

auf seine Eisessig-Lösung eine aus Kohlenstofftetrachlorid umkrystallisierbare hellrötliche Zwischenverbindung, die nach der Analyse 3 At. Brom enthält. Sie löst sich in Eisessig mit rotvioletter Farbe, die Flüssigkeit hellt sich aber rasch zu hellgelb auf. Dann krystallisieren beim Erkalten farblose Nadeln aus, die bei 219–220° (unt. Zers.) schmelzen. Auch das daraus erhaltene Acetylderivat stimmt in Krystallform, Schmp. und Misch-Schmp. mit der oben beschriebenen Diacetylverbindung des Reduktionsprodukts genau überein. Für die Identität spricht auch das Verhalten dieses Dibrom- α -dinaphthols in Benzol-Lösung gegen Bleidioxid: vorübergehende Gelbfärbung, mit etwas mehr Oxydationsmittel intensive violettblaue Farbe.

60. Stefan Goldschmidt und Herrmann Wessbecher: Über *o,o'*-Dichinone der Naphthalin-Reihe.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Chem. Instituts d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 4. Januar 1928.)

Zweikern-Chinone sind in der Biphenyl-Reihe bis jetzt nur mit *p*-chinoider Verkettung bekannt. Ihre Muttersubstanz ist das *p*-Diphenochinon von Willstätter¹⁾. Derivate sind z. B. das Cörlignon von A. W. Hofmann²⁾ und das Tetramethyl-diphenochinon von Auwers und Marcowits³⁾. Dagegen ist es Willstätter nicht gelungen, das *o,o'*-Biphenol zu einem *o,o'*-Biphenochinon zu oxydieren; wir können diese Erfahrungen nur bestätigen. Andererseits besitzen diese *o,o'*-Dichinone ein besonderes Interesse, weil in ihnen möglicherweise die labilen farbigen Oxydationsprodukte der Phenole⁴⁾ vorliegen.

Anders liegen die Verhältnisse in der Naphthalin-Reihe: Hier hat Russig vor vielen Jahren durch Oxydation von α -Naphthohydrochinon-monomethyläther ein tief blaues Oxydationsprodukt erhalten, dem er ohne besondere Beweisführung die Konstitutionsformel (I) zulegt. Von der Verbindung ist lediglich die Bruttozusammensetzung $C_{22}H_{16}O_4$ bekannt, irgendwelche Angaben über Molekulargewicht, sowie Beweise für den Ort der Verkettung fehlen. Bei dem Interesse, das dem blauen Chinon als erstem *o,o'*-Binaphthochinon⁵⁾ zukommt, hielten wir eine sichere Konstitutions-Begründung für sehr erwünscht.

Angesichts der enormen Leichtigkeit, mit der das Chinon selbst durch Einwirkung der gelindesten Oxydationsmittel aus dem Naphthohydrochinon-methyläther entsteht, erschien es wichtig, zunächst nachzuweisen, daß durch Reduktion nicht wieder der Methyläther, sondern unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen ein Leukoprodukt entsteht. Dieses geht einerseits durch Reoxydation sehr leicht wieder in das Chinon, andererseits durch Acetylierung in ein Diacetylderivat über, dessen Formel $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}O_4(CO.CH_3)_2$ durch Analyse, Molekulargewichts- und Acetyl-Bestimmung sichergestellt ist. Damit ist auch für den Farbstoff, bei dem die Ermittlung der Molekülgröße wegen der Schwerlöslichkeit gescheitert ist, der Aufbau aus 2 Naphthalin-

¹⁾ B. **38**, 1232 [1905].

²⁾ B. **11**, 329 [1878].

³⁾ B. **38**, 226 [1905].

⁴⁾ Goldschmidt, B. **55**, 3195 [1922].

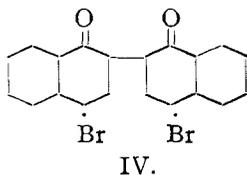
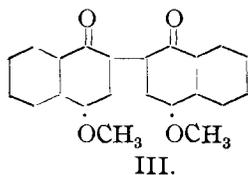
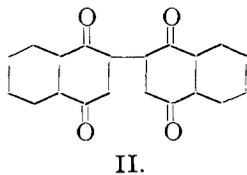
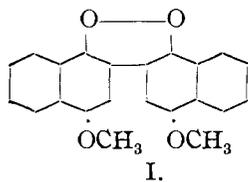
⁵⁾ Ein weiteres Beispiel: B. Alberti, A. **450**, 305.

Kernen erwiesen, während der Ort der Verkettung der beiden Naphthalin-Kerne noch unsicher ist.

Wir hofften, durch die Zinkstaub-Destillation über diese Frage Auskunft zu erhalten. Man sollte ein β, β' -Binaphthyl oder ein 1.1'-Dimethoxy-2.2'-binaphthyl erwarten, wenn die aufgestellte Formel für das Chinon richtig ist. Aber die Zinkstaub-Destillation verlief recht uneinheitlich; man erhielt 2 Kohlenwasserstoffe, die sich mit keinem der vermuteten Körper identifizieren ließen.

Einen Einblick hat schließlich die Oxydation des Chinons durch Salpetersäure gewährt. Trägt man nämlich den Farbstoff in Salpetersäure ein, so verwandelt er sich allmählich in ein gelbes Pulver, das auf Grund von Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_4$ besitzt. Dem neuen Körper kann, wenn die angenommene Konstitutionsformel richtig ist, nur das Formelbild II entsprechen. Dieses Dichinon ist aber bereits von Meldola und Hughes⁶⁾ durch Oxydation von 2.4-Dibrom-1-naphthol erhalten worden, seine Konstitutionsformel ist durch Witt und Dedichen⁷⁾ festgelegt worden. In der Tat haben alle Reaktionen, sowie Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt die volle Identität des aus dem Farbstoff und aus Dibrom-naphthol erhaltenen Dichinons ergeben. Bei der Oxydation sind also die beiden Methoxylgruppen des Farbstoffs abgespalten worden; die dabei eintretende Gasentwicklung läßt erkennen, daß sie in Kohlensäure übergegangen sind. Dieses Ergebnis stellt die aufgestellte Formulierung (III) für den blauen Farbstoff sicher, wenn man nicht die ganz unwahrscheinliche Annahme machen will, daß die Verkettung in *m*-Stellung zur Chinongruppe erfolgt ist, und daß ein *m*-Chinon vorliegt.

Nachdem nun die Konstitutionsformel des Oxydationsproduktes des Naphthohydrochinon-methyläthers festliegt, ergibt sich sofort die Fragestellung, ob nicht auch andere Derivate des α -Naphthols durch Oxy-



ation in Derivate des *o, o'*-Binaphthochinons übergehen. Beim α -Naphthol selbst hat der eine von uns schon früher (l. c.) festgestellt, daß durch Oxydation sehr unbeständige, violettblaue Lösungen entstehen, die nach den vorliegenden Erfahrungen vielleicht das sehr unbeständige *o, o'*-Binaphthochinon (II) selbst enthalten. Wir haben unter diesen Gesichtspunkten die Oxy-

ydation des 2.4-Dibrom-1-naphthols untersucht, das durch Einwirkung von Luft-Sauerstoff in alkalischer Lösung oder durch Oxydation mit Bleidioxid in Benzol tief violettblaue Produkte liefert. Es ist uns zwar nicht gelungen, diese Oxydationsprodukte

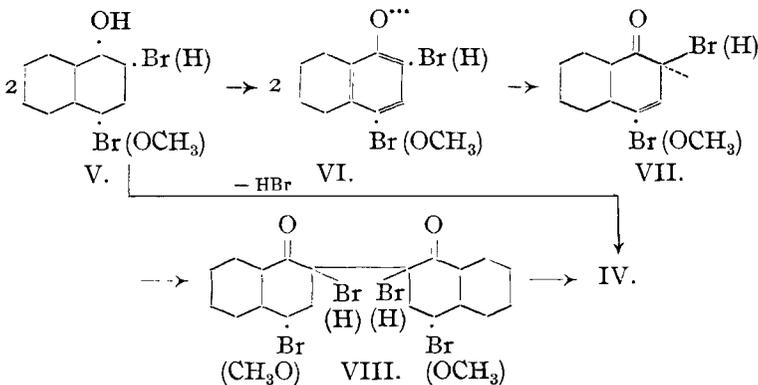
⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **57**, 393, 631, 808.

⁷⁾ B. **30**, 2663 [1897].

in reiner Form zu isolieren, aber es kann kein Zweifel bestehen, daß das Chinon IV vorliegt. Denn die Oxydation des Dibrom-naphthols in alkalischer Lösung verläuft unter Abspaltung von Brom, die sich leicht nachweisen läßt; durch Salpetersäure geht das Chinon IV in das schon erwähnte Chinon (II) von Meldola und Hughes über. Ferner liefert die Reduktion des Chinons kein Ausgangsmaterial zurück, sondern eine farblose Leukostufe ähnlich wie die Methoxyverbindung (III); durch Zugabe von Hydrazobenzol lassen sich die violetten Lösungen des Chinons entfärben, der Verbrauch an Hydrazobenzol, der hierzu nötig ist, entspricht ungefähr der gegebenen Formulierung. Wir haben schließlich noch festgestellt, daß auch das 4-Brom-1-naphthol bei der Oxydation sich violett färbt, wahrscheinlich unter Bildung des gleichen Chinons; die eingehendere Untersuchung dieses Befundes ist uns aus äußeren Gründen nicht mehr möglich gewesen.

Die Entstehung der *o,o'*-Binaphthochinone.

Die leichte Bildung der besprochenen Binaphthochinone macht sehr wahrscheinlich, daß zuerst durch Dehydrierung des entsprechenden Naphthols (V) das Radikal VI entsteht, das sich aber sofort zum Ketomethyl VII umlagert, das sich nun seinerseits sehr schnell zum Dimolekularen VIII polymerisiert, das dann durch Wegnahme des Broms (bzw. durch weitere Oxydation) sofort in das Chinon IV übergeht. Daß die Stufe VIII wirklich durchlaufen wird, läßt sich beim 2.4-Dibrom-naphthol mit Sicherheit nachweisen durch die enorm leichte Abspaltung von Brom in der alkalischen Lösung, die sich nur verstehen läßt, wenn man annimmt, daß während der Abspaltung das Brom nicht aromatisch (VIII) gebunden ist. Im summarischen Ergebnis kommt dabei der Reaktionsverlauf einer Abspaltung von Bromwasserstoff (V→IV) gleich. Daß aber nicht etwa das Brom im Dibrom-naphthol selbst sehr locker sitzt, steht fest; denn es ist uns nicht gelungen, das Brom auch durch kräftige Reduktionsmittel zu entfernen. Die Entstehung der tiefgefärbten Chinone liefert somit einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis des Verlaufs der Dehydrierung von Phenolen.



Beschreibung der Versuche.

4.4'-Dimethoxy-2.2'-dinaphthyl-1.1'-dichinon.

Man löst 15 g 1.4-Naphthohydrochinon-monomethyläther in 1 l reinem Benzol, erhitzt zum Sieden und versetzt mit 150 g Bleidioxyd. Dann wird noch siedend filtriert und nach dem Erkalten von dem auskristalli-

sierten blauen Farbstoff abgesaugt. Das Filtrat wird dann wie oben weiter oxydiert und dieses Verfahren so lange wiederholt, bis durch erneute Oxydation kein krystallisierter Farbstoff mehr zu gewinnen ist. Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhält man nur grünliche, nicht krystallisierende Schmierer. Das Chinon ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten in Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig; diese Lösungen zersetzen sich unter Vergrünen bald, wenn sie nicht ganz rein sind. Aus benzolischer Lösung erhält man das Chinon in Nadelchen vom Schmp. 258° Die Lösungen werden durch Triphenylmethyl entfärbt.

Bestimmung des Oxydationswertes: Man löst den Farbstoff in einem Gemisch gleicher Teile von Benzol und absol. Alkohol, versetzt mit 2 g Kaliumjodid in 4 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure. Das ausgeschiedene Jod wird unter heftigem Umschütteln mit Thiosulfat zurücktitriert.

0.1815 g Sbst. verbr. 10.58 ccm, 0.1732 g Sbst. verbr. 9.89 ccm n_{10} -Thiosulfat.
 $C_{22}H_{16}O_4$. Ber. 10.56, 10.07 ccm.

Reduktion des Chinons.

Zu einer Auflösung von 2 g Chinon in 400 ccm Benzol gibt man bei Zimmer-Temperatur 25 g Zinkstaub und läßt unter ständigem Umschütteln allmählich Eisessig bis zur Entfärbung zutropfen. Man saugt vom Zinkstaub ab und destilliert im Kohlensäurestrom das Benzol bis auf etwa 250 ccm ab. Beim Abkühlen unter Luft-Ausschluß scheiden sich 1.1 g filziger Nadeln ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Das Filtrat liefert beim Einengen noch weitere 0.2 g. Zur Reinigung wird aus Benzol umkrystallisiert, das mit Kohlensäure gesättigt ist. Der Körper ist in Alkohol, Äther und Ligroin fast unlöslich, leichter in Chloroform und heißem Benzol. Die Lösungen färben sich an der Luft sehr schnell blau, in trockenem Zustande ist das Reduktionsprodukt jedoch beständig; es schmilzt in Kohlensäure-Atmosphäre bei 205°.

0.1748 g Sbst.: 0.4870 g CO_2 , 0.0812 g H_2O .
 $C_{22}H_{18}O_4$. Ber. C 76.30, H 5.20. Gef. C 76.01, H 5.20.

Acetylierung des Reduktionsproduktes.

0.5 g Reduktionsprodukt werden in 15 ccm Essigsäure-anhydrid aufgeschlämmt und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei unter Erwärmen alles in Lösung geht. Nach dem Erkalten fällt man durch Eingießen in Wasser aus, filtriert die weißen Flocken und krystallisiert nach dem Auswaschen mit Wasser 3-mal aus Alkohol um. Man erhält so das Acetylprodukt in kurzen, sternförmig vereinigten Prismen, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° bei 180° schmelzen. Die Substanz ist in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, die Lösungen werden durch Bleidioxid nicht verändert.

0.1493 g Sbst.: 0.3964 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — Molekulargew.-Bestimm. (ebullioskop.): 0.2514 g Sbst. in 40.0 g Chloroform: $\Delta = 0.052^\circ$.

$C_{26}H_{22}O_6$. Ber. C 72.56, H 5.12, M.-G. 430. Gef. C 72.43, H 5.12, M.-G. 440.

Acetylbestimmung⁸⁾: 0.3618 g Sbst. verbr. 8.53 ccm n_{15} -Natronlauge. Ber. 8.41 ccm.

Zinkstaub-Destillation des Reduktionsproduktes.

Nach der üblichen Methode wird das Gemisch von 1 g Substanz und 100 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom destilliert. In der Vorlage sammelte

⁸⁾ Freudenberg, A. 433, 230.

sich ein braunes Öl, das bald teilweise zu einem gelben Körper erstarrte. Man löst in heißem Alkohol und dampft ab, bis sich feine, gelbe Nadelchen abgeschieden haben. Der Körper, der zur Reinigung wiederholt aus einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Alkohol und $\frac{1}{3}$ Benzol umkrystallisiert wurde, schmilzt bei 257° . Er ist in allen Lösungsmitteln, außer Benzol, schwer löslich und bildet kein Pikrat; Misch-Schmp. mit Perylen 230° .

0.1100 g Sbst.: 0.3822 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — Molekulargew.-Bestimm. (ebullioskop.): 0.0638 g Sbst. in 20.0 g Benzol: $\Delta = 0.028^{\circ}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}$. Ber. C 94.45, H 5.55, M.-G. 254.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$. Ber. „ 95.25, „ 4.75, M.-G. 252. Gef. C 94.79, H 5.01, M.-G. 292.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen, die stark blaue Fluoreszenz aufwiesen, wurde durch konz. Pikrinsäure-Lösung ein rotbraunes, in Nadeln krystallisierendes Pikrat gefällt, das bei 145° schmolz. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhielt man einen Kohlenwasserstoff, der nach dem Umlösen aus Benzol bei 175° schmolz. Misch-Schmp. mit β , β' -Dinaphthyl 145° . Zur Analyse war die Substanzmenge zu gering.

2.2'-Bis- α -naphthochinonyl.

In 50 g 50-proz. Salpetersäure trägt man 2 g fein verriebenen Farbstoff ein und läßt unter schwacher Erwärmung $\frac{1}{2}$ Stde. stehen. Das Ganze wird unter Gasentwicklung dabei gelb, die ausgeschiedene gelbe Fällung filtriert man ab, wäscht gut mit Wasser nach und trocknet im Vakuum. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man hellgelbe Nadeln, die sich bei $260-265^{\circ}$ unter Rotfärbung zersetzen. Der Körper läßt sich aus konz. Salpetersäure unverändert umkrystallisieren; Schwefelsäure löst beim Erwärmen, durch Verdünnen mit Wasser wird die Substanz wieder ausgefällt. Durch Zinkstaub und Eisessig wird sie reduziert, die farblosen Lösungen werden an der Luft violettbraun. Misch-Schmp. mit dem von Meldola und Hughes erhaltenen Chinon unverändert.

0.1355 g Sbst.: 0.3795 g CO_2 , 0.0410 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 76.43, H 3.18. Gef. C 76.3, H 3.38.

Oxydation von 2.4-Dibrom- α -naphthol.

a) mit Luft: 0.5 g Dibrom-naphthol löst man bei Zimmer-Temperatur in 50 ccm 10-proz. halogen-freier Natronlauge und schüttelt längere Zeit in einem Weithalskolben mit Luft durch; die Lösung färbt sich unter allmählicher Abscheidung violettblauer Flocken. Nach einiger Zeit wird filtriert und das Filtrat mit verd. Salpetersäure angesäuert. Mit Silbernitrat liefert diese Lösung einen dicken Niederschlag von Bromsilber.

b) mit Bleidioxyd: 2 g Dibrom-naphthol werden in 100 ccm Chloroform gelöst und auf -23° abgekühlt. Dann wird bei gleicher Temperatur $\frac{1}{2}$ Stde. mit 40 g Bleidioxyd durchgeschüttelt und filtriert. Die tief violettblaue Lösung wird nun mit einer ätherischen Lösung von Hydrazobenzol von bekanntem Gehalt entfärbt. Beim Verdampfen der bräunlichen Lösung verbleiben Schmierer, deren Krystallisation nicht gelingt. Durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid entstand ein Acetylprodukt, das wir aber nicht in krystallisiertem Zustande erhalten konnten.

Oxydation des violetten Chinons mit Salpetersäure.

0.5 g des violetten Chinons aus 2.4-Dibrom- α -naphthol, das durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung erhalten ist, wird mit 50 ccm konz. Salpetersäure verrieben und 1 Stde. stehen gelassen, wobei sich gelblich-

graue Flocken absetzen. Man verdünnt mit Wasser, filtriert und trocknet. Das so erhaltene Pulver extrahiert man mit Alkohol, die Hauptmenge bleibt ungelöst. Beim Erkalten der alkohol. Lösung erhält man gelbe Krystalle, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 260° unter Rotfärbung und Zersetzung schmelzen. Mit dem oben erhaltenen Bis-naphthochinonyl verändert sich der Schmelzpunkt nicht.

Oxydation von 4-Brom-1-naphthol.

1 g Brom-naphthol in 100 ccm Chloroform wird bei -20° mit 40 g Bleidioxyd versetzt. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Stde. gut durch und entfärbt durch eine ätherische Lösung von Hydrazobenzol. Nach Verdampfen des Chloroforms erhält man einen braunen, amorphen Rückstand, der nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

61. J. N. Frers: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte, III. Mitteilung: Untersuchungen am Kupfer(I)-bromid, nach Versuchen in Gemeinschaft mit Fritz Leopold.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 8. November 1927.)

In der zweiten Mitteilung¹⁾ wurde nachgewiesen, daß das feste Kupfer(I)-chlorid ein gemischter Leiter ist, und daß die Elektrizitätsleitung ausschließlich von den Kupfer-Ionen durch Wanderung der Ionen selbst und durch Weiterreichen der Leitungs-Elektronen von Ion zu Ion besorgt wird. Die feststehenden Chlor-Ionen dagegen haben mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun. In der vorliegenden Mitteilung wird an Hand des Kupfer(I)-bromids gezeigt, daß jene funktionale Differenzierung auch bei diesem Salz vorhanden ist, und daß weiter mit steigender Temperatur ein kontinuierlicher Übergang von der Funktion des Kupfer-Ions als rein elektronischer Leiter zu seiner Funktion als rein ionischer Leiter besteht.

Um die hierzu nötigen, hochempfindlichen Messungen ausführen zu können, bedurfte es wieder eines Präparates von außerordentlichem Reinheitsgrad, wie es trotz der gegenüber dem Kupfer(I)-chlorid bemerkenswerten größeren Beständigkeit des Bromids nur bei sorgfältigster Darstellung zu erhalten ist.

1. Darstellung des Kupfer(I)-bromids.

In eine durch gehärtetes Papier filtrierte Lösung der entsprechenden Mengen analysereinen Kupfersulfats und Kaliumbromids in ausgekochtem, destilliertem Wasser wurde unter mäßigem Erwärmen etwa 2 Stdn. und dann weiter bis zur völligen Erkaltung ein kräftiger Strom reinen Schwefeldioxyds unter Umrühren eingeleitet, wobei das Kupfer(I)-bromid in feinen, gelblich-weißen Krystallen ausfiel. Unter sorgfältiger Bewahrung vor direktem Licht wurde der Niederschlag filtriert, etwa 5—7-mal in ausgekochtem, destilliertem Wasser, in das etwas Schwefeldioxyd eingeleitet war, aufgeschlämmt und wieder filtriert. Schließlich wurde mit schwefeldioxyd-haltigem, absol. Alkohol und dann mit ebensolchem Äther gewaschen. Das Salz wurde über Schwefelsäure und Ätzkali 3—4 Tage in Wasserstoff-Atmosphäre und dann im Vakuum getrocknet.

¹⁾ J. N. Frers, B. 60, 864 [1927].