

44. Rudolf Lesser und Georg Gad:
Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Homologe des
Naphthalins und das 1.6-Dimethoxy-naphthalin.

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

Wir haben die Einwirkung von Oxalylchlorid auf das 2-Methylnaphthalin und die bisher technisch¹⁾ dargestellten Dimethylnaphthaline, nämlich das 1.6-, das 2.6- und das 2.7-Dimethylnaphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht und festgestellt, daß nur das 1.6-Dimethylnaphthalin einigermaßen glatt und in befriedigender Ausbeute das entsprechende Dimethyl-acenaphthenchinon liefert²⁾. Das 2-Methylnaphthalin gibt neben einem Gemisch von Carbonsäuren und einem 2.2'-Dimethylnaphthil nur eine ganz geringe Menge des Chinons, desgleichen das 2.7-Dimethylnaphthalin, das in der Hauptsache in die 2.7-Dimethyl-1-naphthoesäure übergeht. Etwas besser ist die Ausbeute an Chinon bei dem 2.6-Dimethylnaphthalin, bei dem nebenbei in etwa gleicher Menge eine Monocarbonsäure gebildet wird. Wir haben dann noch vergleichsweise das 1.6-Dioxy-naphthalin bzw. seinen Dimethyläther in die Untersuchung einbezogen und in geringer Menge das zugehörige Dimethoxy-acenaphthenchinon erhalten³⁾.

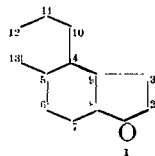
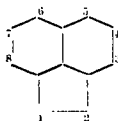
Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Oxalylchlorid wurde in der Weise vorgenommen, daß in eine Lösung von 10 g des letzteren und der gleichen Menge des betreffenden Kohlenwasserstoffs in 100 cem Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung und Rühren nach und nach 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen wurden. Dann wurde noch einige Stunden unter Eiskühlung gerührt, das Reaktionsprodukt am nächsten Tag in der üblichen Weise zersetzt, der nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf hinterbleibende feste Rückstand in Toluol aufgenommen und die Toluol-Lösung zur Entfernung der gebildeten Säuren erst mit Soda-Lösung und dann mehrere Male zur Bindung des entstandenen Chinons mit Natriumbisulfit-Lösung durchgeschüttelt. Oder der Rückstand wurde, falls er genügend fest war, zerkleinert, zuerst mit heißer Soda-, dann mit heißer Natriumbisulfit-Lösung ausgezogen und das Ungelöste in Toluol oder einem anderen organischen Lösungsmittel aufgenommen. Die Toluol-Lösung enthält die neutralen Bestandteile, die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit oder ohne Wasserdampf in fester Form gewonnen wurden. Die Säuren wurden durch mehrfaches Umlösen aus Soda unter Zusatz von Tierkohle und nachheriges Umkrystallisieren, die nach Zersetzen der Bisulfit-Lösung mit Salzsäure schon sehr rein vorliegenden Chinone nur durch Umkrystallisieren weiter gereinigt.

¹⁾ Von der Ges. für Teer-Verwert., Duisburg-Meiderich; siehe auch Weißgerber und Kruber, B. **52**, 346 [1919].

²⁾ Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Naphthalin, siehe Liebermann und Zsuffa, B. **44**, 208 [1911].

³⁾ Bezifferung: Acenaphthenchinon: 4.5-Benzo-cumaranondion:



Einwirkungsprodukte auf 2-Methyl-naphthalin.

Aus der Soda-Lösung wurde ein Gemisch von Säuren (2.4 g) erhalten, auf deren Trennung verzichtet wurde. Die Bisulfit-Lösung gab bei dem Zersetzen mit Salzsäure gelbe Nadeln (0.5 g) des 3-Methyl-acenaphthenchinons-1.2, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 198—199° schmolzen⁴⁾.

3.374 mg Subst.: 9.735 mg CO₂, 1.26 mg H₂O⁵⁾.

C₁₃H₈O₂ (196). Ber. C 79.59, H 4.08. Gef. C 78.71, H 4.18.

Aus der Toluol-Lösung schieden sich nach Trocknen mit Calciumchlorid, Behandeln mit Tierkohle und Einengen rote Nadeln (1 g) aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 237—238°. Nach der Analyse und dem Verhalten liegt das 2.2'-Dimethyl-naphthil (—CO.CO— in 1.1' oder 8.8') vor.

0.1421 g Subst.: 0.4442 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₂ (338). Ber. C 85.2, H 5.3. Gef. C 85.28, H 4.9.

Beim Aufkochen mit der berechneten Menge *o*-Phenylendiamin in Eisessig entsteht das Azin; aus Xylol gelbe, zu Drusen verwachsene Nadeln vom Schmp. 269°. Konz. Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe.

3.131 mg Subst.: 0.184 ccm N (11°, 735 mm). — C₃₀H₂₂N₂ (410). Ber. N 6.83. Gef. N 6.83.

Einwirkungsprodukte auf das 1.6-Dimethyl-naphthalin.

Bei dem 1.6-Dimethyl-naphthalin empfiehlt es sich, das Reaktionsgemisch schon nach etwa 2-stdg. Rühren unter Eiskühlung aufzuarbeiten. Man erhält ca. 1 g soda-löslichen Anteil, der aber nicht einheitlich ist und daher nicht weiter untersucht wurde (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig: farblose Nadelchen vom ungefähren Schmp. 165—175°), und aus der Bisulfit-Lösung 5—6 g krystallisiertes 5.8-Dimethyl-acenaphthenchinon-1.2, das aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 193—194° herkommt.

0.1726 g Subst.: 0.5041 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂ (210). Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 79.66, H 4.71.

Mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig bildet es das entsprechende Azin; gelbliche Nadelchen vom Schmp. 198—199°.

0.1816 g Subst.: 15 ccm N (19°, 759 mm). — C₂₀H₁₄N₂ (282). Ber. N 9.93. Gef. N 9.64.

Erhitzt man molekulare Mengen von Chinon und 3-Oxy-thionaphthen in Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei roter Nadeln des 5.8-Dimethyl-acenaphthenthionaphthen-indigos, wobei offen bleibt, welche der CO-Gruppen des Chinons in Reaktion getreten ist.

0.1335 g Subst.: 0.0927 g BaSO₄. — C₂₂H₁₄O₂S (342). Ber. S 9.36. Gef. S 9.54.

Aus der gelben Küpe wird Baumwolle in roten, dem Helindon-Echtscharlach C sehr ähnlichen Tönen angefärbt⁶⁾.

⁴⁾ Die Schmelzpunkte sind korrigierte.

⁵⁾ Die Mikro-analysen wurden von Hrn. Dr. Schoeller, Feinchemie Tübingen, ausgeführt.

⁶⁾ Für die Vornahme der Ausfärbungen sind wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zu bestem Dank verpflichtet.

Einwirkungsprodukte auf das 2.6-Dimethyl-naphthalin.

2.6-Dimethyl-naphthoesäure (CO_2H wahrscheinlich in 1): Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 204° (3 g).

0.1668 g Sbst.: 0.4735 g CO_2 , 0.0828 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200). Ber. C 78.0, H 6.0. Gef. C 77.41, H 5.5.

3.7-Dimethyl-acenaphthenchinon-1.2 (2.5 g): Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom Schmp. 207° .

0.1803 g Sbst.: 0.5251 g CO_2 , 0.0784 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (210). Ber. C 80.0, H 4.76. Gef. C 79.45, H 4.87.

Das Azin krystallisiert aus Eisessig in gelben, seidenglänzenden Nadeln, die bei 194° schmelzen.

0.1923 g Sbst.: 16 ccm N (19° , 770 mm). — Ber. N 9.93. Gef. N 9.85.

Das neben der Säure und dem Chinon gebildete neutrale Reaktionsprodukt konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Einwirkungsprodukte auf das 2.7-Dimethyl-naphthalin.

Als Hauptprodukt entsteht die 2.7-Dimethyl-1-naphthoesäure (ca. 5 g). Nach mehrmaligem Umlösen aus Soda unter Zusatz von Tierkohle bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 173° , die sehr schwer in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind.

3.537 mg Sbst.: 10.145 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200). Ber. C 78.0, H 6.0. Gef. C 78.25, H 6.36.

In sehr geringer Menge (0.1 g) wurde bei einem einzigen Versuch aus der Bisulfit-Lösung das 3.8-Dimethyl-acenaphthenchinon-1.2 erhalten, das aus Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmp. $207-208^\circ$ krystallisiert.

4.179 mg Sbst.: 12.185 mg CO_2 , 1.80 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (210). Ber. C 80.0, H 4.76. Gef. C 79.51, H 4.82.

Aus dem neutralen Rückstand war keine krystallisierte Verbindung zu gewinnen.

Einwirkungsprodukte auf das 1.6-Dimethoxy-naphthalin⁷⁾.

Aus dem soda-löslichen Anteil des Reaktionsproduktes fällt Salzsäure eine rote, etwas harzige Verbindung (3.2 g) aus, die zur Reinigung in die Bisulfit-Verbindung übergeführt und nach Zersetzen dieser mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig in roten Prismen erhalten wurde, die sich von ca. 275° an dunkel färben und bei $298-300^\circ$ unt. Zers. schmelzen. Nach der Analyse und der roten Farbe liegt das durch Abspaltung beider Methylgruppen entstandene 1.3-Oxy-4.5-benzo-cumaranondion-2.3 vor.

5.102 mg Sbst.: 12.595 mg CO_2 , 1.81 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$ (214). Ber. C 67.42, H 2.8. Gef. C 67.35, H 3.97.

Der in Soda unlösliche Rückstand wurde ebenfalls mit Natriumbisulfit-Lösung ausgekocht. Aus letzterer fällt Salzsäure gelbe Nadelchen (1 g), die aus Eisessig unkrystallisiert, bei 227° schmelzen und das 3.6-Dimethoxy-acenaphthenchinon-1.2 sind.

0.1653 g Sbst.: 0.4166 g CO_2 , 0.0611 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (242). Ber. C 69.39, H 4.16. Gef. C 68.76, H 4.14.

⁷⁾ O. Fischer und Bauer, Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 2 [1916]. Das zu unseren Versuchen verwendete 1.6-Dioxy-naphthalin verdanken wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig entsteht das Azin; gelbliche Stäbchen vom Schmp. 196--197°.

0.1863 g Sbst.: 13.4 ccm N (18.5°, 768 mm). — Ber. N 8.92. Gef. N 8.52.

Der sowohl in Soda wie in Bisulfit-Lösung unlösliche Teil wurde nochmals mit Natronlauge ausgekocht und dann mehrere Male aus Eisessig, in dem er schwer löslich war, umkrystallisiert. Es wurden so farblose Tafeln vom scharfen Schmp. 238—239° erhalten, und zwar übereinstimmend bei verschiedenen Darstellungen. Bei vier Analysen wurden Werte für C zwischen 71 und 72% und für H zwischen 4.7 und 5.2% erhalten, die aber auf keine einfache Formel stimmen, so daß trotz des konstanten Schmelzpunktes keine einheitliche Verbindung vorzuliegen scheint.

Einwirkungsprodukte auf das 2.7-Dimethoxy-naphthalin.

In Wiederholung der Versuche von Staudinger⁸⁾ erhielten wir bei der Einwirkung von 20 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von je 10 g des Äthers und Oxalylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff in der schon beschriebenen Weise 3—4 g 3.8-Dimethoxy-acenaphthenchinon-1.2 (Staudinger: nur Spuren) und ebensoviel 11-Methoxy-4.5-benzo-cumaranondion-2.3. Wir fanden es vorteilhaft, das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Lactons durch Soda-Lösung mit Aceton auszukochen, wobei ein fast reines Chinon zurückbleibt, das nach Umkrystallisieren aus Nitro-benzol bei 279° schmilzt. Letzteres gibt mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig das entsprechende Azin; aus Xylol gelbliche, feine Nadeln vom Schmp. 253° (Ber. N 8.92. Gef. N 8.97). Mit 1 Mol. Phenyl-hydrazin in Eisessig erhält man das Mono-phenylhydrazon — orangerote Nadelchen vom Schmp. 128° (Ber. N 8.43. Gef. N 7.6) —, mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin das Dihydrazon, rote Tafeln vom Schmp. 232—233° (Ber. N 13.27. Gef. N 13.31).

Für das aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln krystallisierende 11-Methoxy-4.5-benzo-cumaranondion-2.3 fanden wir den Schmp. 204° (Staudinger a. a. O. 184°). Mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig entsteht das Chinoxalin⁹⁾, das 1 Mol. Krystall-Essigsäure enthält. Es krystallisiert daraus oder aus Amylalkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. 275—276°. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

$C_{19}H_{14}O_3N_2 + CH_3.CO_2H$. Ber. $C_2H_4O_2$ 15.86. Gef. $C_2H_4O_2$ 15.75.

$C_{19}H_{14}O_3N_2$ (318). Ber. C 66.66, H 4.7, N 8.8. Gef. C 67.07, H 4.92, N 9.1.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

⁸⁾ Staudinger, Schlenker und Goldstein, *Helv. chim. Acta* **4**, 334, 342 [1921].

⁹⁾ Entsprechend den Beobachtungen von Fries, *A.* **442**, 274, 279 [1925].