

HEINZ CASSEBAUM

DIE KONSTITUTION DES β -DINAPHTHYL-DICHINHYDRONS

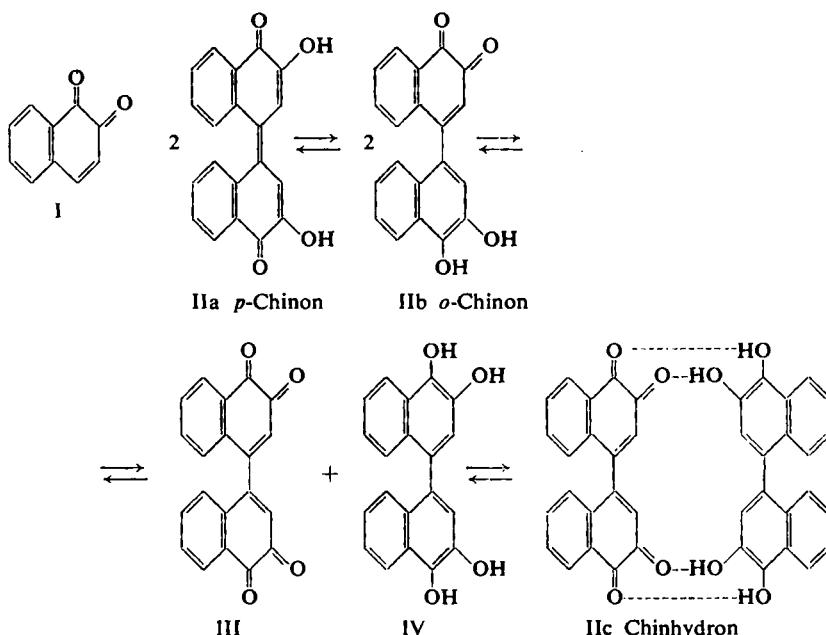
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 12. April 1957)

3,7-Dimethyl-naphthochinon-(1,2) bildet mit seinem Hydrochinon kein Chinhydrone. Im Gegensatz dazu entsteht aus 2,6,2',6'-Tetramethyl-dinaphthyl-(1,1')-dichinon-(3,4;3',4') und seinem Dihydrochinon dunkles Tetramethyl- β -dinaphthyl-dichinhydrone. Durch Vergleich der Redoxpotentiale und UV-Spektren von β -Naphthochinon, β -Dinaphthyl-dichinhydrone, 3,3'-substituierten Dinaphthyl-(1,1')-chinonen-(4,4') und 4- α -Naphthyl-naphthochinonen-(1,2) wird unter Heranziehung bekannter experimenteller Ergebnisse ermittelt, daß β -Dinaphthyl-dichinhydrone 4-[3,4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1,2) ist. —

Die Synthese einiger neuer Dinaphthyl-(1,1')-Derivate wird beschrieben.

J. STENHOUSE und CH. E. GROVES¹⁾ erhielten 1878 beim Behandeln von β -Naphthochinon (I) mit Schwefelsäure einen amorphen, blauschwarzen Körper. Sie nannten ihn ohne nähere Angabe der Konstitution Dinaphthyl-dichinhydrone. Da auch



α -Naphthochinon ein ähnliches Dinaphthyl-dichinhydrone bildet, wird das von I abgeleitete Produkt von uns β -Dinaphthyl-dichinhydrone (II) genannt. Eine gut reproduzierbare einfache Methode zur Darstellung von reinem, kristallinem II wurde

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 194, 202 [1878].

früher²⁾ beschrieben. Die Konstitution von II ist heute bis auf die Entscheidung zwischen IIa, b und c aufgeklärt^{3), 4)}.

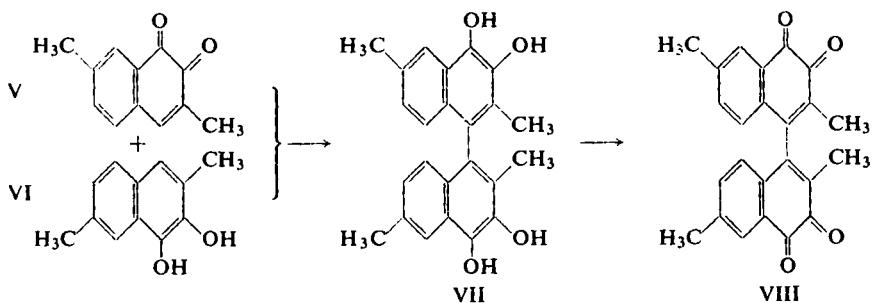
II entsteht auch durch Vermischen der Lösungen von III und IV⁵⁾. Weiterhin scheiden die Lösungen von II nach längerem Aufbewahren III aus²⁾. Die Aufspaltung von II in III und IV ist durch Kochen mit methanolischer Salzsäure möglich⁶⁾.

I. MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG UND VERSUCHE ZUR FESTLEGUNG DER FUNKTIONELLEN GRUPPEN

II kann nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung²⁾ in seinen Lösungen höchstens spurenweise in Form von IIc vorliegen, wie zu erwarten, da Chinhdrore in den meisten Fällen in Lösung in Chinon und Hydrochinon aufspalten. Ob in den Lösungen IIa, b oder ein Gemisch von III und IV vorliegt, müßte durch Festlegen der funktionellen Gruppen entschieden werden können. Methylierungsversuche von F. STRAUS, O. BERNOULLY und P. MAUTNER⁵⁾ verliefen nicht vollauf befriedigend. Sie lieferten nur eine Stütze für die Strukturen IIa oder IIb. Methylierungs- und Acylierungsversuche von uns führten zu keinem besseren Resultat⁶⁾. — Beim Kochen von II mit *o*-Phenyldiamin in Eisessig entsteht das schwer lösliche Diphenazin von III. Die Ergebnisse von Straus und von uns widersprechen sich scheinbar. In den Lösungen von II liegt offenbar ein Gleichgewicht zwischen IIa, b, c, III und IV vor. Welche Produkte sich bei heterogenen Reaktionen aus II bilden, hängt davon ab, welche Reaktionsprodukte als neue Phase ausgeschieden werden. Die Lage des Gleichgewichts zwischen IIa, b, c, III und IV kann also mit klassischen chemischen Methoden nicht ermittelt werden.

2. VERSUCHE MIT 3,7-DIMETHYL-NAPHTHOCHINON-(1,2)

Einen wichtigen Hinweis über die Lage des Gleichgewichts in den Lösungen von II liefern Versuche mit 3,7-Dimethyl-naphthochinon-(1,2) (V)⁷⁾. Aus 3,7-Dimethyl-naphthol-(2)⁷⁾ ist es durch Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat⁸⁾ bequem zu er-



²⁾ H. CASSEBAUM und W. LANGENBECK, Chem. Ber. **90**, 339 [1957].

³⁾ O. KORN, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 3021 [1884].

⁴⁾ H. PRACEJUS, Liebigs Ann. Chem. **601**, 61 [1957].

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **444**, 165 [1925].

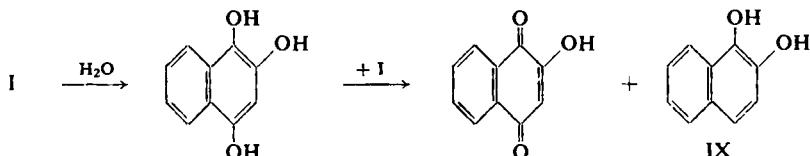
⁶⁾ Nähere theoretische und experimentelle Einzelheiten vgl. Dissertat. H. CASSEBAUM, Univ. Halle (Saale) 1956.

⁷⁾ L. F. FIESER und A. M. SELIGMAN, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2690 [1934].

⁸⁾ H. J. TEUBER und N. GOTZ, Chem. Ber. **87**, 1236 [1954].

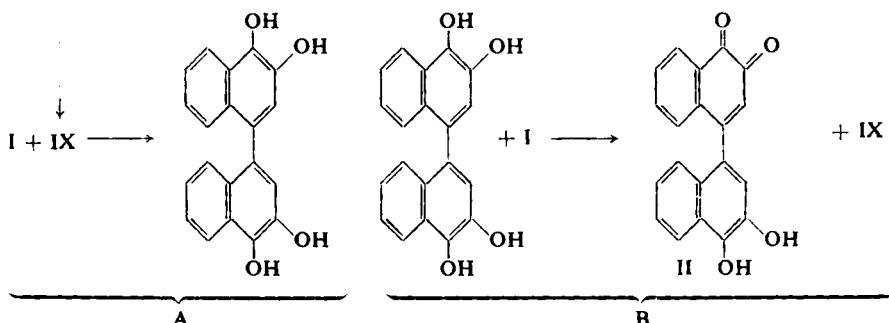
halten. Durch Kondensation mit seinem Hydrochinon (VI) in Eisessig mit Schwefelsäure²⁾ und anschließende Oxydation mit Salpetersäure lässt es sich in orangerotes 2.6.2'.6'-Tetramethyl-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4') (VIII) überführen.

Auf ähnliche Weise bildet sich auch II aus I. Das β -Naphthohydrochinon (IX) wird in einer einleitenden Reaktion^{5,9)} gebildet.



Die Wasseranlagerung an I wird an Stelle der Dimerisierung zu II zur Hauptreaktion, wenn etwas aggressivere Bedingungen angewendet werden. So konnte von uns aus V beim Kochen mit Eisessig und Schwefelsäure nach anschließender Oxydation mit Salpetersäure 2-Hydroxy-3,7-dimethyl-naphthochinon-(1,4)⁷ (hellgelbe Prismen, Schmp. 188–191°, in Natronlauge mit tiefroter Farbe löslich) isoliert werden.

IX wirkt bei der Bildung von II aus I in folgender Weise als Katalysator:



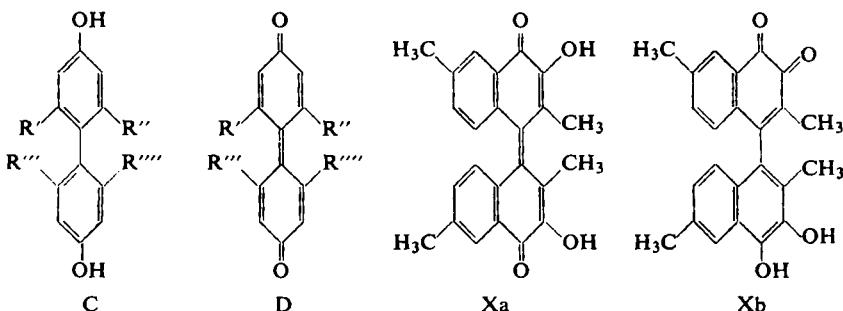
Nach der Lage der Redoxpotentiale⁹⁾ ist dieser Reaktionsablauf möglich.

Werden Lösungen von I und IX in Eisessig miteinander gemischt, so tritt Dunkelfärbung ein. Schon W. SIEGMUND¹⁰⁾ konnte zeigen, daß dabei II entsteht. Man weiß daher bis heute noch nicht, ob I und IX miteinander ein einfaches Chinhedron bilden. Die Kondensationsreaktion A (vgl. oben) ist bei der Durchführung eines analogen Versuchs mit V durch die Methylgruppen in 3-Stellung sterisch gehindert. Beim Vermischen der Lösungen von V und VII tritt ohne Schwefelsäure keine Farbänderung und somit auch keine Chinhedron- und Dinaphthylidichinhedron-Bildung ein. Überraschenderweise bildet nun VIII mit seinem Dihydrochinon VII eine dunkle Lösung. Dabei kann also kaum ein bimolekulares Chinhedron analog IIc, sondern nur ein Tetramethylderivat von IIa oder IIb entstanden sein. 2.6.2'.6'-Tetramethyl- β -dinaphthyl-dichinhedron (X) wird durch partielle Reduktion von VIII mit H_2SO_3 als schwarzes Produkt isoliert. Es wird von Salpetersäure zu VIII oxydiert und von $SnCl_2$ zu VII reduziert.

⁹⁾ L. F. FIESER und M. A. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 53, 793 [1931].

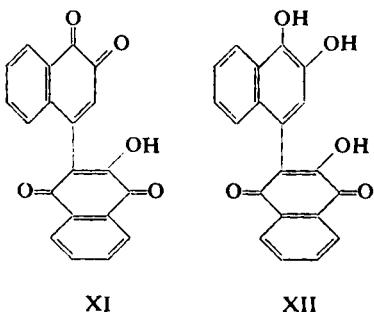
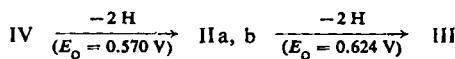
10) Mh. Chem. 29, 1095 [1908].

Die Existenz von X läßt auch einen Schluß auf die Lage des Gleichgewichts zwischen IIa und IIb zu. — 2,6,2',6'-Tetra-substituierte 4,4'-Dihydroxy-diphenyl-(1,1')-Derivate (Typ C) bilden bei der Oxydation keine entsprechenden Diphenochinone¹¹⁾. Chinone vom Typ D sollten also nicht existenzfähig sein. Xb ist demnach wahrscheinlicher als Xa, allerdings nicht mit Sicherheit, da auch einige beständige Chinone vom Typ D bekannt sind¹²⁾.



3. DISKUSSION BEKANNTER ERGEBNISSE

FIESER⁹⁾ hatte beobachtet, daß IV in zwei Stufen zu III oxydiert wird. Nach der Molekulargewichtsbestimmung von II ist dieses Ergebnis nur so zu deuten:



Die Identität der Redoxpotentiale von I und II veranlaßte offenbar FIESER, der Formel IIb den Vorzug zu geben. Die Richtigkeit dieser Interpretation zeigt ein Vergleich der Ergebnisse der potentiometrischen Titration von IV⁹⁾ und XI¹³⁾. In der ersten Stufe ($E_0 = 0.681 \text{ V}$) wird XI zu XII reduziert. Auch in XII bestimmt die untere eingerahmte Molekülhälfte das Redoxpotential.

4. REDOXPOTENTIALE UND UV-SPEKTREN

Wir haben gefunden, daß die Redoxpotentiale von 4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1,2) (XIII), 4-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1,2)¹⁴⁾ (XIV) 4-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1,2)²⁾ (XV), II⁹⁾ und I⁹⁾ angenehrt identisch sind. Die Identität der Redoxpotentiale von 4-[2-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1,2) (XVI) und I haben schon W. BRACKMAN und E. HAVINGA¹⁵⁾ konstatiert.

¹¹⁾ ST. GOLDSCHMIDT und L. SUCHANEK, Chem. Ber. 90, 19 [1957].

¹²⁾ F. BELL, J. chem. Soc. [London] 1952, 5047.

¹³⁾ F. WEYGAND und I. FRANK, Chem. Ber. 84, 591 [1951].

¹⁴⁾ H. FERNHOLZ und G. PIAZOLO, Chem. Ber. 87, 578 [1954].

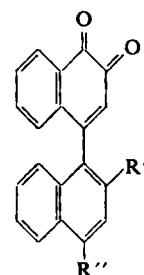
¹⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 1021 [1955].

Tab. 1. Redoxpotentiale von Chinonen

	<i>E</i> ^{a*)}
β -Naphthochinon (I)	0.590 V
β -Dinaphthyl-dichinhydrone (II)	0.587
4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (XIII)	0.598
4-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XV)	0.588
4-[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (XIV)	0.592
3,3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XVII)	0.730
Dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XIX)	0.7-0.8

Diese experimentellen Befunde sind auf sterische Mesomeriebehinderung¹⁶⁾ zurückzuführen. Die beiden Naphthalinkerne liegen in den 4- α -Naphthyl-naphtho-chinonen-(1.2) nicht coplanar, weshalb die Übertragung mesomerer Effekte nicht möglich ist. Die UV-Spektren (Abbildung 1) zeigen auch beide Molekülhälften als getrennte Chromophore.

Die UV-Spektren von XIII, XIV^{14), XV und XVI¹⁷⁾ lassen sich aus den UV-Spektren von I und den Spektren von Naphthalin, Nerolin, α -Naphthol bzw. β -Naphthol zusammensetzen. Auch das Spektrum von II in Chloroform ergibt sich in gleicher Weise aus den Spektren von I und IX. Das UV-Spektrum von II in Methanol weicht deutlich von dem in Chloroform ab. Es konnte nicht festgestellt werden, ob dies auf Veränderung des UV-Spektrums von IX beim Wechsel des Lösungsmittels zurückgeführt werden muß, denn IX wird in Methanol sehr schnell durch Luftsauerstoff zu I oxydiert⁶⁾.}



XIII: R' = R'' = H
 XIV: R' = OCH₃, R'' = H
 XV: R' = H, R'' = OH
 XVI: R' = OH, R'' = H

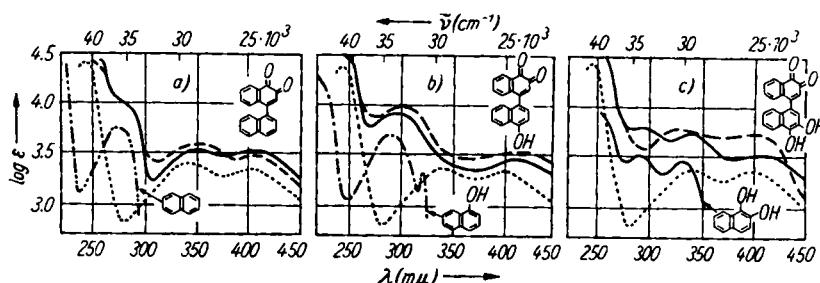


Abbildung 1. UV-Spektren von 4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (a), 4-[4-Hydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (b) und 4-[3,4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (c) in:
 — Chloroform, - - - Cyclohexan, - - - Methanol, - - - - Alkohol.
 ----- β -Naphthochinon in Alkohol

^{a)} Meßbedingungen siehe Versuchsteil.

16) F. KLAGES, Lehrbuch der organ. Chemie, Bd. II, S. 171; Walter de Gruyter & Co., Berlin 1954.

¹⁷) A. R. BADER, J. Amer. chem. Soc. 73, 3731 [1951].

Das UV-Spektrum des 3,3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1,1')-chinons-(4,4') (XVII)²⁾ (Abbild. 2) weicht stark von den Spektren der 4- α -Naphthyl-naphthochinone-(1,2) sowie I und II ab. 3,3'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XVIII)²⁾ zersetzt sich in Chloroformlösung so schnell, daß die Messung eines einwandfreien UV-Spektrums nicht möglich ist⁶⁾.

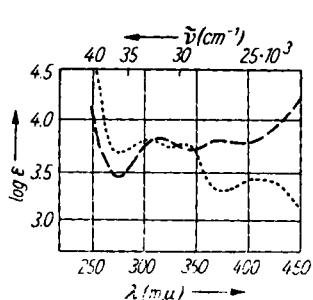
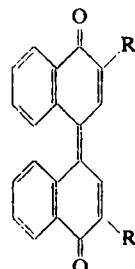


Abbildung. 2. UV-Spektren in Chloroform von
— 3,3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4')
(XVII), - - - 3,3'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1')-
chinon-(4,4') (XVIII) nach 1–2 stdg. Stehenlassen
der Lösung

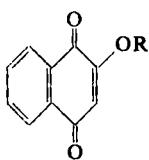


- XVII: R = CH₃
XVIII: R = OCH₃
XIX: R = H
XX: R = Cl
XXI: R = Br

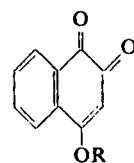
5. ANWENDUNG DER FIESERSCHEN GLEICHUNG

Die Konstitution der Naphthalinsäure (= Lawson) (XXII a oder b) wurde zu gunsten von a entschieden^{18, 19)}.

p-Form:
XXIIa: R = H
XXIII: R = CH₃



o-Form:
XXIIb: R = H
XXIV: R = CH₃



Auch bei der Messung der Dehydrasewirkungen²⁰⁾ von XXII, XXIII und XXIV (vgl. Tab. 2) erweisen sich nur Naphthalinsäure und der Methyläther XXIII als inaktiv, während der *o*-chinoide Methyläther XXIV wirksam ist.

Tab. 2. Dehydrasewirkung von Chinonen

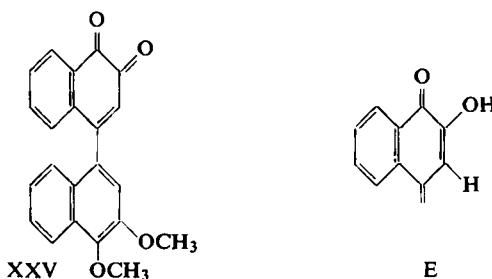
	O ₂ -Verbrauch nach 4 Stdn. in ccm mit Alanin	O ₂ -Verbrauch nach 4 Stdn. in ccm ohne Aminosäure
Naphthalinsäure (XXII)	0	0
2-Methoxy-naphthochinon-(1,4) (XXIII)	0	0
4-Methoxy-naphthochinon-(1,2) (XXIV)	126	51

¹⁸⁾ L. F. FIESER und M. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 50, 439 [1928]; Lehrb. der Organ. Chemie, Verlag Chemie GmbH., Weinheim 1955.

¹⁹⁾ Vgl. K. WALLENFELS und W. MÖHLE, Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 924 [1943].

²⁰⁾ W. LANGENBECK, Die organ. Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. 2. Aufl. 1949, Springer-Verlag, Heidelberg.

Analog der Konstitutionsaufklärung von XXII müßte durch Bestimmung der Redoxpotentialdifferenz ΔE von XVIII und XXV eine Aussage über die Konstitution von II möglich sein. Die Synthese von XXV ist bis jetzt noch nicht gelungen⁶⁾. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß XXV ein anderes Redoxpotential besitzt als alle übrigen 4- α -Naphthyl-naphthochinone-(1.2), deren Redoxpotentiale, wie angegeben, angenähert identisch sind. Auch das Redoxpotential von XVII ist sehr wahrscheinlich näherungsweise identisch mit dem Redoxpotential von IIa, denn für Hydroxychinone des Typs E ist erwiesen, daß die Methylierung der OH-Gruppe das Redoxpotential nur wenig ändert^{6, 18, 19}. Die Ermittlung des Redoxpotentials von XVIII bereitete unvorhergesehene Schwierigkeiten, da die Ätherbindungen offenbar leicht aufgespalten⁶⁾ werden. Die Redoxpotentialdifferenz ΔE von XVIII und XIII konnten wir schließlich unter besonderen Bedingungen, die im Versuchsteil beschrieben sind, bestimmen. Durch Einsetzen in die Fiesersche Gleichung folgt für II die *o*-chinoide Form IIb. Dieses Resultat konnte durch polarographische Potentialmessungen unter anderen Bedingungen gestützt werden⁶⁾. Eigenartigerweise besitzen XVII und XVIII ein in der gleichen Größenordnung liegendes Redoxpotential. Nach Ergebnissen von FIESER und FIESER¹⁸⁾ in der α -Naphthochinonreihe war ein anderes Ergebnis erwartet worden.



Tab. 3. Redoxpotentiale von Chinonen

	$E_0^{*)}$
4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (XIII)	0.560 V
3,3'-Dimethoxy-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XVIII)	0.67
3,3'-Dimethyl-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XVII)	0.66

* Meßbedingungen s. Versuchsteil.

$$\Delta E = 0.11 \text{ V} \quad \log K = \frac{0.11}{0.02956} \quad K = 10^{3.5}$$

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit ist β -Dinaphthyl-dichinhydron als 4-[3,4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (IIb) aufzufassen. Die *o*-chinoide Form ist der Grund für die gute Dehydrasewirkung von II^{20, 21}.

Die Darstellung der Präparate wurde im wesentlichen früher²⁾ beschrieben. Dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4')²¹⁾ (XIX), 3,3'-Dichlor-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XX) und 3,3'-Dibrom-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(4,4') (XXI) erwiesen sich für sämtliche

²¹⁾ J. D. EDWARDS jr. und J. L. CASHAW, J. Amer. chem. Soc. 76, 6141 [1954].

Messungen als zu unbeständig oder zu schwer löslich. Das Redoxpotential von XIX konnte nur in grober Näherung ermittelt werden. Übereinstimmend mit den Ergebnissen von BRACKMAN und HAVINGA¹⁵⁾ konnten wir XX und XXI nicht in reinem Zustand erhalten. — 2-Brom-naphthol-(1) ist durch Bromieren von α -Naphthol leicht zugänglich. Bei der Wasserdampfdestillation des rohen Bromnaphthols geht die Substanz fast rein über.

XVIII sollte erst analog 3,3'-Dimethoxy-diphenyl-(1,1')-chinon-(4,4')²²⁾ aus 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diamino-dinaphthyl-(1,1') gewonnen werden⁶⁾, welch letzteres noch nicht rein erhalten werden konnte; Versuche zur Darstellung, die bis zur Gewinnung von reinem kristallinem 4,4'-Dinitro-3,3'-dimethoxy-dinaphthyl-(1,1') führten, werden im Versuchsteil beschrieben. In diesem Zusammenhang wird über einige aus 4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1,1') (α -Dinaphthol) dargestellte Nitro- und Aminoäther des Dinaphthyls-(1,1') berichtet.

Mein aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK, der die vorstehende Untersuchung anregte und unterstützte.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktion von II mit o-Phenyldiamin: 0.5 g krist. II werden mit 0.5 g *o-Phenyldiamin* und 75 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Es scheidet sich ein gelbes Phenazin aus (Ausb. 0.25 g), das aus Nitrobenzol-Chlorbenzol in langen Nadeln kristallisiert. Schmp. 385°^{*)}. Es ist das *Diphenazin von III* (4).

$C_{32}H_{18}N_4$ (458.5) Ber. N 12.2 Gef. N 11.9

3,7-Dimethyl-naphthochinon-(1,2) (V): 6.6 g *3,7-Dimethyl-naphthol-(2)*⁷⁾ (Schmp. 169 bis 170°), in 760 ccm Aceton gelöst, werden mit einer Lösung von 23 g *Kaliumnitrosodisulfonat* in 1520 ccm Wasser und 380 ccm *m/6 KH₂PO₄* unter Röhren versetzt. Das Naphthol fällt aus, geht jedoch nach einigen Minuten wieder in Lösung, und gleich darauf scheidet sich V in orangefarbenen verfilzten Nadeln aus. Ausb. 6.5 g. Aus Alkohol Schmp. 151° nach vorherigem Sintern.

2,6,2',6'-Tetramethyl-dinaphthyl-(1,1')-chinon-(3,4;3',4') (VIII): 2.8 g V und 2.8 g seines Hydrochinons VI (Reduktion von V mit H₂SO₃), in 30 ccm Eisessig gelöst, werden auf dem siedenden Wasserbad nach Zusatz von 1.5 ccm 50-proz. Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stde. erhitzt. Beim Eingießen in 150 ccm Wasser fällt ein schmutziggrauer Niederschlag aus. Es wird 30 ccm Salpetersäure (*d* 1.4) zugesetzt und gekocht. Das orangefarbene Dichinon (3.6 g) kristallisiert aus wäßrigem Dioxan in Blättchen, Schmp. 270—271° (265° Sintern). Das Produkt enthält Kristall-Dioxan, das durch 3stdg. Trocknen bei 180° entfernt wird. Danach Schmp. 270—271°.

$C_{24}H_{18}O_4$ (370.4) Ber. C 77.8 H 4.90 Gef. C 78.6 H 4.90

H₂SO₃ reduziert in Aceton zu schwarzem X, das in Aceton mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu weißem VII weiterreduziert wird. Andererseits wird X von Salpetersäure wieder zu dem orangefarbenen VIII oxydiert.

Beim Vereinigen der Lösungen von VIII und VII in Aceton oder Eisessig tritt eine tiefdunkle Färbung ein. Lösungen von V und VII in Eisessig zeigen beim Zusammengießen Farbvertiefung.

^{*)} Alle Schmp. sind unkorrigiert.

²²⁾ CAIN, J. chem. Soc. [London] 83, 692 [1903].

Versuche zur Darstellung von XX und XXI: 2-Chlor-4-brom-naphthol-(1)²³⁾ (Schmp. 114 bis 115°) bildet, wenn es tropfenweise mit 10-proz. Natronlauge versetzt wird, in guter Ausbeute ein dunkelblaues Zweikernchinon⁶⁾. Wie eine anschließende Chlorid-Bromid-Bestimmung der Natronlauge ergab, wird dabei Cl und Br im molaren Verhältnis 1:1 abgespalten. Das Produkt stellt also ein Gemisch verschiedener Zweikernchinone dar.

2-Brom-naphthol-(1): In eine Lösung von 36 g α -Naphthol in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff lässt man bei 65° unter Rühren ein Gemisch von 40 g Brom und 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 10 Min. unter Kühlung mit Eis-Kochsalz einlaufen. Die Temperatur sinkt dabei auf ca. 45°. Nach Vertreiben des Lösungsmittels bei 130° (Ölbad) wird 2-Brom-naphthol-(1) mit überhitztem Wasserdampf von 200–260° überdestilliert. Mit 5 l Wasser gehen 12 bis 15 g davon über. Zur Reinigung destilliert man nochmals mit überhitztem Wasserdampf. Schmp. 44–46°²⁴⁾. Die Ausbeute kann noch gesteigert werden.

Die Oxydation von 2-Chlor-naphthol-(1) und 2-Brom-naphthol-(1) zu XX bzw. XXI ist stets mit einer starken Halogenabspaltung verknüpft⁶⁾.

Durch Methylieren einer alkoholischen Lösung von 2-Brom-naphthol-(1) mit äther. Diazomethanlösung kann nach Destillation bei 170–173°/15 Torr anschließend aus Alkohol farbloses 1-Methoxy-2-brom-naphthalin vom Schmp. 59–60° isoliert werden.

*4,4'-Diacetamino-dinaphthyl-(1,1')*⁶⁾: Nach F. REVERDIN und CH. DE LA HARPE²⁵⁾ ist nur ein unreines, dunkles Naphthidin zugänglich, das nicht kristallin erhalten werden kann²⁶⁾. — Die Mischung von Schwefelsäure, α -Naphthylamin und Eisen(III)-sulfat²⁵⁾ wird 7 Stdn. auf 75° und danach 5 Stdn. auf 100° erhitzt. — Es ist notwendig, das rohe, graue Sulfat gut mit der Natronlauge durchzuarbeiten. — Ausb. 28–38 % d. Th. Durch kurzes Kochen einer Suspension in Benzol mit Acetanhydrid wird es fast quantitativ in dunkles 4,4'-Diacetamino-dinaphthyl-(1,1') übergeführt; Schmp. 363–364° (mehrfach aus Nitrobenzol umkrist.).

*3,3'-Dinitro-4,4'-diamino-dinaphthyl-(1,1')*²⁷⁾: In 70 g fein pulverisiertes 3,3'-Dinitro-4,4'-diacetamino-dinaphthyl-(1,1')²⁷⁾ (aus rohem 4,4'-Diacetamino-dinaphthyl-(1,1') bereitet), in 350 ccm technischem Triäthylenglykol suspendiert, lässt man bei 120° unter mechanischem Rühren innerhalb von 20 Min. 170 g einer 10-proz. methanolischen Kalilauge einlaufen, hält noch ½ Stde. bei dieser Temperatur, lässt die braungelbe Lösung abkühlen, verdünnt mit 150 ccm Methanol und kühlt auf +15° ab. Das Nitroacetamin geht erst in Lösung und das Nitroamin scheidet sich dann teilweise schon in der Wärme in Form goldgelber Plättchen aus. Es wird abgesaugt und gut mit Methanol gewaschen. Ausb. 39–40 g. Aus Eisessig kleine Plättchen, Schmp. 338–340°²⁷⁾. Durch Kochen mit alkohol. Schwefelsäure²⁷⁾ oder Salzsäure wird nur teilweise Verseifung erzielt.

Das Nitroamin lässt sich in 3,3'-Dinitro-dinaphthyl-(1,1')²⁷⁾ überführen. Das Rohprodukt ist noch sehr unrein. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dioxan Schmp. 276°. Ausb. 36 % d. Th.

*4,4'-Dinitro-3,3'-diacetamino-dinaphthyl-(1,1')*²⁸⁾: 1 g 3,3'-Dinitro-dinaphthyl-(1,1') wird, in 75 ccm Dioxan heiß gelöst, mit Raney-Nickel bei Atmosphärendruck hydriert. Nach dem Einengen scheidet sich das 3,3'-Diamino-dinaphthyl-(1,1') in kleinen Plättchen aus (Schmp. 268–269° nach vorherigem Sintern). Zur vollständigeren Aufarbeitung wird der gesamte

23) R. WILLSTÄTTER und L. SCHULER, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 362 [1928].

24) F. KROLLPFEIFFER und A. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1169 [1935]; H. H. HODGSON und D. E. HATHWAY, J. chem. Soc. [London] **1944**, 538.

25) Chemiker-Ztg. **1892**, 1687.

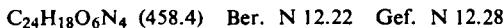
26) F. BELL und W. D. H. MORGAN, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1963.

27) H. H. HODGSON und J. HABESHAW, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1573.

Rückstand mit verd. Salzsäure ausgekocht und dann das Filtrat mit Natronlauge gefällt. Ausb. 70–83 % d. Th., Schmp. 255–258°, aus Chlorbenzol hexagonale Prismen.

9 g des Diaminoderivats werden durch Erhitzen mit 25 ccm Benzol und 7 ccm *Acetanhydrid* in 3.3'-*Diacetamino-dinaphthyl-(1.1')* übergeführt. Ausb. 9–9.5 g. Aus wäßrigem Dimethylformamid teilweise zu Büscheln vereinigte Plättchen, Schmp. 319–320°.

13 g des Diacetaminoderivats, in 65 ccm Eisessig suspendiert, werden langsam mit 5 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) versetzt und unter Schütteln auf 80–90° erhitzt, wobei das Acetamin in Lösung geht. Gleich darauf scheidet sich, teilweise schon in der Hitze, das Dinitroderivat kristallin aus. Ausb. 5–6 g. Aus Eisessig gelbe Stäbchen, Schmp. 303–304° nach vorheriger Braunfärbung.



4.4'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-dinaphthyl-(1.1'): 5 g 4.4'-*Dinitro-3.3'-diacetamino-dinaphthyl-(1.1')* werden mit 120 g 20-proz. Natronlauge und 60 ccm Alkohol 2 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit 1 l Wasser und Filtrieren wird das gelbe 4.4'-*Dinitro-3.3'-dihydroxy-dinaphthyl-(1.1')* mit Salzsäure gefällt. Ausb. 3.7 g. Aus wenig Äthylenbromid lange, schmale Plättchen, Schmp. 220–221° (Zers.).

3.5 g davon werden in 150 ccm Dioxan mit einem Überschuß an äther. *Diazomethan* methyliert. Ausb. 3.5 g. Aus Äthylenbromid rechteckige Plättchen, die nach gutem Trocknen bei 289–291° schmelzen und bei 280° sintern.



3.3'-Dimethoxy-4.4'-diamino-dinaphthyl-(1.1'): Durch Hydrieren der Dinitroverbindung in Dioxan mit Raney-Nickel, Auskochen mit verd. Salzsäure und Fällen mit Natronlauge wird ein hellbraunes, durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig ein etwas reineres hellgraues Diamin erhalten. Das Hydrochlorid und Sulfat ist in Wasser schwer löslich. Die Naphthidinsalze sind allerdings noch schwerer löslich. Das Amin lässt sich weder umkristallisieren noch in ein krist. Salz oder Acetyl derivat verwandeln. — Ein durch Methylieren und anschließendes Reduzieren^{6,28)} aus 2-Hydroxy-azonaphthalin-(1.1') erhaltenes unreines 3-Methoxy-4.4'-diamino-dinaphthyl-(1.1') zeigt ähnliche Eigenschaften.

Derivate des α -Dinaphthols

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')

a) 8.7 g 4.4'-*Dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')* (dargestellt durch Umsetzung von 4.4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1')²) mit der berechneten Menge Dimethylsulfat und 8-proz. alkohol. Kalilauge. Auskochen des Rohproduktes mit Wasser und Umkristallisieren aus Chlorbenzol-Alkohol (Schmp. 251–252°), werden mit 450 ccm Eisessig und 20 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) ca. 5 Min. gekocht. Beim Abkühlen kristallisieren 3.5 g der gelben Dinitroverbindung aus. Aus Eisessig lange gelbe Blättchen, Schmp. 224°.

b) Durch Methylieren einer 0.5-proz. Lösung von 3.3'-*Dinitro-4.4'-dihydroxy-dinaphthyl-(1.1')*²⁷⁾ mit äther. *Diazomethan*, Schmp. 224°; Misch-Schmp. 224°.



Analog ist aus 4.4'-*Diäthoxy-dinaphthyl-(1.1')* (nach E. OSTERMAYER und J. ROSENHEK²⁹⁾ unter Verwendung von Äthylibromid) das 3.3'-*Dinitro-4.4'-diäthoxy-dinaphthyl-(1.1')* zugänglich (gelbe Plättchen aus Eisessig, Schmp. 179–180°), welches, in einem Gemisch von 40-proz. Kalilauge, Alkohol und Dioxan gelöst, nach dem Einengen, Verdünnen mit Wasser

²⁸⁾ J. B. MÜLLER, L. BLANGEY und H. E. FIERZ-DAVID, Helv. chim. Acta **35**, 2574 [1952].

²⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2453 [1884].

und Fällen mit Säure *3.3'-Dinitro-4.4'-dihydroxy-dinaphthyl-(1.1')* lieferte; aus Dioxan gelbe Nadeln, Schmp. 260° (Zers.). Ein authent. Präparat²⁷⁾, aus Eisessig umkristallisiert, zeigte den gleichen Schmp. und Misch-Schmp. 260° (Zers.).

4.4'-Dimethoxy-3.3'-diamino-dinaphthyl-(1.1'): Durch Hydrieren von *3.3'-Dinitro-4.4'-dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')* mit Raney-Nickel in Dioxan bei Atmosphärendruck. Blättchen aus währ. Alkohol, Schmp. 182°.



Analog erhält man das *4.4'-Diethoxy-3.3'-diamino-dinaphthyl* aus der oben genannten Diethoxyverbindung. Aus Alkohol-Benzol, Schmp. 174°. Aus den heißen Lösungen in verd. Salzsäure scheidet sich beim Abkühlen das Hydrochlorid in farblosen Nadeln ab.

Beim Kochen in Benzol mit PbO₂ färben sich Naphthidin und das *3.3'-Dimethoxy-4.4'-diamino-Derivat des Dinaphthyls-(1.1')* violett, während die Lösung des *4.4'-Dimethoxy-3.3'-diamino-Derivats* gelb wird.

Messungen

Die Dehydrasewirkungen (10^{-5} Mole Katalysator in einem Warburg-Kölbchen) wurden mit der Standardmethode nach LANGENBECK²⁰⁾ gemessen.

Die UV-Spektren wurden mit dem Zeiß-Universal-Spektrographen aufgenommen. Die Spektren von XIV¹⁴⁾ und XVI¹⁵⁾ sind recht gut reproduzierbar, jedoch erfaßt das Gerät nicht die Feinstruktur.

Die potentiometrischen Messungen führten wir mit einem Wilsmore-Kompensationsapparat³⁰⁾ durch^{15, 18)}.

A. 20 mg des Chinons, in 75 ccm Alkohol gelöst, werden mit 25 ccm *n*/1 HCl verdünnt. In die gleiche Mischung taucht die Wasserstoffelektrode. Das Titrationsmittel wird durch Verdünnen von 1 ccm 15-proz. analysenreiner TiCl₃-Lösung mit 10 ccm der alkohol. HCl bereitet. Das Redoxpotential (*E*₀) der Chinone I, II, XIII, XIV und XV (Tab. 1) wurde so gemessen.

B. Wie A. Statt Alkohol wird Aceton verwendet. — Das *E*₀ von I ist unter dieser Bedingung um + 0.010 V gegenüber A verschoben. Das unter Bedingung B gemessene *E*₀ von XVII wurde entsprechend korrigiert (in Tab. 1 ist dieser korrigierte Wert angegeben). Die violette Lösung von XVIII in Aceton nimmt bei Zusatz der Salzsäure die Farbe der Lösungen von II an. Das durch Titration dieser Lösung ermittelte *E*₀ ist identisch mit dem *E*₀ von II. Die genannte Lösung von XVIII gibt beim Versetzen mit Natronlauge die gleichen Farbeffekte wie eine auf dieselbe Weise bereitete Lösung von II. — Die Titrationskurve von XIX biegt nach kurzem Anstieg sofort um. Gleichzeitig verschwindet die charakteristische Farbe der Lösungen von XIX.

C. Wie B. Statt der *n*/1 HCl wird eine Mischung von 10 ccm Standardlösung (s. unten) und 15 ccm Wasser verwendet. Das Titrationsmittel wird durch Lösen einer entsprechenden Menge 1,4-Dihydroxy-naphthalin in der Aceton-Standardlösung-Wassermischung erhalten. — Für die Messung von XIII war der Potentialsprung etwas zu gering⁶⁾. — Die charakteristische violette Farbe der Lösungen von XVIII bleibt unter Bedingung C erhalten. Die Meßwerte zeigt Tab. 3. Standardlösung: Man löst 1/10 Mol Natriumacetat, 1/10 Mol LiCl und 1/10 Mol Essigsäure in Wasser und füllt auf 100 ccm auf.

Die Auswertung der Titrationskurven erfolgte graphisch.

³⁰⁾ A. EUCKEN und R. SUHRMANN, Physik. Chem. Praktikumsaufgaben, 3. Aufl., Akad. Verl.-Ges. Geest & Portig, K. G., Leipzig 1952.