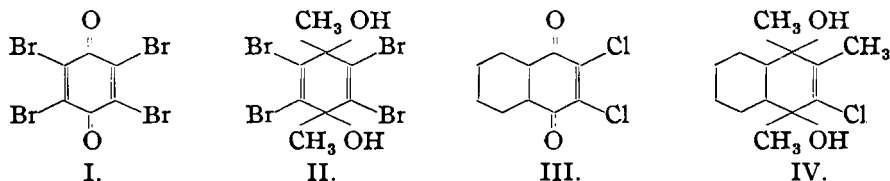


246. E. Clar und J. Engler: Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf halogenierte Chinone.

(Eingegangen am 29. April 1931.)

Diese Arbeit wurde in der Absicht unternommen, durch Einwirkung von Aryl-magnesiumverbindungen auf halogenierte Chinone zu Ausgangsprodukten für die Darstellung hochkondensierter Ringsysteme zu gelangen. Wie die folgenden Synthesen zeigen, ist der Verlauf dieser Reaktionen ein ganz verschiedenartiger, und so war der Anreiz geboten, die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf halogenierte Chinone allgemein etwas näher zu studieren. Während die Reaktionen zwischen Grignard-Verbindungen mit *p*-Benzochinon und seinen Homologen¹⁾, sowie mit Naphthochinon²⁾ äußerst kompliziert verlaufen und zum Teil höchst unerquickliche, dunkle, amorphe Massen liefern, erhält man bei der Verwendung von halogenierten Chinonen meist wohlkristallisierte Körper, teilweise in recht guten Ausbeuten. Über die Grignardierung halogenierter Benzo- und Naphthochinone sind bisher in der Literatur keine Angaben zu finden.

In Analogie mit sonstigen Austausch-Reaktionen war bei Chlor- und Brom-anil neben der Grignardierung der Carbonyle noch der Ersatz zweier *p*-ständiger Halögen-Atome zu erwarten. Diese fast ausnahmslose Regel trifft bei den Grignardierungen nicht zu. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Bromanil (I) treten nur die Carbonyle in Reaktion unter Bildung des entsprechenden Diols, des 1.4-Dimethyl-1.4-dioxy-2.3.5.6-tetrabrom-1.4-dihydro-benzols (II). Die Brom-Atome dieser neuen Verbindung werden durch wäßriges sowie alkohol. Kali nicht ausgetauscht, im Gegensatz zu homologen Verbindungen, die Th. Zincke³⁾ durch Grignardieren von Tetrabrom-Halbchinolen erhalten konnte. Von dem Diol II lassen sich theoretisch eine *trans*- und eine *cis*-Form ableiten, die jedoch nicht beobachtet werden konnten.



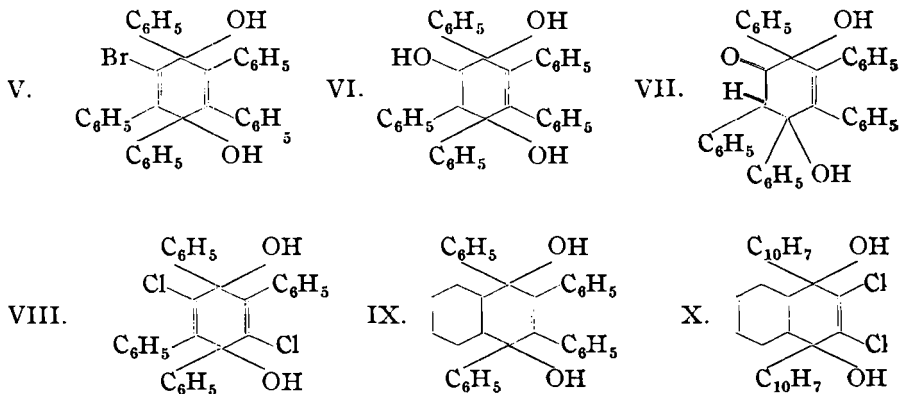
Bei der Reaktion zwischen Methylmagnesiumjodid und 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon (III) trat neben den normalen Reaktionen an den Carbonylen noch ein Chlor in Reaktion unter Bildung des 1.2.4-Trimethyl-1.4-dioxy-3-chlor-1.4-dihydro-naphthalins (IV). Die Chlor-Atome des Dichlor-naphthochinons erweisen sich also, wie auch aus weiteren Versuchen hervorgeht, reaktionsfähiger gegenüber Grignard-Reagenzien als die Brom-Atome des Brom-anils. Das noch verbleibende Chlor-Atom in der Verbindung IV ist gegen wäßriges Alkali nicht austauschbar, dagegen scheint mit alkohol. Kali eine Reaktion unter Gelbfärbung einzutreten.

¹⁾ Bamberger u. Blangey, B. **36**, 1625 [1903].

²⁾ Franssen, Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 1030 [1929].

³⁾ A. **341**, 351 [1905].

Während die an den Carbonylen einmal eingetretenen Methylgruppen die Beweglichkeit der Halogen-Atome herabsetzen, ist diese gegen Phenylmagnesiumbromid viel größer, und zwar treten stets mehrere Phenylreste in Reaktion, wie bei den oben angeführten Synthesen Methylgruppen, entsprechend der größeren Valenz-Beanspruchung des Phenylrestes. Chlor- bzw. Brom-anil liefern, mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid behandelt, 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1.4-dioxy-6-brom-1.4-dihydro-benzol (V) bzw. das Chlorderivat. Das noch verbleibende Halogen-Atom, das merkwürdigerweise nicht mehr in Reaktion zu bringen ist, reagiert nicht mit wäßrigem, wohl aber alkohol. Kali unter Auftreten einer auffallend tief violetten Färbung, für die eine Erklärung nicht gegeben werden kann. Aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern das gelbe 1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1.4.6-trioxy-1.4-dihydro-benzol (VI) aus, das nun mit alkohol. Kali keine Violettfärbung mehr gibt. Wegen seiner gelben Färbung dürfte ihm wohl eher die entsprechende Keto-Formel VII zukommen. Bei Verwendung von Chloranil an Stelle von Bromanil kann infolge der etwas geringeren Beweglichkeit der Chlor-Atome neben dem in größeren Mengen entstehenden Pentaphenyl-Derivat noch das 1.2.4.5-Tetraphenyl-1.4-dioxy-3.6-dichlor-1.4-dihydro-benzol (VIII) erhalten werden, das von dem Pentaphenyl-Derivat durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol abgetrennt werden konnte.



Wird Phenylmagnesiumbromid mit 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) zur Reaktion gebracht, so entsteht in glattem Verlauf und in guter Ausbeute 1.2.3.4-Tetraphenyl-1.4-dioxy-1.4-dihydro-naphthalin (IX). Hier sind also außer den beiden Carbonylen noch die beiden Chlor-Atome in Reaktion getreten, im Einklang mit der oben gemachten Feststellung, daß die Chlor-Atome im Dichlor-naphthochinon reaktionsfähiger sind als die Halogen-Atome im Chlor- und Bromanil. Das Diol IX ließ sich merkwürdigerweise von nicht umgesetztem Dichlor-naphthochinon auch durch mehrmaliges Krystallisieren nicht trennen: es konnte erst nach Behandlung mit alkohol. Kali oder durch fraktionierte Sublimation entfernt werden. Die Bildung einer Molekülverbindung ist nach ähnlichen Beobachtungen von Fransen (l. c.) wahrscheinlich. Würde dies zutreffen, dann müßte das Diol in der *cis*-Form vorliegen, wie aus Untersuchungen von E. Haack über die

Bildung einer Molekülverbindung aus *meso*-Diphenyl-anthracen und *meso*-Diphenyl-dihydro-anthracen⁴⁾ hervorgeht.

Die Verwendung von α -Naphthyl-magnesiumbromid würde entsprechend der größeren Valenz-Beanspruchung gegenüber dem Methyl- und Phenyl-Rest eine noch weitergehende Einführung von Naphthylresten erwarten lassen. Die Umsetzung von Bromanil mit Naphthyl-magnesiumbromid führt zu einem kakaobraunen, amorphen Pulver, das beim Umkrystallisieren aus Eisessig ein blau-schwarz-violett-stichiges Krystallpulver vom Schmp. 230—240^o gab, dessen Zerlegung in einheitliche Individuen Schwierigkeiten bot und daher aufgegeben wurde. Sehr glatt dagegen verläuft die Reaktion zwischen 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und α -Naphthyl-magnesiumbromid unter Bildung des 1.4- α -Dinaphthyl-1.4-dioxy-2,3-dichlor-1.4-dihydro-naphthalins (X). Die beiden Chlor-Atome sind entgegen obiger Betrachtung nicht in Reaktion getreten, wofür aber nicht ihre Beweglichkeit, vielmehr die größere Raum-Erfüllung der Naphthylreste verantwortlich zu machen sein dürfte. Auch gegen Hydroxyl scheinen sie nicht austauschbar zu sein. Während bei der Grignardierung von Chlor- und Bromanil häufig die entsprechenden Hydrochinone beobachtet werden konnten, ließ sich Ähnliches beim Dichlor-naphthochinon nicht feststellen, und die Ausbeuten waren stets größer als bei den ersteren Synthesen.

Das Diol X ist, wie auch einige der anderen, hier beschriebenen Verbindungen, durch die günstige Stellung der Naphthylreste geradezu prädestiniert zu Ringschlüssen unter Bildung hochmolekularer Ringsysteme, über die jedoch in anderem Zusammenhange berichtet werden soll. Aus diesem Grunde behalten wir uns die Verwendung der von uns dargestellten Körper zu weiteren Kondensationen ausdrücklich vor.

Beschreibung der Versuche.

1.4-Dimethyl-1.4-dioxy-2.3.5.6-tetrabrom-1.4-dihydro-benzol (II): 35 g feingepulvertes Bromanil werden allmählich zu einer Grignard-Lösung aus 100 g Jodmethyl und 17 g Magnesium in Portionen zugefügt. Während der lebhaften Reaktion bildet sich vorübergehend ein dunkles, graues Produkt, das sich bald wieder auflöst. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird noch einige Zeit mit Benzol gekocht, wobei eine dicke, graue, schleimige Masse ausfällt. Nach Zersetzen mit Eis und Salzsäure und Wasserdampf-Destillation hinterbleibt ein brauner, öliges Kuchen, der mit wenig Benzol angerührt, in helle Krystalle zerfällt. Die Benzol-Mutterlauge wird mit Bisulfit-Lösung ausgeschüttelt, mit Tierkohle gekocht, filtriert und mit Petroläther versetzt. Dabei erhält man noch eine weitere Menge Krystalle, zusammen 16 g. Durch Erhitzen mit 10-proz. wäßriger Kalilauge wird das Tetrabrom-hydrochinon in Lösung gebracht und der Rückstand zur Reinigung aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so weiße, dünne Nadeln, die bei 229—230^o) unt. Zers. schmelzen, sich leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Eisessig und Benzol lösen. Alkoholisches Kali verändert die Substanz nicht. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe.

20.15 mg Sbst.: 15.84 mg CO₂, 3.44 mg H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.3113 g AgBr.

C₈H₄O₂Br₄ (455.74). Ber. C 21.06, H 1.77, Br 70.14.

Gef. „ 21.44, „ 1.91, „ 70.65.

4) B. 62, 1775 [1929]. 5) Sämtliche Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben.

1.2.4 - Trimethyl-1.4-dioxy-3-chlor-1.4-dihydro-naphthalin (IV): 23 g gepulvertes 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon werden allmählich zu einer Grignard-Lösung aus 100 g Jodmethyl und 17 g Magnesium zugefügt. Unter sehr heftiger Reaktion bildet sich in großen Mengen ein grüner Körper, der durch Zugabe von mehr Äther sich auflöst. Nachdem man noch reines Benzol hinzugefügt hat, werden der Äther und ein Teil des Benzols abdestilliert, noch einige Zeit im Sieden erhalten und dann der Rückstand mit Eis und Salzsäure versetzt. Nach gründlicher Wasserdampf-Destillation bleibt ein schmieriger, öliges Kuchen zurück, der mit Äther aufgenommen wird. Nachdem diese Lösung mit Bisulfit ausgeschüttelt, mit Tierkohle gekocht und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet ist, wird stark eingeengt und mit viel Petroläther versetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle werden mehrmals aus Benzin (Sdp. 70–80°) umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 11 g. Man erhält auf diese Weise glimmer-artige, dünne Blättchen mit Silberglanz, bisweilen auch Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als mehrseitige prismatische Säulen darstellen. Der Schmp. liegt bei 115–117°. Der Körper ist in Benzol, Alkohol und Äther sehr leicht, etwas schwerer in Benzin löslich. In wäßrigem Alkali löst er sich nicht, in alkohol. Kali mit gelber Färbung, die beim Ansäuern verschwindet. Konz. Schwefelsäure wird eine orangegelbe Farbe erteilt.

22.95 mg Sbst.: 54.87 mg CO₂, 13.00 mg H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 0.1217 g AgCl.

C₁₃H₁₅O₂Cl (238.58). Ber. C 65.39, H 6.34, Cl 14.86.

Gef. „ 65.21, „ 6.34, „ 15.05.

1.2.3.4.5 - Pentaphenyl-1.4-dioxy-6-chlor-1.4-dihydrobenzol (V, Cl statt Br): Zu einer Grignard-Lösung aus 70 g Brombenzol und 10 g Magnesium werden 16 g Chloranil allmählich unter Eiskühlung und Schütteln hinzugefügt. Die Lösung färbt sich schwarzbraun. Der Äther wird abdestilliert, durch etwas Benzol ersetzt und einige Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure werden Benzol und Diphenyl mit Wasserdampf abgetrieben. Es hinterbleibt ein dickes, braunes Öl, das beim Erkalten zu einer zähen Masse erstarrt. Sie wird in Äther gelöst, mit Tierkohle gekocht, mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und mit viel Petroläther versetzt. Es scheiden sich 12 g Krystalle ab, die aus Tetrachlorhydrochinon, Pentaphenyl-dioxy-chlor-dihydrobenzol und Tetraphenyl-dioxy-dichlor-dihydrobenzol (VIII) bestehen. Zu ihrer Trennung wird mit 10-proz. Natronlauge zuerst das Tetrachlorhydrochinon in Lösung gebracht. Der Rückstand muß gründlich von anhaftendem Alkali mit verd. Salzsäure und Wasser befreit werden. Hierauf wird mit Alkohol ausgekocht, wobei das Tetraphenyl-Derivat in Lösung geht, während das Pentaphenyl-Derivat zurückbleibt. Die Ausbeute beträgt 5 g Tetrachlorhydrochinon, 4 g Pentaphenyl- und 1 g Tetraphenyl-Derivat, dessen Reindarstellung anschließend besprochen werden wird. Der Rückstand von der alkohol. Extraktion wird mehrmals aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Pentaphenyl-Derivat bildet farblose Nadeln, die bei 264–266° schmelzen, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Benzol sind. In wäßrigem Alkali sind sie unlöslich, mit alkohol. Alkali tritt eine tiefviolette Färbung auf. Beim Versetzen mit Salzsäure wird

diese Lösung farblos unter Ausfällung eines gelben Öls. Dieser Vorgang ist analog dem später beim entsprechenden Bromderivat beschriebenen.

4.226 mg Sbst.: 12.685 mg CO₂, 1.828 mg H₂O.

C₃₆H₂₇O₂Cl (526.68). Ber. C 82.02, H 5.17. Gef. C 81.86, H 4.84.

1.2.4.5-Tetraphenyl-1.4-dioxy-3.6-dichlor-1.4-dihydro-benzol (VIII): Der alkohol. Extrakt von der vorangehenden Beschreibung wird mit Wasser versetzt und das Ausgefallene mehrfach aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält farblose Würfel, die bei 242° unt. Zers. schmelzen, leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol und unlöslich in wäßrigem Alkali sind.

21.33 mg Sbst.: 57.41 mg CO₂, 9.04 mg H₂O.

C₃₀H₂₂O₂Cl₂(485.10). Ber. C 74.21, H 4.57. Gef. C 73.40, H 4.74.

1.2.3.4.5-Pentaphenyl-1.4-dioxy-6-brom-1.4-dihydro-benzol (V): 40 g Brom-anil, 100 g Brom-benzol, 14.6 g Magnesium werden, wie bei der Reaktion mit Chloranil beschrieben, in Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Der nach der Wasserdampf-Destillation erhaltene zähe Kuchen zerfällt beim Anrühren mit Äther zu hellen Krystallen. Der Äther enthält Tetrabrom-hydrochinon, das durch Einengen und versetzen mit Petroläther abgeschieden werden kann. Die Ausbeute beträgt 6 g Pentaphenyl-Derivat und 7 g Tetrabrom-hydrochinon. Das rohe Pentaphenyl-dioxy-brom-dihydro-benzol wird mit 10-proz. wäßriger Natronlauge ausgekocht und nach gründlicher Entfernung der Alkalireste mehrmals aus Benzol-Alkohol umkrystallisiert. Es bildet kleine, weiße Prismen, die bei 206° unt. Zers. schmelzen, in Alkohol und Äther sehr schwer, schwer in Eisessig und sehr leicht löslich in Benzol sind.

20.90 mg Sbst.: 58.19 mg CO₂, 9.32 mg H₂O. — 0.2130 g Sbst.: 0.0686 g AgBr.

C₃₆H₂₇O₂Br (571.14). Ber. C 75.64, H 4.77, Br 13.99.

Gef. „ 75.93, „ 4.99, „ 13.71.

1.2.3.4.5 - Pentaphenyl - 1.4.6 - trioxy - 1.4 - dihydro-benzol (VI oder VII): 1 g Pentaphenyl - dioxy-brom-dihydro-benzol wird mit alkohol. Kali zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich bald rötlich, dann tief violett unter Auflösung der Krystalle. Sie wird mit Salzsäure angesäuert, wobei unter Verschwinden der Färbung orangefarbene Flocken ausfallen, die beim Erhitzen zu einem hellroten Öl zusammenschmelzen. Es wird mit wenig Äther aufgenommen und mit Petroläther versetzt. Nach langer Zeit scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das aus Äther umkrystallisiert wird. Das krystalline gelbe Pulver läßt bei mikroskopischem Betrachten Würfel erkennen und schmilzt bei 208—210°. In Benzol, Eisessig, Alkohol und Äther ist es sehr leicht, schwer in Petroläther löslich, mit alkohol. Kali entsteht keine Violett-färbung mehr. Konz. Schwefelsäure wird eine orangegelbe Färbung erteilt.

4.163 mg Sbst.: 12.908 mg CO₂, 2.155 mg H₂O.

C₃₆H₂₈O₃ (508.23). Ber. C 85.00, H 5.55. Gef. C 84.56, H 5.79.

1.2.3.4-Tetraphenyl-1.4-dioxy-1.4-dihydro-naphthalin (IX): 30 g gepulvertes 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) werden unter Kühlung zu einer aus 90 g Brom-benzol und 14 g Magnesium bereiteten Grignard-Lösung allmählich hinzugefügt. Während der sehr heftigen Reaktion setzt

sich ein grüner, unlöslicher Körper ab, der jedoch nach Zugabe von Benzol und Abdestillieren des größten Teils des Äthers allmählich in Lösung geht. Nach 2-stdg. Kochen wird in der bekannten Weise zerlegt und mit Wasserdampf destilliert. Der zurückbleibende Kuchen zerfällt beim Anrühren mit Äther in hellgelbe Krystalle (21 g). Dieses Produkt besteht aus dem Tetraphenyl-Derivat und nicht umgesetztem Dichlor-naphthochinon, zu dessen Entfernung es mit verd. Kalilauge ausgekocht wird. Dichlor-naphthochinon geht dabei in Form von 3-Chlor-2-oxy-1.4-naphthochinon in Lösung. Es läßt sich auch durch Absublimieren im Vakuum entfernen. Das rohe Tetraphenyl-dioxy-dihydro-naphthalin wird aus einer Mischung aus Benzol und Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann farblose, dünne, glimmerartige Blättchen oder Rhomboeder mit schwalbenschwanz-artigen Verwachsungen, die bei 241.5° schmelzen, in Alkohol und Äther sehr schwer, leichter in Eisessig und sehr leicht in Benzol löslich sind.

21.40 mg Sbst.: 68.61 mg CO₂, 10.05 mg H₂O.

C₃₄H₂₈O₂ (466.21). Ber. C 87.51, H 5.62. Gef. C 87.44, H 5.26.

1.4 - Di - α - naphthyl - 1.4 - dioxy - 2.3 - dichlor - 1.4 - dihydro-naphthalin (X): 23 g 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) werden in derselben Weise, wie oben angegeben, mit einer Grignard-Lösung aus 126 g α -Brom-naphthalin und 15 g Magnesium zur Reaktion gebracht. Es bilden sich 2 Schichten, die obere ist durchsichtig, die untere dunkel. Nachdem der Äther abdestilliert und durch Benzol ersetzt wurde, bildet sich eine graubraune, breiige Masse. Beim Zersetzen mit Salzsäure wird das Reaktionsgemisch zunächst tiefgrün, dann fallen violette Flocken aus. Die Wasserdampf-Destillation beansprucht hier zur gründlichen Entfernung des Naphthalins 3 Stdn. Das zurückbleibende dunkle Öl erstarrt sehr schnell und kann sofort aus Xylol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 37 g. Die so erhaltenen farblosen Prismen beginnen sich bei 249° dunkel zu färben, sind bei 260° ganz dunkel graubraun und schmelzen bei 261° unt. Zers. zu einer rotbraunen Masse. Sie sind sehr schwer in Alkohol, Äther, schwer in Eisessig, Benzol und kaltem Xylol, gut in heißem Xylol löslich. Durch wäßriges oder alkohol. Alkali tritt keine Veränderung ein. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün und wird beim Stehen dunkler.

21.02 mg Sbst.: 57.80 mg CO₂, 8.07 mg H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 0.1191 g AgCl.

C₃₀H₂₀O₂Cl₂ (483.08). Ber. C 74.52, H 4.17, Cl 14.68.

Gef. „ 75.00, „ 4.30, „ 14.41.

Die beiden in dieser Arbeit angegebenen Mikroanalysen wurden von Hrn. Privatdozent Dr. Max Boëtius in freundlicher Weise ausgeführt.