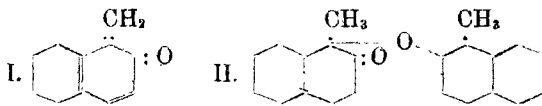


328. K. Fries: Zur Kenntnis der 1.2-Naphthochinole.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. September 1921.)

Pummerer und Cherbuliez¹⁾ haben den Nachweis erbracht, daß in dem von Fries und Hübner²⁾ als 1.2-Naphthochinon-1-methid (I) beschriebenen Oxydationsprodukt des 1-Methyl-naphthols in Wahrheit eine Verbindung vorliegt, deren Oxydationswert nur halb so groß ist wie der des Chinon-methids, und die man als den [1'-Methyl-2'-naphthyl]-äther des 1-Methyl-1.2-naphthochinols (II) anzusehen hat.



Die aus dem 6-Brom-1-methyl-2-naphthol durch Oxydation entstehende Dehydroverbindung wird durch Acetylchlorid in eine Verbindung $C_{13}H_{10}BrClO_2$ übergeführt, der nach Fries und Hübner, die in der Dehydroverbindung das 6-Brom-1.2-naphthochinon-1-methid sehen, die Formel III zukommen soll, wonach ein Additionsprodukt von Acetylchlorid an das Brom-naphthochinon-methid vorliegen würde. Bei *p*-Chinon-methiden sind derartige Anlagerungen häufig beobachtet worden.

Pummerer und Cherbuliez sind der Meinung, daß die Bildung einer Verbindung von der Formel III auch mit ihrer Auffassung über die Konstitution der aus 1-Methyl-2-naphthol und seinen Substitutionsprodukten durch Oxydation entstehenden Dehydroverbindungen in Einklang zu bringen sind, nachdem sie erkannt hatten, daß Dehydro-[1-methyl-2-naphthol] (II) Selbstzersetzung in 1.2-Naphthochinon-1-methid und 1-Methyl-2-naphthol erleiden kann. Sie erwarten aber, daß neben der von Fries und Hübner gefundenen Verbindung $C_{13}H_{10}BrClO_2$ auch das Acetat des 6-Brom-1-methyl-2-naphthols entsteht. Dieses ist, wie ich bei einer Wiederholung der früheren Versuche fand, tatsächlich der Fall.

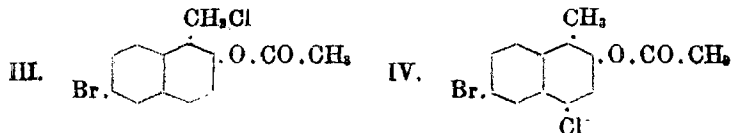
Bei dieser Gelegenheit zeigte es sich auch, daß der Chlorhaltigen Verbindung unmöglich die Konstitutionsformel III zukommen kann. Sie läßt sich wie ein gewöhnliches Phenolacetat ver-

1) B. 47, 2957 [1914]; 52, 1392 [1919].

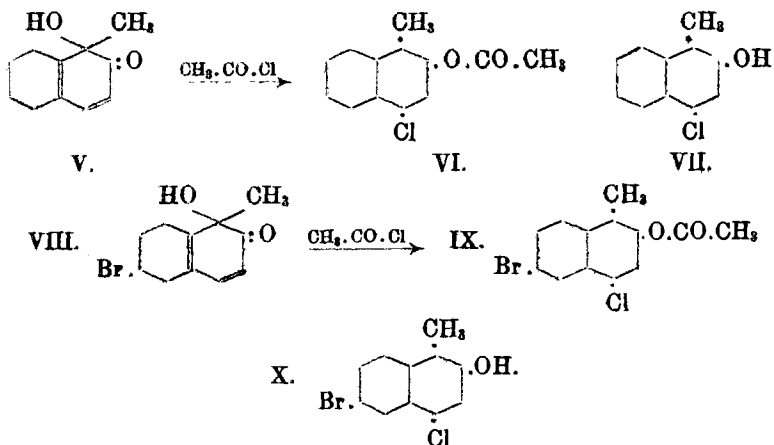
2) B. 39, 435 [1906].

3) Vergl. die Anmerkung 2) S. 2912 der voranstehenden Mitteilung.

seifen. Das würde das Acetat eines »Phenol-pseudobromides« — ein solches liegt in einer Verbindung von der Formel III vor — nicht tun. Das Verseifungsprodukt wurde dann auch als das 4-Chlor-6-brom-1-methyl-2-naphthol (X) erkannt, und die Verbindung $C_{18}H_{10}BrClO_2$ ist das zugehörige Acetat (IV).



Für die Entstehung der im Kern chlorierten Verbindung läßt sich eine Deutung geben. Es wurde nämlich gefunden, daß das 1-Methyl-1,2-naphthochinol (V) und das 6-Brom-1-methyl-1,2-naphthochinol (VIII) durch Acetylchlorid leicht in die Acetate im Kern chlorierter Methyl-naphthole VII und X übergeführt werden.



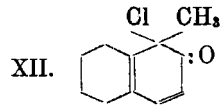
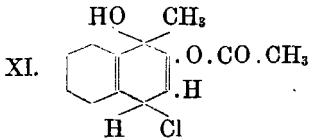
Nach dem, was wir durch v. Auwers, Bamberger und Zincke über *p*-Chinole wissen, ist dieser Übergang des Dihydro-naphthalin-Abkömmlings in Naphthalinverbindungen nicht überraschend.

Den Verlauf der Reaktion hat man sich so vorzustellen, daß sich Acetylchlorid an das Chinol V addiert¹⁾. Aus dem Additionsprodukt XI geht dann durch Wasser-Abspaltung das Acetat VI hervor.

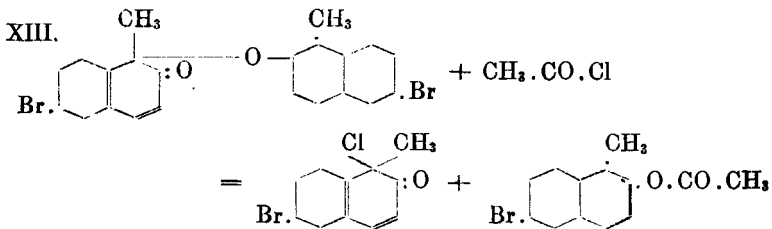
Chlorwasserstoff wirkt auf das Chinol V ähnlich ein wie Acetylchlorid; es bildet sich die Chlorverbindung VII. Hierbei dürfte das

¹⁾ Vergl. Bamberger, B. 40, 1904 [1907].

Chinolchlorid XII als Zwischenprodukt auftreten. Jedenfalls geht das 1-Chlor-1-methyl-2-oxo-[1.2-dihydro-naphthalin] (XII)¹⁾, wenn man es mit Eisessig-Chlorwasserstoff zusammenbringt, überraschend leicht in das isomere 1-Methyl-4-chlor-2-naphthol (VII) über. Mit Acetylchlorid entsteht aus dem Chinolchlorid (XII) wieder das Acetat VI.



Nun hat man nach Pummerer und Cherbuliez das Dehydro-[6-brom-1-methyl-2-naphthol] als den Chinoläther von der Formel XIII anzusehen. Seine mit Acetylchlorid erfolgende Umsetzung ist in ihrem Verlauf jetzt leicht zu übersehen. Es tritt zunächst eine Spaltung des Chinol-äthers nach dem folgenden Schema ein:



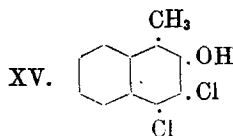
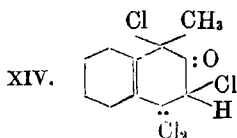
Das Chinolchlorid erleidet hierauf die Umwandlung in das Acetat des 4-Chlor-6-brom-1-methyl-2-naphthols (IX).

Daß bei dem Übergang des 1-Chlor-1-methyl-2-oxo-[1.2-dihydro-naphthalins] (XII) in Methyl-chlor-naphthol das Chloratom die 4-Stellung einnimmt, geht aus Folgendem hervor: Das Umwandlungsprodukt ist verschieden von dem aus 1.3.4-Trichlor-1-methyl-2-oxo-tetralin durch Chlorwasserstoff-Abspaltung und Reduktion entstehenden 3-Chlor-1-methyl-2-naphthol²⁾. Durch Chlorierung erhält man aus ihm ein Tetrachlor-1-methyl-2-oxo-tetralin, das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Natriumacetats und darauffolgende Reduktion in das bekannte 3.4-Dichlor-1-methyl-2-naphthol³⁾ (XV) übergeht. Der Tetrachlorverbindung kommt die Formel XIV zu.

¹⁾ Fries und Hempelmann, B. 41, 2618 [1908].

²⁾ B. 41, 2615 [1908].

³⁾ ebenda, S. 2623.



Die Lösungen des 4-Chlor-1-methyl-2-naphthols in verdünnten Laugen zeigen sehr starke Blau-Fluorescenz im Gegensatz zu denen des 3-Chlor- und 3.4-Dichlor-1-methyl-2-naphthols, bei denen diese Eigenschaft fehlt.

Versuche.

4-Chlor-1-methyl-2-naphthol (VII).

Eine nach den Angaben von Fries und Hempelmann¹⁾ bereitete Eisessig-Lösung des 1-Chlor-1-methyl-2-oxo-dihydro-naphthalins wird mit Chlorwasserstoff gesättigt und hierauf im verschlossenen Gefäß 5 Stdn. im Wasserbad erhitzt. Auf Wasser-Zusatz krystallisiert die Chlorverbindung aus. Man reinigt sie, indem man das Rohprodukt mit verd. Sodalaug (n/1) auskocht, worin sich das Chlor-naphthol leicht löst. Geringe harzige Beimengungen lassen sich mit Tierkohle entfernen. Die mit Säure wieder ausgefällte Verbindung krystallisiert man schließlich aus Hexan um.

Feine, leicht verfilzende, weiße Nadeln; Schmp. 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Benzol, mäßig in Benzin, schwer in Wasser. Misch-Schmp. mit 3-Chlor-1-methyl-2-naphthol (62°) etwa 40°.

0 1368 g Sbst.: 0.1019 g Ag Cl.

C₁₁H₉OCl. Ber. Cl 18.42. Gef. Cl 18.41.

Die Lösungen des 4-Chlor-1-methyl-2-naphthols in Natronlauge oder in Soda zeigen, namentlich wenn sie stark verdünnt sind, sehr starke Blau-Fluorescenz. Um sicher zu gehen, daß es sich nicht um die Eigenschaft einer nicht leicht bemerkbaren Beimengung handelt, wurde die nachher beschriebene Acetylverbindung, nachdem sie mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert war, mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das so gewonnene Chlor-methyl-naphthol, das unmittelbar den richtigen Schmelzpunkt hat, wurde noch zweimal aus Hexan umkrystallisiert. Die Fluorescenz der alkalischen Lösung blieb unvermindert bestehen.

Acetylverbindung. Mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Wird aus Alkohol in prächtigen, glänzenden, prismatischen Krystallen erhalten. Schmp. 78°.

¹⁾ B. 41, 2615 [1908].

0.1303 g Sbst.: 0.0804 g Ag Cl.

$C_{13}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 15.12. Gef. 15.26.

Diese Acetylverbindung erhält man unmittelbar aus dem 1-Methyl-1.2-naphthochinol, wenn dieses mit 4 Tln. Acetylchlorid 5 Stdn. im Rohre auf 100° erhitzt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Reaktion mehrere Tage in Anspruch.

1-Methyl-4-chlor-6-brom-2-naphthol (X).

Die Acetylverbindung erhält man aus dem 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinol mit Acetylchlorid unter den vorher beschriebenen Bedingungen. Kann aus Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert werden. Tafelförmige Krystalle. Schmp. 161°.

0.1311 g Sbst.: 0.1392 g Ag Cl + Ag Br.

$C_{13}H_{10}O_2ClBr$. Ber. 0.1385 g Ag Cl + Ag Br.

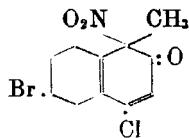
Durch Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht das freie Methyl-chlor-brom-naphthol. Krystallisiert aus Benzol in feinen, weißen Nadeln. Schmp. 179°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, wenig in Benzin.

0.1502 g Sbst.: 0.2679 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 0.1618 g AgCl + AgBr.

$C_{11}H_9OClBr$. Ber. C 48.63, H 2.97, AgCl + AgBr 0.1626.

Gef. » 48.64, » 3.29, » 0.1618.

4-Chlor-6-brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol,



Aus dem vorigen durch Einwirkung von salpetriger Säure unter den Bedingungen, die bei der Darstellung des entsprechenden chlorfreien Chinitrols eingehalten wurden¹⁾.

Wird aus Benzol-Benzin in kleinen, prismatischen Krystallen erhalten, die bei 127° unter Abgabe von Stickoxyden schmelzen.

0.1044 g Sbst.: 0.1608 g CO₂, 0.0233 g H₂O.

$C_{11}H_7ClBrNO_3$. Ber. C 41.71, H 2.23. Gef. C 42.01, H 2.50.

Durch Reduktion des Chinitrols mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung erhält man das Chlor-brom-methyl-naphthol zurück.

¹⁾ B. 46, 447 [1906].

Dehydro-[6-brom-1-methyl-2-naphthol] und Acetylchlorid.

1 Tl. der Dehydroverbindung (XIII) wird mit 4 Tln. Acetylchlorid 3 Std. im Wasserbade erhitzt. Das beim Erkalten sich abscheidende Reaktionsprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig und dann aus Petroläther gereinigt.

Tafelförmige Krystalle. Schmp. 161° . Die Verbindung erweist sich als das Acetat des vorher beschriebenen 4-Chlor-6-brom-1-methyl-2-naphthols. Misch-Schmp. 161° .

Die beim Verdunsten der Acetylchlorid-Mutterlauge hinterbleibenden Krystalle wurden mit Methylalkohol verrieben und dann durch scharfes Absaugen von der Mutterlauge befreit. Durch fraktionierte Krystallisation erhält man einen schwer löslichen Teil, der bei 161° schmilzt, also das oben beschriebene Acetat ist. Der leichter lösliche Teil schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren scharf bei 90° . Das ist der Schmelzpunkt der Acetylverbindung des 6-Brom-1-methyl-2-naphthols (Fries und Hübner 88°). Misch-Schmp. 90° .

1.3.4.4. Tetrachlor-1-methyl-2-oxo-tetralin (XIV).

Wird die Lösung des 1-Methyl-4-chlor-2-naphthols in 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Wasser mit Chlor gesättigt und 3 Tage gesättigt gehalten, dann entsteht die Tetrachlorverbindung. Sie scheidet sich beim Abdunsten des Lösungsmittels in derben Krystallen aus und läßt sich aus wenig Eisessig umkrystallisieren. Prismatische Krystalle, Schmp. 82° , in Alkohol und Benzin leicht löslich, sehr leicht in Benzol.

0.1836 g Sbst.: 0.3515 g AgCl.

$C_{11}H_8OCl_4$. Ber. Cl 47.61. Gef. Cl 47.34.

Gegen kalte Natronlauge ist die Verbindung beständig. Mit Zinnchlorür-Eisessig erhält man das 4-Chlor-1-methyl-2-naphthol zurück. Kocht man aber die Tetrachlorverbindung 5 Min. mit einer Lösung von wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig und reduziert hierauf mit Zinnchlorür, so entsteht das 3.4-Dichlor-1-methyl-2-naphthol¹⁾ (XV) vom Schmp. 132° .

¹⁾ B. 41, 2623 [1908].