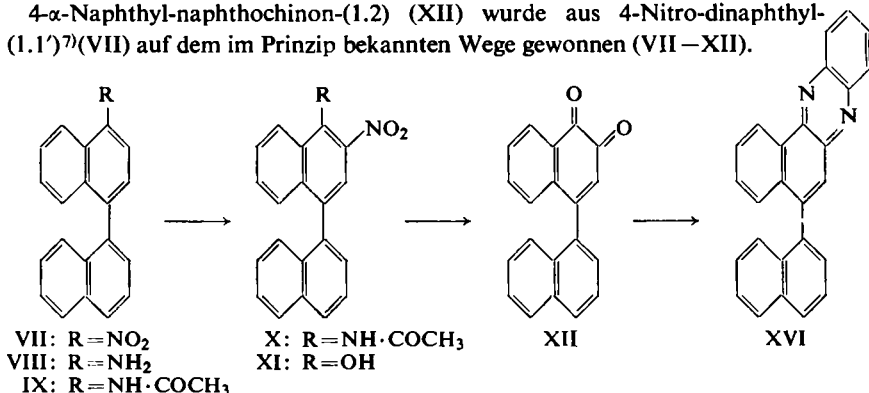
⁴⁾ Nähere experimentelle u. theoret. Einzelheiten vgl. Dissertat. H. CASSEBAUM, Halle (Saale) 1956.

⁵⁾ Mh. Chem. **30**, 281 [1909]. ⁶⁾ J. chem. Soc. [London] **1937**, 1859.



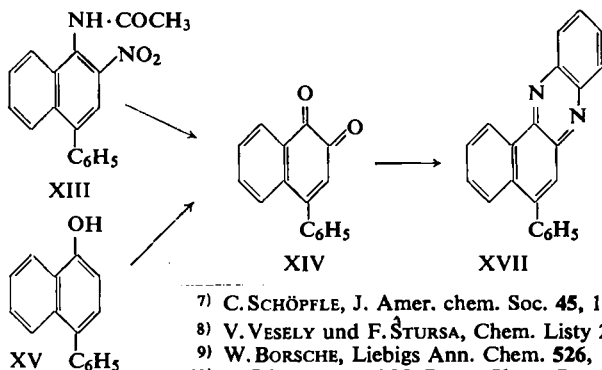
Unter milden Bedingungen führte die Oxydation von III zu 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (IV). Es wurde auch durch Reduktion von II mit Schwefliger Säure erhalten. Mit Dimethylsulfat ließ sich IV zu dem bekannten 3,4,3',4'-Tetramethoxy-dinaphthyl-(1,1') (VI) methylieren. Mit Salpetersäure wird II zu Dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4') (V) oxydiert.

4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1,2) (XII) wurde aus 4-Nitro-dinaphthyl-(1,1')⁷⁾(VII) auf dem im Prinzip bekannten Wege gewonnen (VII—XII).



Analog wurde aus 3-Nitro-4-acetamino-1-phenyl-naphthalin⁸⁾ (XIII) das 4-Phenyl-naphthochinon-(1,2) (XIV) erhalten. Es entsteht auch aus 4-Phenyl-naphthol-(1)⁹⁾ (XV) nach TEUBER¹⁰⁾ durch Oxydation mit Kalium-nitrosodisulfonat.

Die Chinone XII und XIV bilden mit *o*-Phenylendiamin die charakteristischen Phenazine XVI und XVII.



7) C. SCHÖPFLE, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1566 [1923].

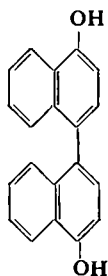
8) V. VESELY und F. ŠTURSA, Chem. Listy **29**, 235 [1935].

9) W. BORSCHKE, Liebigs Ann. Chem. **526**, 1 [1936].

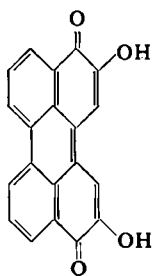
10) H. J. TEUBER und N. GÖTZ, Chem. Ber. **87**, 1236 [1954].

Nach W. BRACKMAN und E. HAVINGA¹²⁾ läßt sich β -Naphthochinon mit β -Naphthol zu einem Trihydroxydinaphthyl kondensieren, das nach der Oxydation 4-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XVIII) liefert. Analog gelang es, aus β -Naphthochinon und α -Naphthol das 4-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XIX) zu erhalten. Mit *o*-Phenylendiamin kann es zum entsprechenden Phenazin umgesetzt werden.

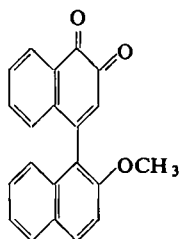
Zum Vergleich wurde noch die Dehydrasewirkung von 4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1') (XX), 2,11-Dihydroxy-perylenchinon-(3.10) (XXI), 4-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2)¹³⁾ (XXII) und 3,3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4')¹⁴⁾ (XXIII) gemessen.



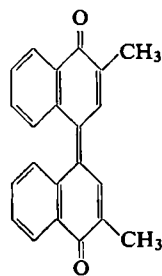
XX



XXI



XXII



XXIII

In Tab. 1 sind die Meßwerte angegeben. Sie zeigen deutlich, daß die *p*-Chinone II, XXIII, XXI und das „Hydrochinon“ XX nur einen geringen oder gar keinen Sauer-

Tab. 1. Dehydrasewirkung von Chinonen

Katalysator	O ₂ -Verbrauch in cmm		
	mit Alanin 1 Stde.	4 Stdn.	ohne Aminosäure 4 Stdn.
β -Dinaphthyl-dichinhydrone (I)	220	630	206
3,3'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4') (II)	0	134*)	0*)
3,3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4') (XXIII)	0	0	0
2,11-Dihydroxy-perylenchinon-(3.10) (XXI)	0	20	25
4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1') (XX)	0	0	0
4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (XII)	200	590	36
4-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XVIII)	—	508	0
4-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XXII)	165	565	0
4-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XIX)	190	500	0
4-Phenyl-naphthochinon-(1.2) (XIV)	270	450	206

*) Nach 1 Stde. verschwand beim Versuch mit Alanin die charakteristische violette Farbe der Lösung des Chinons. Erst darauf setzte ein geringer Sauerstoff-Verbrauch ein. Im Versuch ohne Aminosäure war die Lösung nach 4 Stdn. noch violett gefärbt.

¹²⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1022 [1955].

¹³⁾ H. FERNHOLZ und G. PIAZOLO, Chem. Ber. **87**, 578 [1954].

¹⁴⁾ R. LESSER und G. ACZEL, Liebigs Ann. Chem. **402**, 31 [1913].

stoffverbrauch aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen sämtliche *o*-Chinone (XIV, XII, XVIII, XXII und XIX) einen ähnlich hohen Sauerstoffverbrauch wie das β -Dinaphthylidichinhydron (I). Unter den Meßbedingungen liegt also I in *o*-chinoider Form vor. Ob die Formel Ib oder Ic zutreffend ist, kann mit den beschriebenen Versuchen noch nicht entschieden werden.

Über weitere Einzelheiten der Konstitution des β -Dinaphthylidichinhydrons und über den Mechanismus des Abbaues der α -Aminosäuren wird in Kürze an anderer Stelle berichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Krist. β -Dinaphthylidichinhydron(I): 1.5 g β -Naphthochinon, in 15 ccm Eisessig gelöst, werden mit 0.75 ccm 50-proz. Schwefelsäure versetzt und 1/4 Stde. unter öfterem Umschütteln auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es scheiden sich schöne, relativ große vier-eckige Plättchen aus, Schmp. 256–258°. Ausb. 1 g. Ein nach bekannten Methoden gewonnenes amorphes Produkt ließ sich aus Äthylenbromid-Aceton umkristallisieren. Schmp. 256–258°.

$C_{20}H_{12}O_4$ (316.3) Ber. C 75.9 H 3.82

Gef. C 75.1 H 3.93 Mol.-Gew. 300 (kryoskop. in Dioxan)

I löst sich in polaren Lösungsmitteln mit gelbbrauner, in unpolaren Lösungsmitteln mit violetter Farbe. Die Lösung in Dioxan schied nach einigen Stdn. Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4,3'.4') aus.

3.3'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4') (II): 33 g rohes 1.2-Dihydroxy-naphthalin werden in 330 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung unter Stickstoff gelöst. Nach Zugabe von 11 g $NaHCO_3$ unter Schütteln läßt man 9.8–10 ccm Dimethylsulfat zulaufen. Unter gelindem Erwärmen wird noch eine weitere halbe Stde. geschüttelt, mit Essigsäure angesäuert und mit überhitztem Wasserdampf von 200–250° im CO_2 -Strom 2 l Flüssigkeit überdestilliert. Das Destillat wird zweimal mit Benzin (Sdp. 100–110°) ausgeschüttelt, die Benzinschicht im Scheidetrichter mit 3.3-proz. Natronlauge behandelt und die wäßr. Schicht nach dem Ansäuern einmal mit 150 ccm und zweimal mit 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die Benzollösung wird 25 Min. mit 40 g aktivem Bleidioxid gekocht und dann heiß filtriert (erst Faltenfilter, danach G 4-Fritte). Über Nacht scheiden sich aus der violetten Lösung 1.2–2 g des Chinons II in Form mikroskopisch kleiner Nadelchen mit grünem Oberflächenglanz aus. Durch nochmalige Oxydation der Mutterlauge können weitere 0.2–0.3 g gewonnen werden. Es läßt sich nicht umkristallisieren. Schmp. 236–240°.

Eine rohe Benzollösung von 2-Methoxy-naphthalin (I), die nach CHAKRAVARTI und PASUPATI⁶⁾ aus 20 g 1-Brom-2-methoxy-naphthalin erhalten worden war, schied bei der Bleidioxid-Oxydation 0.2 g eines etwas reineren Produktes (Schmp. 240–245°) aus, das sonst die gleichen Eigenschaften besitzt.

$C_{22}H_{16}O_4$ (344.4) Ber. C 76.7 H 4.68 OCH_3 18.02 Gef. C 77.0 H 4.65 OCH_3 18.5

II bildet beim Schütteln und gelinden Erwärmen mit verd. Salpetersäure (1:1) Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4'); aus Nitrobenzol nach 3 stdg. Trocknen bei 180° Schmp. 289°. Misch-Schmp. mit einem in gleicher Weise vorbehandelten authent. Präparat 289°.

3.3'-Dimethoxy-4.4'-dihydroxy-dinaphthyl-(1.1') (IV): Das Chinon II wird mit der 20-fachen Menge Schwefliger Säure einige Stdn. stehengelassen. Aus Äthylenbromid kristallisieren Plättchen des 3.3'-Dimethoxy-4.4'-dihydroxy-dinaphthyls-(1.1'), Schmp. 259–260° (210–220° Braunfärbung). — Ein reineres Präparat wird durch gelinde Oxydation der benzoli-

schen 2-Methoxy-naphthol-(1)-Lösungen mit Bleidioxid erhalten. IV schied sich ab, nachdem heiß filtriert wurde. Aus Äthylenbromid Plättchen, Schmp. 269—270°.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.3 H 5.24 Gef. C 76.6 H 5.2

Es läßt sich mit Dimethylsulfat zu 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-dinaphthyl-(1.1')¹⁵⁾ methylieren. Misch-Schmp. mit authent. Präparat 146°.

3.3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4')¹⁴⁾ (XXIII): 0.5 g 2-Methyl-naphthol-(1), in 1.5 ccm Eisessig gelöst, werden mit 7 g einer 5-proz. CrO_3 -Lösung in Eisessig unter starkem Schütteln versetzt, kurz auf 40—50° erwärmt und abkühlen gelassen. Rotbraune, rechteckige Stäbchen kristallisieren aus. Ausb. ca. 20% d. Th. Jede Vergrößerung des Ansatzes wirkt sich ungünstig aus.

1-Phenyl-naphthalin¹⁶⁾: 207 g α -Brom-naphthalin, 180 ccm wasserfreier Äther, 24 g Magnesiumdrehspläne und einige Jodkriställchen werden unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach 2 stdg. Rühren hat sich an der Wand des Kolbens eine dicke Schicht der in Äther schwer löslichen Grignard-Verbindung angesetzt. Man gibt 250 ccm wasserfreies Benzol hinzu, rührt eine Viertelstunde am Rückflußkühler und fügt schließlich noch 170 ccm Äther und einige Jodkriställchen hinzu. Nach weiterem 4- bis 8 stdg. Kochen unter Rühren ist die Grignardierung beendet.

Man läßt allmählich ein Gemisch von 86 g Cyclohexanon und 150 ccm wasserfreiem Äther einlaufen und rührt 1 Stde. bei Zimmertemperatur und 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich. Bei der Destillation unter 14 Torr werden 107 g Cyclohexenyl-naphthalin gewonnen, die bei der Dehydrierung (3 Stdn. 250° mit 32 g Schwefel) 87 g 1-Phenyl-naphthalin ergeben.

Dinaphthyl-(1.1'): a) Wie oben unter Verwendung von α -Tetralon¹⁷⁾, das aus γ -Butyrolacton¹⁸⁾ (durch Dehydrieren von 1.4-Butylenglykol*) mit Raney-Kupfer bequem zu erhalten) dargestellt wurde. Die Umsetzung der Grignard-Verbindung mit dem Tetralon ist, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung, nur unvollständig. Als Vorlauf gehen viel Naphthalin und Tetralon (kein α -Brom-naphthalin) über¹⁹⁾. Ausb. 28 g 3.4-Dihydro-dinaphthyl-(1.1') aus 59 g α -Tetralon. Aus Tetrachlorkohlenstoff kleine Nadelchen. aus Benzin (100—110°) rhombische Prismen, Schmp. 140—141°. — 25 g liefern nach der Dehydrierung mit 3.2 g Schwefel bei 250° Metallbadtemperatur (2 Stdn.) nach der üblichen Aufarbeitung durch Vakuumdestillation^{4,7)} 19 g Dinaphthyl-(1.1'). Aus Eisessig Schmp. 156—157°.

b)²⁰⁾ Die aus 207 g α -Brom-naphthalin bereitete Grignard-Lösung wird mit einer Suspension von 135 g wasserfreiem gepulvertem Kupferchlorid in 150 ccm wasserfreiem Äther umgesetzt und dann 3 Stdn. unter Rühren am Rückflußkühler gekocht. Nach dem üblichen Zersetzen wird die Äther-Benzol-Schicht erst 2 mal mit verd. Salzsäure und dann 2 mal mit Wasser ausgeschüttelt. Durch Vakuumdestillation (14 Torr)^{4,7)} können ca. 80 g unreines Naphthalin und 40 g Dinaphthyl erhalten werden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man 30 g fast weißes Dinaphthyl, Schmp. 156°. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig Schmp. 160°.

4-Acetamino-1-phenyl-naphthalin und 4-Acetamino-dinaphthyl-(1.1') (IX): a) 5 g 4-Nitro-1-phenyl-naphthalin⁸⁾ bzw. 4-Nitro-dinaphthyl-(1.1') (VII)⁷⁾ (Schmp. 104° aus Eisessig)

* Im VEB Chem. Werke Buna als wäbr. 40-proz. Lösung käuflich.

15) F. STRAUS, O. BERNOULLI und P. MAUTHNER, Liebigs Ann. Chem. **444**, 165 [1925].

16) R. WEISS und K. WÖDICH, Mh. Chem. **46**, 453 [1925].

17) C. E. OLSON und A. R. BADER, Org. Syntheses **35**, 95 [1955].

18) W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **596**, 178 [1955].

19) L. E. MILLER und D. J. MANN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 45 [1951].

20) E. SAKELLARIOS und TH. KYRIMIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 324 [1924].

werden in 50 ccm Dioxan heiß gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 2 bis 3 Spatelspitzen methanol-feuchten Raney-Nickels noch heiß in die Schüttelente gefüllt und bei Atmosphärendruck hydriert. — Zur Isolierung des Dinaphthylderivates wird anschließend das Dioxan unvollständig abdestilliert, dann wird mit 12 ccm Benzol verdünnt und mit 9 ccm *Acetanhydrid* kurz aufgekocht. Das Acetylderivat scheidet sich aus. Ausb. an *4-Acetaminodinaphthyl-(1.1')* (IX) fast quantitativ. Aus wäßr. Dioxan zu Büscheln vereinigte Spieße, Schmp. 256—257°.

$C_{22}H_{17}ON$ (311.4) Ber. N 4.49 Gef. N 4.50

Das rohe, freie *Amin VIII* läßt sich nur schlecht aus Benzol-Alkohol umkristallisieren (Schmp. 156—157°). Die heiße Lösung in Dioxan scheidet auf Zusatz von konz. Salzsäure das *Hydrochlorid* in schmalen, z. T. zu Büscheln vereinigten Plättchen aus.

$C_{20}H_{15}N \cdot HCl$ (305.8) Ber. N 4.54 Gef. N 4.58

Das rohe, dunkle *4-Amino-1-phenyl-naphthalin* (31 g) wird mit 22 g *Acetanhydrid* 5—10 Min. gekocht. Danach löst man in 50 ccm Methylenchlorid und gibt 200 ccm Hexan unter Rühren hinzu. Ausb. 31 g Blättchen. Nochmals auf diese Weise aus 100 ccm Methylenchlorid und 200 ccm Hexan umkristallisiert, 20 g eines hellen, krist. Produktes, Schmp. 162—163°⁸⁾.

b) 5 g *4-Nitro-dinaphthyl-(1.1')* (VII), in 50 ccm Alkohol heiß gelöst, werden portionsweise mit einer Lösung von 16.5 g $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ in 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler wird abgekühlt und das krist. Hydrochlorid abgesaugt. Man kocht einige Min. mit methanol. Kalilauge und verdünnt mit Wasser. Das *Aminodinaphthyl* (2.75 g) wird in 15 ccm Benzol und 10 ccm Pyridin gelöst und mit 5 ccm *Acetanhydrid* acetyliert. Ausb. 2.2 g, Schmp. 255—257°. Etwas unreiner als Produkt a). Weitere Verarbeitung zum Chinon ist schwieriger.

2-Nitro-4-phenyl-naphthol-(1): 18 g *3-Nitro-4-acetamino-1-phenyl-naphthalin* (XIII)⁸⁾ (Schmp. 205—206° aus Eisessig) werden mit einer Lösung von 80 g KOH in 240 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. — Eine Probe scheidet beim Abkühlen orangerote Plättchen des K-Salzes ab. — Noch warm gießt man in ein Gemisch von 250 ccm konz. Salzsäure und 2 l Wasser. Ausb. 16 g. Man löst heiß in 800 ccm Eisessig, rührt 320 ccm Wasser ein und läßt abkühlen. Ausb. 11.5 g, Schmp. 129—130°. Aus wäßriger Essigsäure gelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°.

$C_{16}H_{11}O_3N$ (265.3) Ber. N 5.28 Gef. N 5.32

2-Nitro-4- α -naphthyl-naphthol-(1) (XI): 51 g fein pulv. *4-Acetaminodinaphthyl-(1.1')* (IX), in 510 ccm Eisessig suspendiert, werden bei 65° unter mechanischem Rühren allmählich mit einem Gemisch von 19.7 g Salpetersäure (*d* 1.4)¹⁾ und 20 ccm Eisessig versetzt. Dann wird auf 85° erwärmt und 10 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Es ist dann alles in Lösung gegangen. Von evtl. Verunreinigungen wird abfiltriert, auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen und unter Rühren in 5 l Wasser eingegossen. Der feuchte Preßkuchen (*3-Nitro-4-acetaminodinaphthyl-(1.1')* (X) wurde nicht kristallin erhalten), wird in 700 ccm Alkohol gelöst und mit 1 kg 20-proz. Kalilauge 16 Stdn. im Ölbad am Rückflußkühler gekocht.

Man gießt in 4 l Wasser und läßt über Nacht stehen. Das orangefarbene K-Salz wird in 500 ccm Methanol gut suspendiert, mit einer genügenden Menge Salzsäure verrührt, mit 2 l Wasser verdünnt und auf 40° erwärmt. Sollte das Produkt von nicht umgesetztem K-Salz noch stark rotbraun gefärbt sein, so wird in 300 ccm Dimethylformamid heiß gelöst, mit 200 ccm Eisessig aufgekocht und die heiße Lösung in 4 l kaltes Wasser unter starkem Rühren eingegossen. Ausb. 45—46 g eines gelben Produktes. Aus Dioxan, Äthylenbromid oder Eisessig schmale gelbe Blättchen, Schmp. 164° (Zers.).

$C_{20}H_{13}O_3N$ (315.3) Ber. N 4.44 Gef. N 4.33

4-Phenyl-naphthochinon-(1.2) (XIV): a) 2 g *2-Nitro-4-phenyl-naphthol-(1)* (Schmp. 129 bis 130°), in 800 ccm Aceton gelöst, werden unter Schütteln am Rückflußkühler mit 40 g Zinkstaub gekocht. Portionsweise wird 80 ccm verd. Schwefelsäure (1:2) zugegeben, dann wird noch eine Viertelstunde unter Schütteln gekocht. Nach dem Dekantieren vom Zinkstaub werden sofort nacheinander 200 ccm Wasser und 16 ccm 5-proz. CrO₃-Lösung in Eisessig zugesetzt, schnell abgesaugt und in 4 l Wasser eingerührt. Über Nacht scheidet sich 1 g des Chinons in orangefarbenen bis rotbraunen, langen Nadeln aus. Aus wäßrigem Aceton Schmp. 120—121°.

b) 170 mg *4-Phenyl-naphthol-(1) (XV)* (aus Diphenylacetaldehyd nach BORSCHÉ⁹⁾), in 60 ccm Aceton gelöst, werden teilweise mit einer Lösung von 600 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 60 ccm Wasser und 10 ccm *m/6* KH₂PO₄-Lösung versetzt. In einer offenen Schale scheiden sich über Nacht 125 mg des Chinons in orangefarbenen Nadeln aus. Aus wäßr. Aceton Schmp. 120—121°. Misch-Schmp. mit Präparat a): 120.5°.

C₁₆H₁₀O₂ (234.2) Ber. C 82.0 H 4.30 Gef. C 81.8 H 4.40

Phenazin (XVII): 100 mg *4-Phenyl-naphthochinon-(1.2)* werden mit 100 mg *o-Phenylendiamin* in 5 ccm Eisessig 5 Min. gekocht. Es kristallisieren lange gelbe Nadeln. Aus Methanol lange Nadeln, Schmp. 150.5°. Phenazine der Produkte a) und b) sind im Schmp. und Misch-Schmp. identisch.

C₂₂H₁₄N₂ (306.4) Ber. N 9.15 Gef. N 9.18

4-α-Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (XII): 10 g rohes *2-Nitro-4-α-naphthyl-naphthol-(1) (XI)* werden in 500 ccm Eisessig mit 50 g Zinkstaub 10—20 Min. unter Schütteln am Rückflußkühler gekocht. Die gelbliche bis bräunliche Lösung wird vom Zinkstaub dekantiert, dann sofort mit einer Lösung von 1 g SnCl₂ in 200 ccm konz. Salzsäure und schließlich noch mit 250 ccm Wasser versetzt. Ein brauner Niederschlag wird verworfen. Aus dem Filtrat werden 650 ccm abdestilliert. Die heiße Lösung (von etwas Harz dekantieren) scheidet beim Abkühlen das Aminonaphthol-hydrochlorid in Form bräunlicher undeutlicher Nadeln aus. Ausb. 7.5 g trockenes Produkt, das sich aus viel Wasser schlecht umkristallisieren läßt. — Das noch feuchte *2-Amino-4-α-naphthyl-naphthol-(1)-hydrochlorid*, in 100 ccm Eisessig warm gelöst, wird bei Zimmertemperatur mit 30 ccm 5-proz. CrO₃-Lösung in Eisessig versetzt. Danach wird kurz auf 50° erhitzt und 30—45 Min. geschüttelt. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser und kurzem Aufkochen wird mit dem dreifachen Vol. Wasser gefällt (5.7—6.5 g). Der trockene Niederschlag des rohen Chinons wird in 500 ccm Benzol heiß gelöst und nach dem Abkühlen an etwa 500 g Al₂O₃ (VEB Laborchemie Apolda, für chromatographische Zwecke) chromatographiert. Das Chromatogramm wird mit Benzol entwickelt. Unter einer grünen Schicht befindet sich die orangefarbene des Chinons. Sie wird 5 bis 6 mal mit 250 ccm kochendem Benzol eluiert. Nach starkem Einengen kristallisiert das Chinon in orangeroten Prismen. Ausb. 1—1.5 g orangerotes bis rotbraunes Kristallpulver, Schmp. 188—189°. Aus wäßr. Aceton orangerote lange schmale Plättchen, Schmp. 192°.

C₂₀H₁₂O₂ (284.3) Ber. C 84.5 H 4.25 Gef. C 84.2 H 4.25

Phenazin (XVI): 100 mg *XII* werden mit 100 mg *o-Phenylendiamin* in 5 ccm Eisessig 3 Min. gekocht. Ausb. 110 mg. Aus Eisessig gelbe Nadeln, Schmp. 195°.

C₂₆H₁₆N₂ (356.4) Ber. N 7.86 Gef. N 7.98

4-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XIX): 1.6 g *β-Naphthochinon* und 1.5 g *α-Naphthol*, auf dem Wasserbad in 16 ccm Eisessig warm gelöst, werden mit 0.7 ccm 50-proz. Schwefelsäure versetzt und 5 Min. auf 85° gehalten. Danach setzt man 15 ccm Eisessig hinzu, läßt auf 45° abkühlen und oxydiert mit einer Lösung von 3.5 g FeCl₃ (wasserfrei) in 10 ccm Wasser. Nach 3 Min. langem Schütteln ohne weiteres Erhitzen wird das Rohchinon in 100 ccm

Wasser als schokoladenbrauner Niederschlag gefällt (2.7 g). Das pulverisierte, trockene Rohprodukt wird nach Auskochen mit 10 ccm Aceton (schwarzer Rückstand des Chinons) aus Aceton-Äthylenbromid umkristallisiert. Nach dem Verdunsten des Acetons in einer Schale erhält man das Chinon in schwarzen, mikrokristallinen Nadelchen, die größtenteils zu Aggregaten vereinigt sind. Ausb. 0.4 g. Schmp. 246° (Sintern bei 242°), Misch-Schmp. mit krist. β -Dinaphthyl-dichinhydrone: 236° . Es wird von Salpetersäure nicht zum Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4') oxydiert. Näheres über die Konstitution dieser Verbindung wird in der angekündigten Publikation berichtet. — Das Chinon löst sich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln mit der gleichen gelbbraunen Farbe (vgl. I).

$C_{20}H_{12}O_3$ (300.3) Ber. C 80.0 H 4.03 Gef. C 79.3 H 3.99

Phenazin: 100 mg XIX werden mit 100 mg *o*-Phenylendiamin in 5 ccm Eisessig 3 Min. gekocht. Ausb. 120 mg. Aus Eisessig gelbe Stäbchen, Schmp. $264-265^{\circ}$ (255° Sintern). Sie enthalten Kristall-Eisessig. Nach 3 stdg. Trocknen bei 180° Schmp. $264-265^{\circ}$.

$C_{26}H_{16}ON_2$ (372.4) Ber. N 7.52 Gef. N 7.66

4.4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1') (α -Dinaphthol) (XX): 50 g α -Naphthol werden, wie in der Literatur²¹⁾ angegeben, mit 75–80 g $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ oxydiert. Das graue Produkt wird nacheinander mit 3 l Wasser und 100 ccm Chloroform ausgekocht⁴⁾. Das so erhaltene unreine Rohprodukt wird mit 60 ccm Acetanhydrid und 1 ccm Pyridin zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren der heißen Lösung kristallisieren beim Abkühlen ca. 15 g weißes 4.4'-Diacetoxy-dinaphthyl-(1.1') (Schmp. 222° aus Eisessig) in Nadelchen aus. Es wird mit methanol. Kalilauge oder besser mit methanol. Salzsäure zu α -Dinaphthol verseift. Ausb. 10–12.5 g eines fast weißen Dinaphthols. Aus Äthylenbromid-Alkohol Plättchen, Schmp. $295-296^{\circ}$, nach vorherigem Sintern.

Die *Dehydrasewirkung* wurde im Warburg-Apparat nach der Standard-Methode²²⁾ gemessen.

LUDVIK CENCELJ

DIREKTE CHLORIERUNG DES NAPHTHALINS BEI GEGENWART VON ANTIMON¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien
(Eingegangen am 30. November 1956)

In vier Versuchsreihen wurde die direkte Chlorierung des Naphthalins bei Gegenwart von Antimon in den Stufen von Di- bis Tetra-chlornaphthalinen genauer untersucht und die Zusammensetzung der Reaktionsgemische analysiert. Die Trennung der Isomeren geschah mittels Säulenchromatographie, die Identifizierung infrarotspektroskopisch.

Die Substitutionsprodukte, die man bei der direkten Chlorierung des Naphthalins bei Gegenwart von Katalysatoren erhält, sind trotz deren jahrzehntelangem Gebrauch

²¹⁾ JULIUS, Chem. Industrie 10, 98 (Beilsteins Handbuch der organ. Chemie, 4. Aufl., Hauptwerk VI, 1053).

²²⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1949.

¹⁾ Teil der Dissertat. L. CENCELJ, Ljubljana 1956.