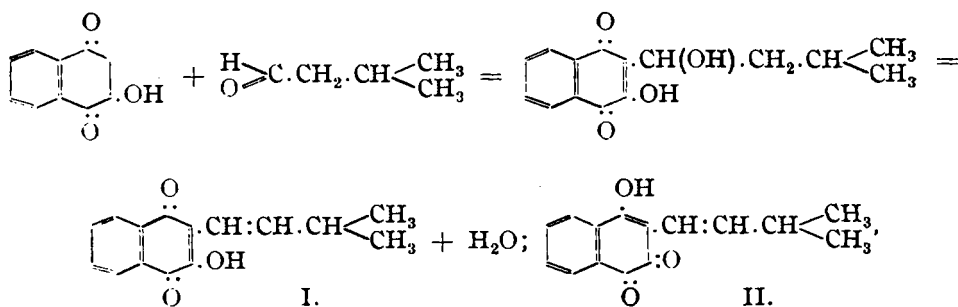


353. H. Raudnitz und G. Puluj: Über die Einwirkung von Aldehyden auf Naphthochinone.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität, Prag.]

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

Gelegentlich einer Untersuchung des Alkannins, über deren Resultate wir im Juli-Heft dieser Zeitschrift berichteten¹⁾, hat die Synthese des Iso- β -lapachols unsere besondere Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, da sie den gelungenen Versuch einer Kern-Alkylierung mittels eines Aldehydes darstellt. Hooker²⁾ führte die Synthese des Iso- β -lapachols in der Weise aus, daß er Isovaleraldehyd und β -Oxy- α -naphthochinon³⁾, in Eisessig gelöst, in Gegenwart konz. Salzsäure bei Wasserbad-Temperatur kondensierte, wobei er folgenden Reaktionsverlauf annahm:



so daß die Reaktion als Aldol-Kondensation unter Wasser-Abspaltung aufzufassen ist. Daß die Reaktion in obigem Sinne erfolgte, hat Hooker durch eine Reihe von Tatsachen bekräftigt, die wir auch im Laufe unserer Untersuchung bestätigen konnten. Da sich das Iso- β -lapachol von den Derivaten des β -Oxy- α -naphthochinons, die blaßgelb gefärbt sind³⁾, durch seine ziegelrote Färbung unterscheidet, glaubte er einer *o*-chinoiden Formulierung II als der wahrscheinlicheren den Vorzug geben zu müssen. Da uns zu Beginn unserer Untersuchung 2-Oxy- α -naphthochinon nicht zur Verfügung stand, um vorerst die Angaben Hookers zu überprüfen, haben wir die Kondensation mit α -Naphthochinon und Isovaleraldehyd unter Einhaltung der von Hooker angeführten Reaktions-Bedingungen und Mengen-Verhältnisse in der Erwartung ausgeführt, vielleicht auf diesem Wege zu einem Amyliden- α -naphthochinon zu gelangen. Bei der Ausführung dieses Versuches beobachteten wir eine bei Wasserbad-Temperatur augenblicklich auftretende intensive Rotfärbung der Flüssigkeit. Die aus dem Reaktionsprodukt isolierte Substanz bildete bronzefarbene Krystalle mit prächtig grünem Oberflächenglanz. Das erhaltene Produkt zeigte die anfangs unerklärliche Eigenschaft der Alkalicarbonat-Löslichkeit, wobei intensiv blauviolette Färbung eintrat. Ferner zeigte die Substanz trotz sorgfältiger Reinigung deutliche Chlor-Reaktion.

Als wir andere aliphatische Aldehyde, und zwar Zimt-, Önanth-, Butyr-, Propion- und Crotonaldehyd in gleicher Weise mit α -Naphtho-

¹⁾ B. 64, 1835 [1931].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 69, 1356, 1363 [1896].

³⁾ vergl. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2922—37 [1926], 50, 447 [1928].

chinon zur Reaktion brachten, beobachteten wir gleichfalls das Auftreten einer intensiven Rotfärbung. Als wir dann diese Reaktion auch auf aromatische Aldehyde, z. B. Benz-, Salicyl-, Phloroglucin- und Naphtholaldehyd ausdehnten, erfolgte — obwohl in diesen Fällen eine Kondensation im Sinne der Hookerschen Synthese ausgeschlossen war — ebenfalls intensive Färbung der Reaktionsflüssigkeit.

Die Alkalicarbonat-Löslichkeit, sowie die auffallend geringe Ausbeute an Reaktionsprodukten legte die Vermutung nahe, daß das α -Naphthochinon unter dem Einfluß der Aldehyde zu 1.4-Dioxy-naphthalin reduziert wurde und sich erst als solches an der Reaktion beteiligte. Unsere Annahme fand ihre Bestätigung, als wir die Versuche statt mit α -Naphthochinon mit 1.4-Dioxy-naphthalin ausführten, wobei wir — oft in vorzüglicher Ausbeute — zu den gleichen Reaktionsprodukten gelangten.

Bereits Wurgaft⁴⁾ berichtete über die eigenartige Bildung eines roten Farbstoffes bei der Darstellung des Dimethyläthers des 1.4-Dioxy-naphthalins mit Hilfe von Methylalkohol und Schwefelsäure. Diese Beobachtung gab ihm den Anstoß zu folgenden Versuchen: Beim Sättigen einer Eisessig-Lösung von 2 Mol. 1.4-Dioxy-naphthalin und 1 Mol. Benzaldehyd mit Salzsäuregas fällt nach ca. 4 Stdn. ein goldschimmerner Krystallbrei aus. Die Analysen-Resultate der durch Krystallisation aus Eisessig erhaltenen roten, chlor-haltigen Substanz führten zu der Formel $C_{27}H_{19}O_4Cl, H_2O$. Da durch direkte Einwirkung von Benzotrichlorid auf in Eisessig gelöstes 1.4-Dioxy-naphthalin der gleiche Körper erhalten wurde, nahm Wurgaft an, daß hier ähnliche Erscheinungen vorliegen, wie sie Doebner⁵⁾ bei der Bildung von Aurin beobachtet hatte, und daß das erhaltene Produkt als Tetraoxy-dinaphthyl-chlor-methan anzusehen war. Als Wurgaft α -Naphthochinon unter gleichen Bedingungen wie oben mit Benzaldehyd zur Reaktion brachte, erhielt er ebenfalls einen roten Farbstoff, dessen Bildung er jedoch nicht aufklären konnte. Aus den bereits von uns angeführten Gründen müssen aber beide Farbstoffe als identisch angesehen werden, wofür wir auch den analytischen Beweis erbringen konnten. Auf diese Beobachtungen gestützt, blieb somit nur die Möglichkeit übrig, sämtliche Reaktionen der Aldehyde mit α -Naphthochinon resp. α -Naphthohydrochinon im Sinne einer Triphenyl-methan-Kondensation aufzufassen, wobei das Carbonyl-Kohlenstoffatom des jeweils verwendeten Aldehydes das Methan-Kohlenstoffatom liefern mußte. Die gewonnenen Analysen-Resultate der sorgfältig getrockneten Substanzen zeigten eindeutig, daß es sich stets um Tetraoxy-dinaphthyl-*al*phyl- (resp. -aryl-) chlor-methane handelte, doch standen die intensive Farbe, sowie der Oberflächenglanz in entschiedenem Widerspruch mit der Annahme eines Trialkylchlor-methans. Seitdem durch die Untersuchungen R. Meyers⁶⁾ unsere Kenntnis vom Benzaurin (bzw. der Benzeine) dahin erweitert wurde, daß es infolge seiner intensiven Färbung nicht als Dioxy-triphenyl-carbinol, wie sein Entdecker Doebner⁷⁾ ursprünglich vermutete, sondern als eine Molekularverbindung des *p*-Oxy-fuchsons mit Wasser entsprechend Pfeiffers⁸⁾

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 49, 551 [1894].

⁵⁾ A. 217, 227 [1883].

⁶⁾ B. 56, 98 [1923], 57, 591, 1360 [1924]; K. H. Meyer, B. 41, 2575 [1908].

⁷⁾ B. 12, 1467 [1879].

⁸⁾ A. 412, 328 [1916]; s. a. „Organ. Molekülverbindungen“ von P. Pfeiffer (2. Aufl., 1927), S. 101.

gleichfalls intensiv gefärbtem Benzaurin-perchlorat aufzufassen ist, wofür auch die Tatsache sprach, daß die Darstellung einer gefärbten Verbindung des Benzaurins mit Salzsäure gelang, müssen die von uns erhaltenen Produkte in einer analogen Formulierung ihren Ausdruck finden.

Auffallend war das Verhalten unserer Produkte gegen Alkalilauge. Sie lösen sich darin mit intensiv blauvioletter Farbe, die aber, wie Doebner und Meyer bereits beim Benzaurin bemerkten, allmählich verschwindet. Es muß in Übereinstimmung mit der Auffassung Meyers diese Entfärbung als Übergang in die Carbinol-Form angesehen werden. Durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure konnten wir das Chinon-Hydrat in lebhaft roten Flocken erhalten. Es dürfte sich folgende Umwandlung vollziehen:



Da Hydrochinon und 1.4-Tetrahydro-5.8-dioxy-naphthalin diese charakteristische Farbreaktion nicht zeigen, könnte 1.4-Dioxy-naphthalin als Reagens zum Nachweis von Aldehyden herangezogen werden.

Bei Verwendung von β -Naphthochinon konnten wir das Auftreten einer Farbreaktion nicht beobachten. Es wurde vielmehr, wie sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zeigte, zu β -Dinaphthyl-dihydrochinon reduziert, das in Form seines Tetraacetyl-Derivates identifiziert wurde.

Der Direktion der I.-G. Farbenindustrie A.-G. haben wir für die freundliche Überlassung von Präparaten auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Zu dem im folgenden beschriebenen Versuche sei bemerkt, daß die

Kondensation von α -Naphthochinon mit Isovaleraldehyd in dem von Hooker gewählten Mengenverhältnis (1 Mol. : 5.5 Mol) ausgeführt wurde, da sich aber der Überschuß an Aldehyd unnötig erwies, wurde ein äquimolekulares Verhältnis der Komponenten angewendet:

10 g des Chinons wurden mit 100 ccm Eisessig auf Wasserbad-Temperatur erhitzt und sobald Lösung eingetreten war, mit 6 g des Aldehyds und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Erhitzen auf dem Wasserbade wurde 20 Min. fortgesetzt. Aus der intensiv rot gefärbten Lösung schied sich nach längerem Stehen eine Substanz ab, die abfiltriert und mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Bronzefarbene Krystalle mit grünem Oberflächenglanz.

0.0554 g Sbst.: 0.1448 g CO_2 , 0.0266 g H_2O . — 0.1056 g Sbst.: 0.0359 g AgCl.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Cl}$. Ber. C 71.09, H 5.45, Cl 8.29. Gef. C 71.28, H 5.37, Cl 8.38.

Die hier ausgeführte Reaktion des α -Naphthochinons mit Isovaleraldehyd wurde mit gleichem Erfolg auch auf andere Aldehyde übertragen.

Kondensation von 1.4-Dioxy-naphthalin mit Isovaleraldehyd: 10 g 1.4-Dioxy-naphthalin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 6 g Isovaleraldehyd und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und ebenso wie in obigem Versuch verfahren. Beim Erkalten der Eisessig-Lösung fiel eine Substanz in bronzefarbenen Krystallen mit grünem Oberflächenglanz aus, die sich in

ihrem Verhalten mit der aus Naphthochinon und Isovaleraldehyd erhaltenen identisch erwies.

0.0332 g Stbst.: 0.0864 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.0777 g Stbst.: 0.0269 g AgCl.
C₂₅H₂₃O₄Cl. Ber. C 71.09, H 5.45, Cl 8.29. Gef. C 70.98, H 5.33, Cl 8.56.

1.4-Dioxy-naphthalin und Önanthaldehyd: 10 g 1.4-Dioxy-naphthalin, in 100 ccm Eisessig gelöst, wurden mit 7.1 g Önanthaldehyd und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und 20 Min. auf Wasserbad-Temperatur erhitzt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umgelöst und so in roten Kristallen mit grünem Oberflächenglanz erhalten.

0.0381 g Stbst.: 0.1004 g CO₂, 0.0206 g H₂O. — 0.4502 g Stbst.: 0.1407 g AgCl.
C₂₇H₂₇O₄Cl. Ber. C 71.92, H 5.99, Cl 7.87. Gef. C 71.87, H 6.05, Cl 7.73.

1.4-Dioxy-naphthalin und *n*-Butyraldehyd: 10 g α -Naphtho-hydrochinon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 4.5 g *n*-Butyraldehyd und 20 ccm konz. Salzsäure in gleicher Weise wie in den vorhergehenden Versuchen zur Reaktion gebracht. Nach dem Erkalten schied sich ein Kristallbrei ab, der auf dem Filter mit kaltem Eisessig gründlich gewaschen wurde. Aus Eisessig mehrmals umkristallisiert, bildete die Substanz goldglänzende Kristalle.

0.0430 g Stbst.: 0.1110 g CO₂, 0.0176 g H₂O. — 0.3028 g Stbst.: 0.1042 g AgCl.
C₂₄H₂₁O₄Cl. Ber. C 70.50, H 5.14, Cl 8.68. Gef. C 70.40, H 4.97, Cl 8.51.

1.4-Dioxy-naphthalin und Propionaldehyd: 10 g 1.4-Dioxy-naphthalin wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 3.6 g Propionaldehyd und 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und 20 Min. auf Wasserbad-Temperatur erhitzt. Nach dem Erkalten fiel ein brauner Kristallbrei aus, der abgesaugt, mehrmals aus Eisessig umkristallisiert wurde, wobei die Substanz in schönen, roten Kristallen mit prächtig grünem Oberflächenglanz erhalten wurde.

0.0563 g Stbst.: 0.1442 g CO₂, 0.0248 g H₂O. — 0.3076 g Stbst.: 0.1097 g AgCl.
C₂₅H₁₉O₄Cl. Ber. C 69.96, H 4.81, Cl 8.98. Gef. C 69.85, H 4.93, Cl 8.92.

1.4-Dioxy-naphthalin und Crotonaldehyd: In gleicher Weise wie in den vorhergehenden Versuchen wurden 10 g 1.4-Dioxy-naphthalin mit 4.3 g Crotonaldehyd kondensiert. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mehrmals in siedendem Eisessig aufgenommen, aus dem es sich als rotes, amorphes Pulver abschied.

0.0322 g Stbst.: 0.0838 g CO₂, 0.0142 g H₂O. — 0.3286 g Stbst.: 0.1140 g AgCl.
C₂₄H₁₉O₄Cl. Ber. C 70.84, H 4.67, Cl 8.72. Gef. C 70.98, H 4.93, Cl 8.58.

1.4-Dioxy-naphthalin und Benzaldehyd: 10 g 1.4-Dioxy-naphthalin wurden in gleicher Weise wie früher mit 7 g Benzaldehyd kondensiert. Nach dem Erkalten fielen dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle aus, die durch Umlösen aus Eisessig gereinigt wurden.

0.0530 g Stbst.: 0.1422 g CO₂, 0.0197 g H₂O. — 0.1830 g Stbst.: 0.0590 g AgCl.
C₂₇H₁₉O₄Cl. Ber. C 73.30, H 4.29, Cl 7.91. Gef. C 73.18, H 4.16, Cl 7.97.

1.4-Dioxy-naphthalin und Salicylaldehyd: 10 g des Hydrochinons wurden mit 7.6 g des Aldehyds kondensiert. Nach dem Erkalten fiel ein braunroter, amorpher Niederschlag aus, der in siedendem Eisessig nur wenig löslich war. Durch wiederholtes Auskochen mit diesem Lösungsmittel wurde die Substanz rein erhalten. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich.

0.0386 g Stbst.: 0.0998 g CO₂, 0.0150 g H₂O. — 0.3780 g Stbst.: 0.1199 g AgCl.
C₂₇H₁₉O₄Cl. Ber. C 70.65, H 4.40, Cl 7.74. Gef. C 70.51, H 4.29, Cl 7.84.

Sämtliche Substanzen lösen sich in Ätzalkalien mit intensiv blauvioletter Farbe, die allmählich verschwindet. Durch Ansäuern der farblosen alkalischen Lösungen konnte das Chinon-Hydrat erhalten werden, was auch die Analysen-Resultate bestätigten.

Kondensation von β -Naphthochinon mit Isovaleraldehyd.

10 g β -Naphthochinon wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und wie in den vorhergehenden Versuchen mit 6 g Isovaleraldehyd und 20 ccm konz. Salzsäure 20 Min. auf Wasserbad-Temperatur erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde zwecks Entfernung des Aldehyds einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der zurückbleibende Kolben-Inhalt wurde noch heiß von einem harzigen Rückstand abfiltriert. Nach dem Erkalten fiel im Filtrat eine farblose Substanz aus, die aus Wasser umkrystallisiert wurde, in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich war und bei 185–187° (unkorr.) schmolz. Sie wurde in üblicher Weise acetyliert und das Acetylprodukt aus Essigsäure umkrystallisiert. Durch Analyse, sowie sein sonstiges Verhalten⁹⁾ wurde es als Tetraacetyl- β -dinaphthyl-dihydrochinon identifiziert.

0.0511 g Sbst.: 0.1294 g CO₂, 0.0210 g H₂O.

C₂₈H₂₂O₈. Ber. C 69.13, H 4.52. Gef. C 69.06, H 4.59.

Mit dem gleichen Ergebnis wurde β -Naphthochinon mit Önanth-aldehyd kondensiert.

2-Oxy- α -naphthochinon und Isovaleraldehyd: 10 g Chinon¹⁰⁾ wurden in 175 ccm Eisessig gelöst, mit 35 ccm Aldehyd und 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und 20 Min. auf Wasserbad-Temperatur erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach den Angaben von Hooker¹¹⁾ aufgearbeitet. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz zeigte die für Iso- β -lapachol in der Literatur angeführten Eigenschaften.

0.0484 g Sbst.: 0.13222 g CO₂, 0.0246 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 74.38, H 5.78. Gef. C 74.49, H 5.68.

354. K. v. Auwers und E. Risse:

Über vermeintliche Ausnahmen von Substitutionsregeln für Benzolderivate.

(Eingegangen am 27. Juli 1931.)

Bei Untersuchungen über Oxime von ungesättigten Ketonen stießen wir auf Angaben von Simonis¹⁾, denen zufolge die Friedel-Crafts'sche Reaktion bei ihrer Anwendung auf gewisse Phenol-äther einen Verlauf nehmen soll, der von bekannten Substitutionsregeln abweicht. Bei der Einwirkung von Zimtsäure-chlorid auf Äther des Resorcins und des *asymm.* o-Xylenols erhielt Simonis nämlich Substanzen, die nach seiner Ansicht

⁹⁾ Liebermann u. Jacobson, A. **211**, 58 [1882]; Korn, B. **17**, 3025 [1884]; E. Bamberger, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 275 [1923].

¹⁰⁾ L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2929 [1926].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **69**, 1362 [1896].

¹⁾ Simonis u. Lear, B. **59**, 2908 [1926]; Simonis u. Danischewski, B. **59**, 2914 [1926].