

RADIKAL-ANIONEN BEI DER DIMERISIERUNG UND cyclo-TRIMERISIERUNG VON NAPHTHAZARIN, 5.6.7.8-TETRAHYDRO-CHINIZARIN UND NAPHTHOCHINON-(1.4)/1.4-DIHYDROXY-NAPHTHALIN

Hans Brockmann und Hartwig Greve

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Karlheinz Hoyermann

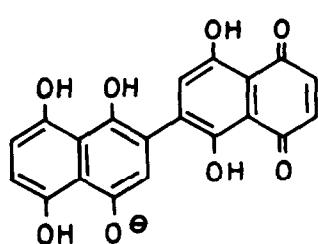
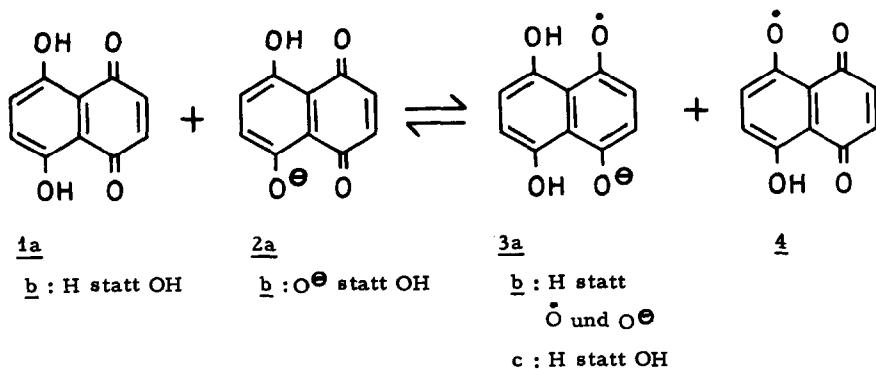
Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Received in Germany 15 February 1971; received in UK for publication 26 March 1971)

Die rote Lösung von Naphthazarin (1a) in konz. Ammoniak (0.88 g/ml) zeigt das ESR-Spektrum des Radikal-Anions 3a¹⁾. Das gleiche 3a-Spektrum fanden wir bei der anaerob angesetzten Lösung von 1a in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1). 3a erscheint hier – mit zunächst zunehmender stationärer Konzentration – nur vorübergehend und parallel zu Ringverknüpfungen, die unter Gelbbraunfärbung der anfangs roten Lösung zu Hydroderivaten von 2.2'-Binaphthazarin (7), cyclo-Trinaphthazarin (11) und 1a-Polymeren führen²⁾. Da diese Hydroderivate noch nicht umgesetztes 1a zu 3a reduzieren können, wird dessen Konzentration zunächst größer.

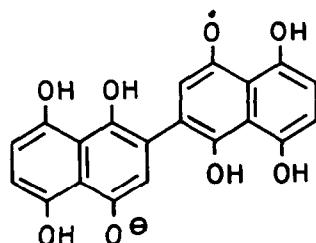
Analog zur Umsetzung von Benzochinonen mit Hydrochinonen zu Dihydroxy-biphenylchinonen^{3, 4, 5)} kommen für die Ringverknüpfungen von 1a zwei Mechanismen in Betracht²⁾: 1. Phenolat/Chinon-Addition, beginnend mit Anlagerung von 2a an 1a zu 5a bzw. dessen stabileren Tautomeren 5b. 2. Verknüpfung über Radikal-Anionen (vorzugsweise 3a), beginnend mit 1a + 3a → 6; wobei sich die ersten, die Reaktionsfolge auslösenden Radikal-Anionen nach 1a + 2a ⇌ 3a + 4 bilden könnten oder durch Reduktion von 1a mit 5a/5b (entstanden aus 1a und 2a).

Die mit anfangs zunehmender stationärer Konzentration entstehenden Radikal-Anionen 3a reagieren zweifellos u.a. auch mit 1a zu 6 und analog mit dessen Folgeprodukten. Offen bleibt jedoch, in welchem Ausmaß dieser radikalische Mechanismus mit anionischen Phenolat/Chinon-Additionen konkurriert. Denn ESR-Spektrum der Reaktionslösung und Konstitution der Reaktionsprodukte zeigen nur, daß durch C-C-Verknüpfung Verbindungen entstehen, die 1a zu 3a reduzieren; d.h. auch wenn die Ringe vorwiegend durch Phenolat/Chinon-Addition verknüpft würden, ergäbe sich ESR-spektrometrisch das gleiche Bild wie bei radikalischem Mechanismus.

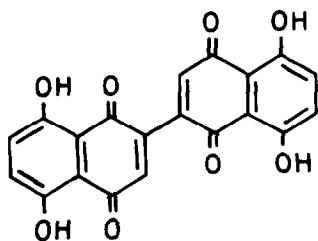


5a

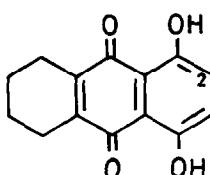
b : chinoider und
hydrochinoider
Ring vertauscht



6

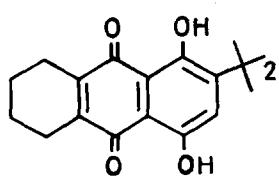


7

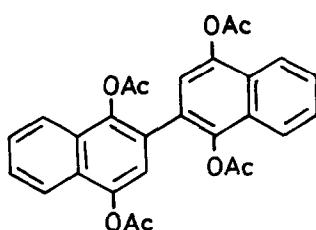


8a

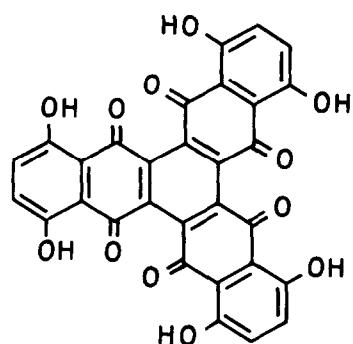
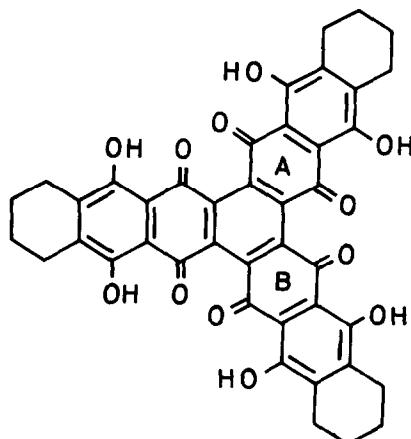
b : chinoider und hydro-
chinoider Ring vertauscht



9



10 : Ac = CH₃CO

11ab : H statt OH12ab : Ring A hydrochinoid

statt chinoid

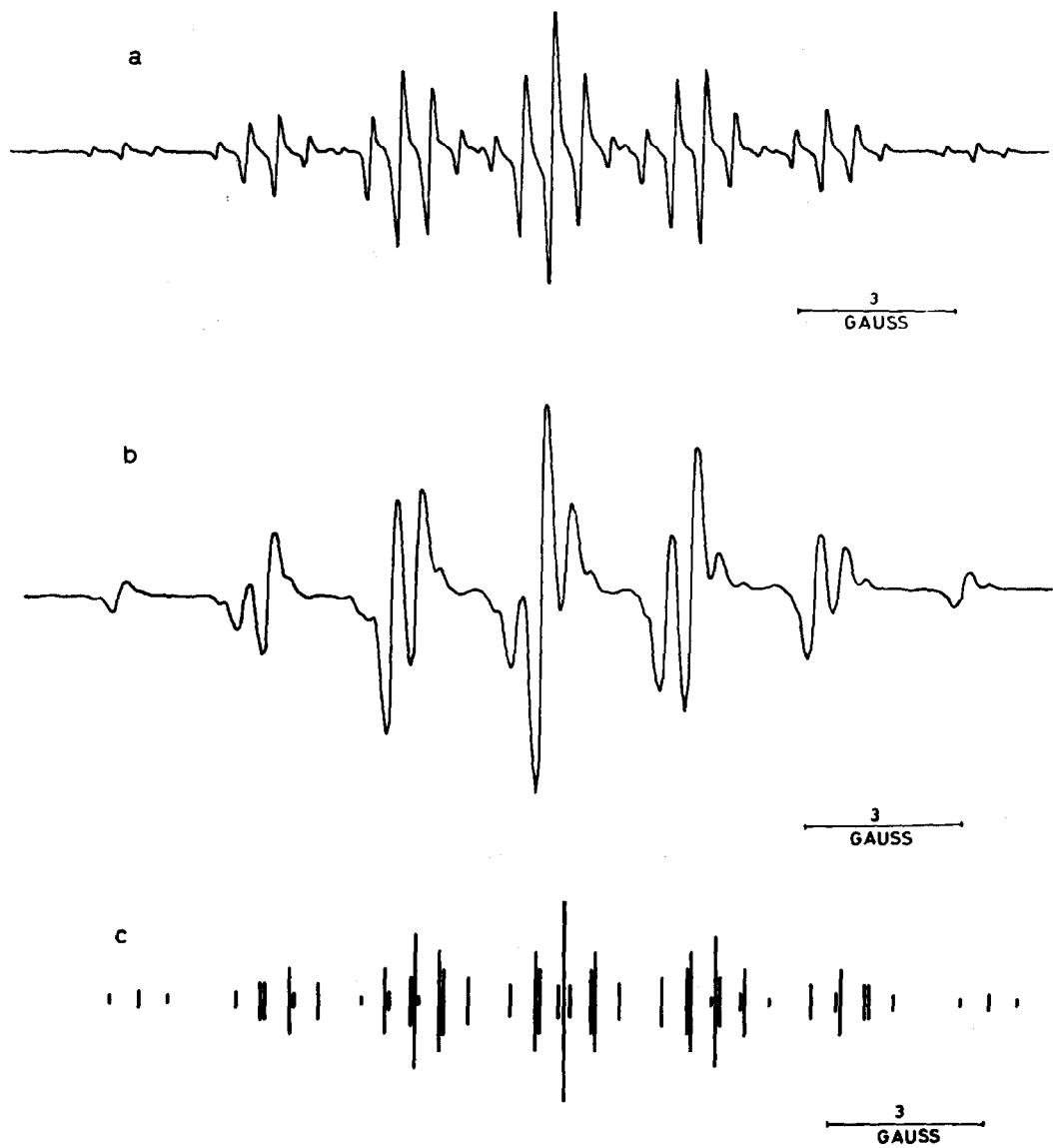
c : Ring A und B hydrochinoid
statt chinoid

Voraussetzung für beide Mechanismen ist ein Lösungsmittel, das Koexistenz von 1a und 2a bzw. 3a gestattet. In neutralen oder sauren Solvenzien sowie in n-Alkalihydroxid ist Naphthazarin daher stabil und zeigt kein ESR-Spektrum.

In der roten 1a-Pyridinlösung entwickelte sich erst nach längerer Zeit ein nicht aufgelöstes ESR-Spektrum, dessen Intensität allmählich zunahm. 1a reagiert hier offenbar ebenso wie in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1), doch dank der geringen Basizität des Solvens langsamer als dort.

Aus der 1a-Lösung in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1) wurde nach Belüftung (Farbumschlag von gelbbraun nach rotviolett) zu 5% 7 und zu 10% 11a isoliert²⁾.

Wie aus 1a in konz. Ammoniak 3a entsteht, ist noch offen¹⁾; desgleichen, ob und wieweit sich 1a in diesem Solvens verändert. Plausibel scheint uns, daß 1a hier langsam, aber im Prinzip ebenso reagiert wie in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1) und die für dieses diskutierten 3a-Bildungsmechanismen auch für konz. Ammoniak gelten.



Abbild. 1. ESR-Spektrum des 5,6,7,8-Tetrahydrochinizarin-Radikalanions
a. in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1)
b. in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1) / D₂O
c. berechnetes ESR-Spektrum

In einer anaerob angesetzten Lösung von 5.6.7.8-Tetrahydro-chinizarin (8a) in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1) entwickelte sich erst nach einiger Zeit ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum zu- und abnehmender Intensität, das dem Radikal-Anion von 8a (Abbild. 1a) zuzuordnen ist, denn :

1. Durch Deuterierung der Probe (Zusatz von D_2O oder CH_3OD) verschwindet die Triplettaufspaltung (Abbild. 1b), die folglich durch die beiden äquivalenten OH-Protonen hervorgerufen wird.

2. Mit den sich ergebenden Kopplungskonstanten für die beiden Aromatprotonen ($a_2 = a_3 = 2.37 \pm 0.05$ Gauss), die vier äquivalenten aliphatischen Protonen ($a_5 = a_8 = 2.85 \pm 0.05$ Gauss) und die beiden OH-Protonen ($a = 0.55 \pm 0.04$ Gauss) ließ sich das Spektrum mit der Hyperfeinstruktur (Abbild. 1c) rekonstruieren.

Berechnetes und gemessenes Spektrum stimmen sowohl in den Linienabständen als auch in den Intensitätsverhältnissen vollkommen überein.

Ein Vergleich der ESR-Spektren von 8a und 3a zeigt, daß sich die entsprechenden Kopplungskonstanten der chemisch analogen Verbindungen nur geringfügig unterscheiden (Naphthazarin-Anion $a_2 = 2.38$, $a = 0.57$ Gauss).

Aus der gelbbraunen, an der Luft rotviolett gewordenen Reaktionslösung von 8a in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1) wurden isoliert²⁾: 5% 2.2'-Bi-[5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin] (9), 9.5% cyclo-Tri-[5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin] (12a), 30% Dihydro-cyclo-tri-[5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin] (12b) und 21.5% Tetrahydro-cyclo-tri-[5.6.7.8-tetrahydro-chinizarin] (12c).

Die im Vergleich zu 1a geringere Reaktionsgeschwindigkeit von 8a läßt sich dadurch erklären, daß : 1. Das Gleichgewicht der Tautomeren 8a und 8b weit auf der Seite von 8a liegt⁶⁾ und 2. nur in einer Richtung kondensiert werden kann.

Die anaerob angesetzte, gelbliche, 0.8 proz. Lösung eines äquimolaren Naphthochinon-(1.4) (1b)/1.4-Dihydroxy-naphthalin (3b)-Gemisches in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1) zeigt das an Intensität zunächst zu- und später wieder abnehmende ESR-Spektrum des Radikal-Anions 3c⁷⁾. Gleiches gilt für 1b/3b (1 : 1) in n NaOH. Danach ist anzunehmen, daß auch das nicht aufgelöste, analoge Intensitätsänderung zeigende ESR-Spektrum der rotvioletten, 8 proz. 1b/3b-Lösung in Pyridin durch zu- und abnehmende 3c-Konzentration bedingt ist und das Fehlen von Feinstruktur durch die geringe 3c-Konzentration und den hohen 1b/3b-Gehalt der Lösung. Da die Intensität dieses Spektrums kleiner ist als die des 3c-Spektrums der gelblichen, 0.8 proz. 1b/3b (1 : 1)-Lösung in Pyridin/Triäthanolamin (4 : 1), ist für die rotviolette Farbe der 8 proz. 1b/3b-Lösung in Pyridin offenbar nicht 3c verantwortlich, sondern ein Chinhydronat.

Aus der unter Stickstoff angesetzten Pyridinlösung von 1b/3b, aus der 11b kristallisierte, isolierten wir nach anaerober Acetylierung 10 und 11b, deren Produktverhältnis 10/11b mit zunehmendem 3b/1b-Molverhältnis größer wurde²⁾.

REFERENCES

1. T.G. Edwards, R.Grinter und G.R. Parlett, Chem. and Ind. 1970, 200.
2. H. Brockmann, H. Greve und W. Waldmüller, Chem. Ber. 104, im Druck.
3. H. Musso, U.v.Gizycki, U.v.Záhorsky und D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. 676, 10 (1964).
4. H. Musso, U.v.Gizycki, H.Krämer und H.Döpp, Chem. Ber. 98, 3952 (1965).
5. U.Cuntze und H. Musso, Chem. Ber. 103, 62 (1970).
6. H. Brockmann und A.Zeeck, Chem. Ber. 101, 4221 (1968).
7. J.W. Dickey, M.Chapman, C.P.Bebell, P.M.Oates, P.E.Moore und R.J.Schwarz