

**494. K. Fries und J. Empson:  
Über ein 2.3-Chinon des 1-Methyl-naphthalins.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Konstitution der Ring-systeme hat W. Marckwald<sup>1)</sup> zuerst auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß sich das 2.3-Dioxy-naphthalin nach den gebräuchlichen Methoden nicht zu einem Chinon oxydieren läßt. Später haben dann Zincke und Fries<sup>2)</sup> sich bemüht, halogensubstituierte Abkömmlinge des 2.3-Dioxy-naphthalins in Chinone überzuführen, aber auch vergeblich, trotzdem nach den Erfahrungen, die Zincke bei der Gewinnung von *o*-Chinonen der Benzolreihe gemacht hatte, die Oxydation der Halogenverbindungen viel eher Erfolg erhoffen ließ, als die des Dioxy-naphthalins selbst.

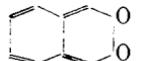
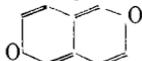
Die Versuche sind von dem einen von uns weitergeführt und auf andere Derivate des 2.3-Dioxy-naphthalins ausgedehnt worden, dann aber auch auf solche heterocyclischen Dioxyverbindungen, die dem Naphthalinderivat vergleichbar sind. Hierüber soll demnächst berichtet werden. In keinem der untersuchten Fälle wollte es bisher gelingen, durch direkte Oxydation das zugehörige 2.3-Chinon zu erhalten. Wenn daran die geringe Neigung zu Bindungsverschiebungen in den Zweiringsystemen<sup>3)</sup> zum Teil die Schuld tragen mag, so ist hierin doch nicht die eigentliche Ursache des bisherigen Mißerfolges zu suchen, zumal die Oxydation des 2.6-Dioxy-naphthalins zum 2.6-Naphthochinon, dessen Doppelring ähnlich eigenartige Bindungsverhältnisse<sup>4)</sup> zeigt wie das 2.3-Naphthochinon, nach R. Willstätter und J. Parnas<sup>5)</sup> ohne Schwierigkeit erfolgt. Es scheint vielmehr, daß die Neigung zur Bildung von Abkömmlingen des Dinaphthyls und des Tetrahydronaphthalins<sup>6)</sup> und dann auch Polymerisationsvorgänge der Darstellung der 2.3-Chinone hindernd im Wege stehen. An der Existenz des 2.3-Naphthochinons zweifeln

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **274**, 331 [1893]; **279**, 1 [1894].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **334**, 342 [1904].

<sup>3)</sup> W. Marckwald, loc. cit. — Zincke und Fries, loc. cit.

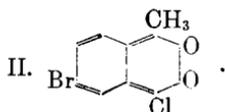
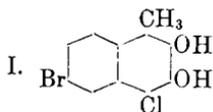
<sup>4)</sup> Im 2.6-Naphthochinon sind beide Kerne parachinoid, im 2.3-Naphthochinon orthochinoid. Dieses kann auch als ein *o*-Dimethylenchinon, jenes als ein *p*-Methylenchinon angesehen werden:



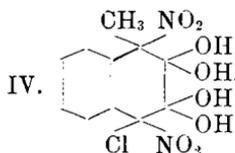
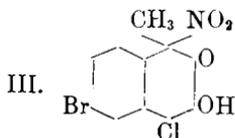
<sup>5)</sup> Diese Berichte **40**, 1406, 3971 [1907].

<sup>6)</sup> Zincke u. Fries, loc. cit. 346, 365.

wir nicht mehr, nachdem es uns gelungen ist, einen Abkömmling des 2.3-Dioxy-naphthalins, das 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2.3-dioxy-naphthalin (I)<sup>1)</sup>, in eine Verbindung umzuwandeln, die nach ihrem Verhalten nur das 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2.3-naphthochinon (II) sein kann.



Durch direkte Oxydation hat sich die Verbindung II auch hier nicht darstellen lassen. Salpetrige Säure wandelt das Dioxy-naphthalin I in ein Chinitrol (III) um. Salpetersäure addiert sich zweimal, ganz wie beim Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin<sup>2)</sup>; es entsteht eine Verbindung, der wahrscheinlich die Formel IV zukommt.



Durch Eisenchlorid wird die alkoholische und die essigsäure Lösung des Methyl-dioxy-naphthalins tiefblau gefärbt; man erhält aber nicht das Chinon, sondern amorphe, indifferente Produkte. Ebenso wenig konnte bisher bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit Bleisuperoxyd in indifferenten Lösungsmitteln eine charakteristische Verbindung abgeschieden werden.

Ein anderer Weg hat dagegen zu einem sicheren und befriedigenden Ergebnis geführt. Wird das Bleisalz der Dioxyverbindung in Chloroformlösung mit Jod behandelt<sup>3)</sup>, so tritt ziemlich rasch unter Abscheidung von Bleijodid Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt, eine gelbe amorphe Verbindung, hat die Zusammensetzung des erwarteten Brom-chlor-methyl-naphthochinons, sein Molekulargewicht ist aber dreimal so groß. Trägt man die Verbindung in siedenden Eisessig ein, so erleidet sie eine eigenartige Umwandlung.

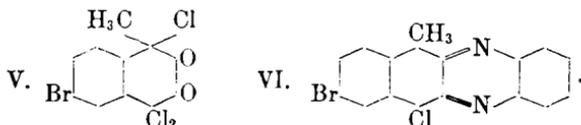
Neben einem grauen, amorphen Produkt, das in Lösung bleibt, bildet sich ein gut krystallisierender Körper, der sich in Form gelber, glänzender Prismen ausscheidet und in dem ohne Zweifel das Brom-chlor-methyl-2.3-naphthochinon (II) vorliegt. Entscheidend für diese Auffassung ist, neben der Analyse und Molekulargewichts-

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Zincke u. Fries.

<sup>3)</sup> Vergl. hierzu C. L. Jackson u. W. Koch, diese Berichte **31**, 1457 [1898]; Amer. Chem. Journ. **26**, 10 [1901].

bestimmung, das Verhalten gegen *o*-Phenylendiamin. Es entsteht damit in glatter Umsetzung das 8-Brom-6-chlor-11-methyl- $\beta$ ,  $\beta'$ -naphthophenazin<sup>1)</sup> (VI), das der eine von uns bereits früher, aus dem 6-Brom-1.4.4-trichlor-1-methyl-2.3-diketotetrahydronaphthalin (V) mit *o*-Phenylendiamin, erhalten hatte<sup>2)</sup>.



Das 2.3-Naphthochinon (II) wird von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, die aber beim Stehen in ein tiefes Violett übergeht. Es ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; aus Jodkalium macht es kein Jod frei. Auffälligerweise bietet die Reduktion zur Dioxyverbindung große Schwierigkeiten, die noch nicht überwunden werden konnten. Bisher haben wir nur in einem Fall, bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung, das Chlor-brommethyl-2.3-dioxy-naphthalin zurückerhalten und auch da nur in geringer Menge. Mit der eingehenden Untersuchung des Chinons sind wir beschäftigt.

#### Experimentelles.

##### *Einwirkung von salpetriger Säure und von Salpetersäure auf das 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2.3-dioxy-naphthalin.*

6-Brom-4-chlor-3-oxy-1.2-methyl-naphthochinitrol (I).

2 g des Brom-chlor-dioxy-naphthalins<sup>3)</sup> werden in 40 ccm trockenem Äther gelöst und unter Eiskühlung Salpetrigsäuregas eingeleitet, das aus 3.5 g arseniger Säure mit Salpetersäure entwickelt wird. Die ätherische Lösung wird dann schnell abgeblasen, der bald erstarrende Rückstand mit wenig Eisessig verrieben und auf Ton gestrichen. Zur Reinigung löst man das Reaktionsprodukt in kaltem Eisessig und setzt vorsichtig verdünnte Salzsäure zu. Es scheiden sich weiße Nadelchen aus, die nach dem Trocknen nochmals vorsichtig aus Benzol umkrystallisiert werden. Derbe Krystallwarzen, die bei 110—112° unter Stickoxydgas-Entwicklung schmelzen. In Äther und Chloroform leicht löslich, schwerer in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzin.

$C_{11}H_7O_4NBrCl$ . Ber. C 39.70, H 2.12, N 4.22.  
Gef. » 39.70, » 2.33, » 4.06.

<sup>1)</sup> Bezifferung nach M. M. Richter.

<sup>2)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

<sup>3)</sup> s. folgende Abhandlung.

Von verdünnter Sodalösung wird das Chinitrol nicht angegriffen; mit Natronlauge bildet es ein orangerotes, schwer lösliches Natronsalz. Am Licht färbt es sich violett.

Verbindung  $C_{11}H_8O_2BrCl \cdot 2HNO_3$  (IV).

Ein Teil des Chlor-brom-dioxy-naphthalins wird unter Eiskühlung in drei Teile rauchender Salpetersäure (1.52) eingetragen. Es tritt unter Erwärmen augenblicklich Lösung ein. Nach kurzer Zeit scheiden sich aber derbe, weiße Kryställchen aus, die man auf Ton trocknet. Man kann sie mit einiger Vorsicht aus Benzol umkrystallisieren, in Alkohol und in Eisessig erleiden sie dagegen rasch Zersetzung. Die Verbindung schmilzt bei ungefähr  $102^\circ$  unter Stickoxyd-Entwicklung. In Alkali ist sie löslich, auch in wäßriger Soda, aber unter Veränderung. Ohne Zweifel entspricht sie der aus dem 1.4-Dichlor-2.3-dioxy-naphthalin mit Salpetersäure erhaltenen Verbindung<sup>1)</sup>. Sie ist aber viel weniger beständig; die Analysenwerte sind darum nur wenig befriedigend.

0.1415 g Sbst.: 0.1194 g AgCl, AgBr. — 0.1496 g Sbst.: 8.5 ccm N ( $15^\circ$ , 740 mm).

$C_{11}H_{10}O_8N_2BrCl$ . Ber. Cl 8.57, Br 19.34, N 6.79.

Gef. » 9.24, » 20.39, » 6.55.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung langsam zersetzt, dabei färbt sich die Flüssigkeit zuerst graugrün, dann braun.

*Einwirkung von Jod auf das Bleisalz des Brom-chlor-methyl-dioxy-naphthalins.*

Verbindung  $(C_{11}H_8O_2BrCl)_3$ .

Zur Darstellung ihres Bleisalzes löst man die Dioxyverbindung in wenig Alkohol und fällt mit einem Überschuß von Bleiacetat. Man wäscht den Niederschlag durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Bleireaktion, saugt dann ab und trocknet über Schwefelsäure.

Das staubtrockne, möglichst fein gepulverte Bleisalz wird in Chloroform suspendiert und unter fortwährendem Schütteln nach und nach mit etwas weniger als der berechneten Menge Jod in Chloroformlösung versetzt. Die Umsetzung tritt ziemlich rasch ein. Ist die Farbe des Jods fast ganz verschwunden, dann zentrifugiert man die Flüssigkeit und gießt vom Bleijodid ab. Beim Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein harziger, brauner Rückstand, der beim Anreiben mit Benzin hellgelb und fest wird. Man reinigt das so erhaltene Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Lösen in heißem Benzin,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **334**, 355, 365.

aus dem es sich beim Erkalten in kleinen Flocken wieder ausscheidet. Ein blaugrauer Rückstand, der in Benzin sehr schwer löslich ist, wird durch tagelanges Kochen mit diesem Lösungsmittel bis auf einen geringen Rest auch in das hellgelbe Produkt umgewandelt. Dieses ist benzinhalzig und gibt das Lösungsmittel erst bei mehrtägigem Erhitzen im Vakuum über Paraffin bei 130° vollständig ab. Es färbt sich dabei graugrün. Beim Umlösen aus Benzin entsteht wieder das hellgelbe Produkt. Krystallisiert hat sich die Substanz nicht erhalten lassen, sie macht aber einen durchaus einheitlichen Eindruck. In Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol und in Aceton ist sie bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend löslich, in Benzin löst sie sich erst beim Erhitzen leicht. Die Analysen stimmen annähernd auf die Formel  $C_{11}H_6O_2BrCl$ .

0.1352 g Subst.: 0.2339 g  $CO_2$ , 0.0324 g  $H_2O$ . — 0.1462 g Subst.: 0.1540 g AgCl, AgBr und daraus 0.1313 g AgCl.

$C_{11}H_6O_2BrCl$ . Ber. C 46.24, H 2.12, Br 28.01, Cl 12.42.

Gef. » 47.18, » 2.68, » 27.89, » 9.84.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode in Benzol lieferten Werte, die auf das Dreifache der oben gegebenen Formel stimmen.

0.4370 g Subst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 20.04 g Benzol um 0.125°. — 0.4370 g Subst., 27.93 g Benzol: Erniedrigung 0.095°.

$(C_{11}H_6O_2BrCl)_3$ . Mol.-Gew. Ber. 856.35. Gef. 889.8, 840.5.

Die benzinhalzige Verbindung zersetzt sich unter Schwarzfärbung und allmählicher Verkohlung bei ungefähr 185°, die benzinfreie bei ungefähr 210°.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen damit färbt sie sich schmutziggelblich. In Alkali ist sie unlöslich, wird aber bei längerer Berührung damit anscheinend zersetzt. Durch Erwärmen ihrer Eisessiglösung erleidet sie eine eigenartige Veränderung, auf die wir im Folgenden näher eingehen.

#### 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2.3-naphthochinon (II).

Wird die oben beschriebene gelbe, amorphe Verbindung in heißen Eisessig eingetragen, dann erleidet sie eine merkwürdige Umwandlung; beim Erkalten der Lösung scheiden sich derbe, gelbe Krystalle aus, und die Lösung hinterläßt beim Verdunsten eine amorphe Substanz, die verschieden ist von der ursprünglichen. Die Bildung der krystallisierten Verbindung erfolgt nicht immer; sie ist von Bedingungen abhängig, die wir noch nicht sicher in der Gewalt haben. Am besten hat sich bisher die folgende Arbeitsweise bewährt: Das

gelbe, amorphe Pulver wird in Anteilen von 0.5 g in je 5 ccm siedenden Eisessig eingetragen, die Lösung noch einmal aufgeköcht und dann erkalten gelassen. Es scheiden sich wechselnde Mengen der gelben Krystalle aus, im allgemeinen 0.05—0.08 g, manchmal erheblich weniger, oftmals aber auch mehr. Zur Reinigung wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält prachtvolle, glänzende, gelbe Prismen oder flache Nadeln, die zu Rosetten zusammentreten. Die Krystalle halten Eisessig sehr fest gebunden, sie geben die Säure erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 130°, im Vakuum über Kali, völlig ab. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, ohne zu schmelzen; gegen 220° tritt Dunkelfärbung ein und bei steigender Temperatur langsam Verkohlung.

0.1404 g Sbst.: 0.2381 g CO<sub>2</sub>, 0.0267 g H<sub>2</sub>O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1525 g AgCl, AgBr und daraus 0.1321 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BrCl. Ber. C 46.24, H 2.12, Br 28.01, Cl 12.42.

Gef. » 46.25, » 2.13, » 28.10, » 12.62.

Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Äthylacetat und in Benzol nach der Siedepunktmethode ausgeführt.

0.2120 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 20.6 g Äthylacetat um 0.115°.

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BrCl. Mol.-Gew. Ber. 285.45. Gef. 239.9.

In Benzol erhielten wir den doppelten Wert, es handelt sich hier offenbar um eine Assoziationserscheinung, denn die aus der Benzollösung zurückgewonnene Substanz gibt in Äthylacetat das einfache Molekulargewicht.

0.3076 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 33.39 g Benzol um 0.04°.

(C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>BrCl)<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 570.90. Gef. 598.8.

Das Chinon ist in Benzol und in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht löslich; in Eisessig und in Äther löst es sich schwerer, schwer in Benzin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe gelöst, die Lösung nimmt aber nach einiger Zeit eine rein violette Farbe an. Sodalösung und stark verdünntes, wäßriges Alkali lassen es unangegriffen, stärkere Lösungen nehmen es langsam auf; es entsteht eine sodalösliche, farblose Verbindung, offenbar ist Spaltung eingetreten.

Schweflige Säure wirkt auf die Verbindung kaum ein; mit Jodwasserstoff, Zinnchlorür, Zink und Salzsäure u. dergl. erhält man amorphe Reaktionsprodukte, die sich mit Alkali schwach gelbbraun färben, aber darin zum Teil unlöslich sind. Trägt man in die Eisessiglösung des Chinons Zinkstaub ein und erwärmt einige Zeit, so wird die Lösung völlig entfärbt. Auf Zusatz von Wasser zum Filtrat scheiden sich bei langem Stehen Nadeln ab, die gegen 180° schmelzen und deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid tiefblau gefärbt

wird. Es ist also die Dioxyverbindung zurückgebildet worden. Die Ausbeute ist aber äußerst gering.

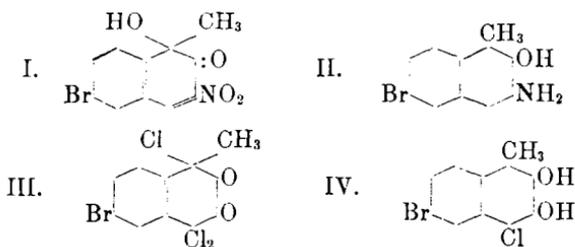
Wird die benzolische oder alkoholische Lösung des Chinons mit *o*-Phenyldiamin einige Zeit gekocht, so färbt sich die Lösung hellrot, und es scheiden sich die roten Nadeln des in der folgenden Abhandlung beschriebenen 8-Brom-6-chlor-11-methyl- $\beta,\beta$ -naphtho-phenazins (VI) aus. Die Umsetzung verläuft glatt.

#### 495. K. Fries und E. Hempelmann: Untersuchungen über ein 2,3-Diketoderivat des Tetrahydro-1-methyl-naphthalins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 14. August 1909.)

Die Ausgangssubstanz für die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche, das 6-Brom-4-chlor-1-methyl-2,3-dioxy-naphthalin (IV)<sup>1)</sup>, wurde ausgehend vom 6-Brom-3-nitro-1,2-methyl-naphthochinol<sup>2)</sup> (I) auf dem im Folgenden beschriebenen Wege dargestellt. Durch Reduktion läßt sich das Chinol direkt in 6-Brom-3,2-amido-oxy-1-methylnaphthalin (II) verwandeln, das durch erschöpfende Chlorierung in 6-Brom-1,4,4-trichlor-1-methyl-2,3-diketo-tetrahydronaphthalin (III) übergeführt wird. Durch Reduktion erhält man hieraus die Dioxyverbindung (IV):



Da die 3-Stellung der Nitrogruppe in dem Nitrochinol (I) nur aus Analogiegründen angenommen worden war, so mußte für die *o*-Stellung der Oxygruppen noch ein sicherer Beweis erbracht werden. Das ist einwandfrei gelungen.

<sup>1)</sup> Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten, die mit der Darstellung des 2,3-Dioxy-naphthalins verknüpft sind, ist das hier beschriebene Derivat, trotz des weiten Weges, der zu seiner Gewinnung führt, ein willkommenes Versuchsmaterial.

<sup>2)</sup> Fries und Hübner, diese Berichte **39**, 440 [1906].