

übergetrieben. Schmp. nach dem Umlösen des Petroläthers unter Druck: 124—125° (88 mg). Im Gemisch mit Dihydro-xanthyletin, das aus Umbelliferon und Isopren dargestellt worden war, trat keine Schmelzpunkts-erniedrigung auf.

3.751 mg Sbst.: 10.100 mg CO₂, 2.180 mg H₂O.

C₁₄H₁₄O₃. Ber. C 73.01, H 6.13. Gef. C 73.43, H 6.50.

Hydrierung des synthet. Dihydro-xanthyletins.

30.79 mg Dihydro-xanthyletin (aus Isopren und Umbelliferon dargestellt) wurden in 5 ccm Eisessig mit Pd-Mohr als Katalysator bei 20.3°/731.7 mm (korr. für Temperatur und Lösungsmitteltension) hydriert. Aufgenommen wurden in der Apparatur von H. Bretschneider und G. Burger⁸⁾ 3282 cmm, ber. 3346 cmm. Die Lösung wurde mit Äther verdünnt, der Katalysator abfiltriert, der Äther abdestilliert, der Eisessig im Vak. vertrieben und der Rückstand bei 1 mm und 150° (Luftbad) sublimiert. Schmp. ohne Umlösen: 158°; Ausb. 29 mg.

389. Erich Rosenhauer, Fritz Braun, Rudolf Pummerer¹⁾ und Georg Riegelbauer: Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge. Die Kondensation von 1.4-Naphthochinon zu 2.3-Dinaphthylen-dichinon durch Pyridin in zwei Stufen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1937.)

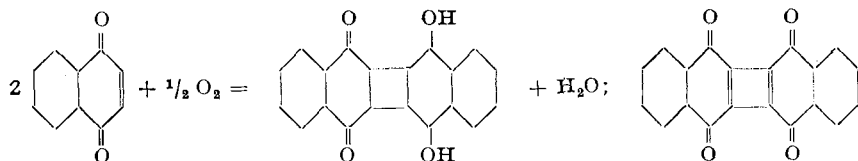
I) Darstellung des Dinaphthylen-dichinons und Vergleich mit den Dinaphthyl-dichinonen.

Kürzlich veröffentlichten O. Diels und R. Kassebart²⁾ eine Polymerisation des *p*-Chinons, die durch Pyridin und etwas Ameisensäure schon in der Kälte ausgelöst wird und u. a. zu einer Sauerstoffverkettung dreier Chinonmoleküle führt. Wir sind schon seit längerer Zeit mit dem Studium der Polymerisation des 1.4-Naphthochinons unter ähnlichen, wenn auch etwas schärferen, Bedingungen beschäftigt. Wenn man 1.4-Naphthochinon in Eisessig auflöst und unter Zusatz von etwas Pyridin kocht, dann werden schließlich zwei Naphthochinonmoleküle in 2.3-Stellung unter Bildung eines Vierrings verbunden, und es entsteht das schwarze Chinhydron des 2.3-Dinaphthylen-1.4-dichinons (I):

⁸⁾ Chem. Fabrik **10**, 124 [1937].

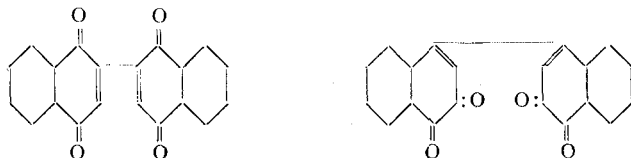
¹⁾ Das Dinaphthylen-dichinon ist von E. Rosenhauer als solches erkannt und dann gemeinsam mit Dr. F. Braun und mehrere Monate auch mit G. Riegelbauer bearbeitet worden. Wegen schwerer Erkrankung des Hrn. Kollegen Rosenhauer habe ich dann die Leitung der Arbeit von Riegelbauer übernommen und jetzt diese Veröffentlichung besorgt, um uns auch gegenüber der Arbeit von Diels u. Kassebart²⁾ das Recht zur weiteren Benutzung der Pyridinmethode zu sichern. R. Pummerer.

²⁾ A. **530**, 51 [1937], Zur Kenntnis der durch Pyridin bewirkten Polymerisationsvorgänge, I. Polymerisation des *p*-Chinons.



I. Dinaphthylen-chinhydron II. Dinaphthylen-dichinon

Der Kernwasserstoff der beiden 2.3-Stellungen wird z. Tl. im Molekül an den Chinonsauerstoff verschoben, z. Tl. von überschüssigem Naphthochinon oder von atmosphärischem Sauerstoff, den man zweckmäßig einleitet, aufgenommen. Durch Kochen mit Nitrobenzol läßt sich das Chinhydron ins Dichinon (II) überführen. Kocht man 1.4-Naphthochinon ohne Säurezusatz in Pyridin unter Einleiten von Sauerstoff, so treten schon nach kurzer Zeit die grünlichgelben Krystalle des Dinaphthylen-dichinons (II) auf; am besten werden sie in Nitrobenzol mit wenig Pyridin und Eisessig bei 1-stgd. Kochen in einer Ausbeute von 65% des angewandten Naphthochinons erhalten.



III. 2,2'-Dinaphthyl-1,4,1',4'-dichinon IV. 1,1'-Dinaphthyl-3,4,3',4'-dichinon

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und zum Vergleich des neuen Dichinons mit den bekannten Dinaphthyl-dichinonen wurden diese nach bekannter oder auch nach der obigen Methode, aber auf mildere Weise dargestellt. Die Eigenschaften der drei Dichinone sind in der unten folgenden Tafel zusammengestellt. Polymerisiert man 1.4-Naphthochinon in siedendem Eisessig mit etwas Pyridin nicht wie oben, sondern bei 40–50°, so entsteht vorwiegend Dinaphthyl-chinhydron, das durch die größere Löslichkeit in heißem Chlorbenzol von ebenfalls entstandendem Dinaphthylen-chinhydron getrennt werden kann. Das so erhaltene Dinaphthyl-chinhydron wurde mit Bleidioxid und Chlorbenzol-Eisessig ins 2,2'-Dinaphthyl-1,4,1',4'-dichinon (III) verwandelt und mit dem (weniger vorteilhaft) nach Leo Elsbach³⁾ dargestellten identisch befunden. Es ist durch größere Löslichkeit und über 100° tieferen Schmelzpunkt von dem um 2 H-Atome ärmeren Dinaphthylen-dichinon unterschieden, ebenso durch das Verhalten gegen Alkali und das Verhalten seines Chinhydrons. Durch Kochen in Pyridin läßt es sich zum Dinaphthylen-dichinon weiterkondensieren, dürfte also auch bei unserer Synthese die Rolle eines Zwischenproduktes spielen. Dafür spricht weiter, daß mit fast derselben Reaktionsmischung bei milden Bedingungen vorwiegend das Dinaphthyl-, bei schärferen das Dinaphthylen-dichinon entsteht, immer aber das andere noch daneben. Der unmittelbare Zusammentritt zweier Naphthochinonmoleküle zu einem Cyclobutanderivat ist also nicht erwiesen, obwohl sonst solche Reaktionen bekannt sind (vergl. Ketene oder Zimtsäuren).

³⁾ B. 15, 1812 [1882].

Das isomere 1.1'-Dinaphthyl-3.4, 3'.4'-dichinon (IV) ist als *o*-Chinon orange gefärbt und kann aus 1.2-Naphthochinon außer nach Stenhouse und Groves⁴⁾ mit kräftiger wäßriger Schwefelsäure auch ähnlich dem obigen Verfahren mit etwas Eisessig und Chinolin in alkoholischer Lösung gewonnen werden (s. Versuchsteil).

Eigenschaften der drei Dichinone.

	Farbe	Schmp. od. Zers.-Pkt.	Alkali	Chinhydron	Tetrahydroverb.
1.1'-Dinaphthyl-3.4, 3'.4'-dichinon	orange glänzende Prismen	288—290° nach vorheriger Verfärbung u. Sintern	löst allmählich grün, bei längerem Stehen braunrot	schwarzblau	farblos, beim Trocknen graublau
2.2'-Dinaphthyl-1.4, 1'.4'-dichinon	gelbe Nadeln	>270° Dunkelverfärbung u. Zers. bei Vorwärm. auf 270°, 274° bis 275° unter Aufschäumen	beim Kochen entsteht gelbes 3.3'-Dioxy-2.2'-dinaphthyl-1.4, 1'.4'-dichinon	schwarzviolette Nadelbüschel Zers. >200°	Tetracetat seidenglänzende farblose Krystalle 229°.
2.3, 2'.3'-Dinaphthyl-1.4, 1'.4'-dichinon	gelbe Prismen; mit Hyposulfit u. NaOH verknüpfbar	>400° bei 410° bräunl. bei 450° bis 460° schwarz	heiße 15-proz. KOH gibt wie die Nebenreaktion der Verknüpf. roten Körper 296°.	blauschwarzes Anhydrochinhydron, Lösng. grün, 382°. Diacetat violett 285°.	Tetracetat farblose Prismen 278—280°. Freie Verb. sehr luftempfindlich unter Grünfärbung. Alkali sofort braune Küpe.

II) Reaktionen des Dinaphthylendichinons und seiner Reduktionsprodukte.

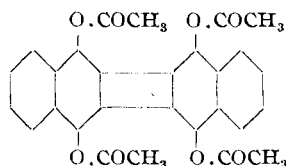
a) Tetraoxy-2.3-dinaphthylen: Dinaphthylendichinon wird beim Erwärmen mit Hyposulfit und Natronlauge allmählich verknüpft und scheidet sich beim Einblasen von Luft in die gelbbraune Küpe wieder ab, aber nicht vollständig. Die Lösung bleibt nachher dunkelrot, und durch Säure kann daraus ein rotgelber Körper gewonnen werden, der auch beim Kochen mit 15-proz. Kalilauge ohne Reduktionsmittel entsteht und wahrscheinlich einer hydrolytischen Aufspaltung des Vierrings seine Entstehung verdankt (s. II d). In der Küpe ist die Tetrahydro-Verbindung des Dichinons enthalten, die auch mit Stannitlösung entsteht und daraus mit Säure als farblose Fällung erhalten werden kann, die sich bei Luftzutritt sehr rasch grün färbt. Luftbeständig ist dagegen der farblose Tetracetyl-Körper (V), der aus dem Dichinon durch reduzierende Acetylierung in Pyridin mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Zinkstaub erhalten werden kann.

b) 2.3-Dinaphthylen: Die Zinkstaubdestillation des Dichinons läßt sich in kleinen Portionen durchführen und lieferte in 15.5-proz. Ausbeute den Stammkohlenwasserstoff des Chinons, das noch unbekanntes 2.3-Dinaph-

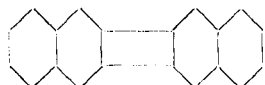
⁴⁾ A. 194, 206 [1878].

thylen, womit auch in dieser Richtung der Strukturbeweis erbracht ist. Der Kohlenwasserstoff ist schwach strohgelb, färbt sich im Rohr ab 310° dunkler und schmilzt bei 365°. Mit einem großen Überschuß an Pikrinsäure liefert das Dinaphthylen in trockenem Benzol ein sehr unbeständiges rotes Pikrat, das auf 3 Mol. des Kohlenwasserstoffs 2 Mol. Pikrinsäure enthält und durch Lösungsmittel leicht in die Komponenten zerlegt wird.

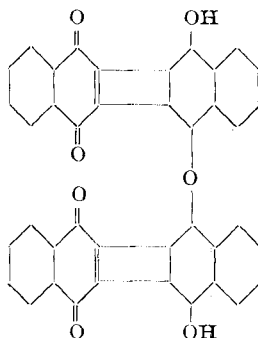
c) Anhydro-chinhydron des Dinaphthylen-dichinons: Bei der Darstellung des Dichinons mit Eisessig-Pyridin fällt es z. Tl. als Chinhydron an, das extrahiert und mit Nitrobenzol weiteroxydiert werden muß. Bei dieser Extraktion wird zuerst ein grüner Körper weggelöst, der sich beim Erkalten amorph abscheidet, rein aber in prachtvollen Prismen von stahlblauer Oberflächenfarbe krystallisiert, die sich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln gar nicht, in hochsiedenden wieder grün lösen⁵⁾. Die Analyse ergab, daß hier nicht das Chinhydron, sondern ein Anhydro-chinhydron vorliegt, dem wahrscheinlich Formel VII zukommt, die durch Abspaltung von einem Mol. Wasser aus 2 Mol. Chinhydron entstanden gedacht werden kann.



V. Tetracetat des Tetrahydro-dinaphthylen-dichinons



VI. 2,3-Dinaphthylen



VII. Anhydro-chinhydron des Dinaphthylen-dichinons

Danach würde es sich um einen Hydrochinonäther handeln, der 2 freie Hydroxylgruppen enthält. Da nur hochsiedende Lösungsmittel für die Umkrystallisation des blauen Körpers in Frage kommen, ist die Wasser-Abspaltung immerhin begreiflich, wenn auch merkwürdig. Auch vom Tetraoxy-dinaphthylen aus ist das Anhydro-chinhydron besonders bequem erhältlich. Monomolekulare Radikalformeln mit einer Sauerstoffbrücke von 1 nach 1' erscheinen uns nach der Prüfung der Verbindung am maßgebenden Modell räumlich ausgeschlossen; eine ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichts war wegen der Schwerlöslichkeit sowohl bei der blauen Verbindung wie bei ihrem violetten Diacetylderivat unmöglich. Dieses entsteht sehr leicht bei der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid, krystalli-

⁵⁾ Diese Substanz ist wohl schon im Dtsch. Reichs-Pat. 353 221 der Bad. Anilin- & Soda-Fabrik (1917, Frdl., Fortschr. Teerfarb. Fabrikat. XIV, 488) als Pigmentfarbstoff beschrieben. Danach muß das gelbe Kondensationsprodukt des Dtsch. Reichs-Pat. 350 738 (eb.) derselben Firma trotz des um 100° zu tiefen Zersetzungspunktes hauptsächlich Dinaphthylendichinon gewesen sein, das dort durch Erhitzen von α -Naphthochinon mit Wasser unter Druck gewonnen wurde. Über Zusammensetzung und mutmaßliche Konstitution der Körper ist in den Patenten nichts angegeben.

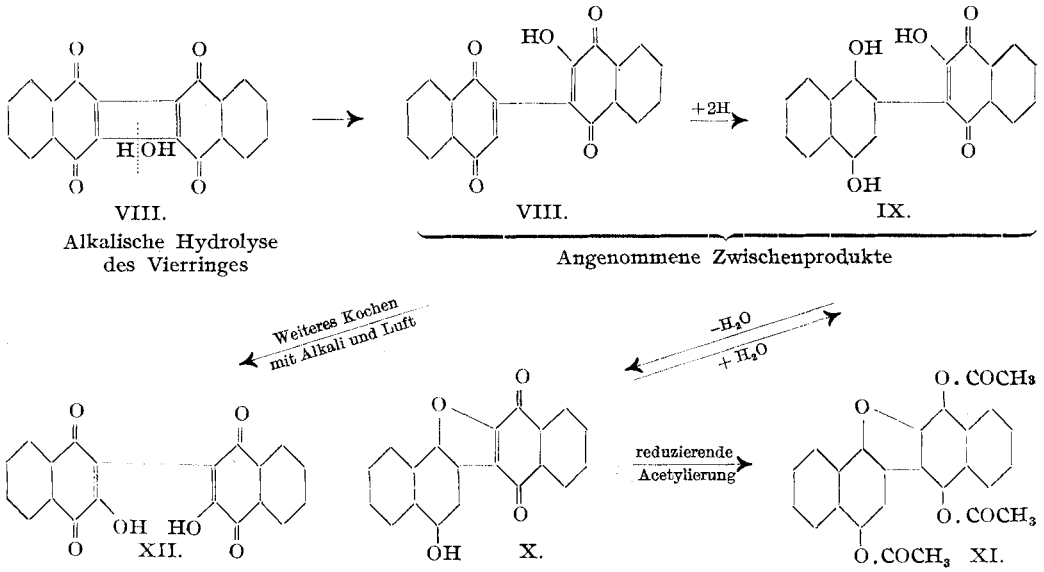
siert ebenfalls prächtig und beweist das Vorhandensein nur der beiden Hydroxylgruppen im Anhydro-chinhydron. Das war deshalb erwünscht, weil die Verbindung in verd. Natronlauge unlöslich ist und erst beim Kochen mit 15-proz. Lauge allmählich in Lösung geht.

Beim Verreiben mit konz. Salpetersäure wird das Anhydro-chinhydron in die gelben Krystalle des Dichinons verwandelt, wodurch die normale Zugehörigkeit des Anhydro-chinons zur Reihe des Dinaphthylens erwiesen und das Vorliegen eines neuen Kohlenstoffskeletts im Anhydro-chinhydron ausgeschlossen ist.

Bei der acetylierenden Reduktion des Anhydro-chinhydrons entsteht eine farblose Substanz, die wahrscheinlich ein Hexa-acetyl-Derivat des 2,3-Dinaphthylens darstellt, in dem auch die beiden Chinonhälften der Formel VII des Anhydro-chinhydrons reduziert und acetyliert wurden (Formeln XIII bis XV, s. Versuchsteil). Die Analysenzahlen würden besser auf ein Triacetoxydinaphthylens stimmen, das unter reduktiver Entfernung des Brückensauerstoffs durch 2 H-Atome entstehen könnte. Die Verbindung ist aber viel schwerer löslich als der oben erwähnte Tetraacetoxy-Körper und zeigt zum Unterschied von diesem blaßgelbe Körperfarbe, beides Eigenschaften, die von einem Triacetoxy-Körper nicht zu erwarten sind; auch liefert sie beim Erhitzen mit 50-proz. Schwefelsäure das Anhydro-chinhydron zurück.

d) Überführung des Dichinons in einen roten Körper durch heißes Alkali: Durch Kochen mit 15-proz. Kalilauge mit oder ohne Durchleiten von Luft wird eine feine Suspension des Dichinons im Laufe von 10 bis 12 Stdn. verändert, indem goldgelbe Prismen, ein Gemisch schwerlöslicher Kalisalze, entstehen. Verdünnt man mit Wasser und fällt mit Mineralsäure, so erhält man eine rote Verbindung, die aus Eisessig in braunroten Prismen mit grünlichem Metallglanz kristallisiert. Fällt man nicht mit Mineralsäure, sondern mit Kohlensäure oder verd. Essigsäure, so erhält man einen schmutziggelben Körper, der sich beim längeren Liegen allmählich — sofort aber mit Mineralsäure — rot färbt. Die rote Lösung des roten Körpers in Chlorbenzol gibt schon beim Schütteln mit Soda- oder Bicarbonatlösung eine gelbe Suspension, bildet also verhältnismäßig leicht Salz, wenn auch kein lösliches. Alkoholisches Kali führt den roten Körper ebenfalls in gelbes Salz über. Konz. Ammoniak, Alkohol und Pyridin lösen mit gelber Farbe. Der mit Salzsäure gewonnene rote Körper enthält kein Halogen, wahrscheinlich aber noch eine Chinongruppe, da er beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub eine farblose Leuko-Lösung gibt, die an der Luft wieder rot wird. Die Acetylierung der Leuko-Lösung in Pyridin mit Essigsäureanhydrid geht leicht vor sich und gibt ein Triacetat der Formel $C_{26}H_{18}O_7$. Der rote Körper selbst stimmt auf die Formel $C_{20}H_{10}O_4$ eines Oxychinons, das sich aber bisher nicht acetylieren ließ. Mit großem Vorbehalt kann man folgende Formelbilder zur Erklärung der Erscheinungen aufstellen. Das Dichinon wird durch kochendes Alkali im Vierring hydrolysiert, so daß eine gelbe Verbindung, ein 3-Oxy-2,2'-dinaphthyl-dichinon (VIII) entsteht. Diese Verbindung wird durch die alkalische Zersetzung hälftig reduziert (IX) und scheint wie ihre Salze gelbe Farbe zu haben, aber durch Mineralsäure in einen roten Anhydrokörper (X) überzugehen. Bei der reduzierenden Acetylierung gibt der rote Körper das farblose Dihydro-triacetat (XI), dessen Analyse sehr gut stimmte. Neben dem roten Körper wurde aus der alkalischen Spatlösung auch etwas 3,3'-Dioxy-2,2'-dinaphthyl-1,4,1'4'-dichinon (XII) isoliert, was auch die

Annahme von (VIII) als Zwischenprodukt rechtfertigt. Denn auch 2.2'-Dinaphthyl-1.4, 1'.4'-dichinon geht durch Kochen mit Lauge an der Luft in XII über.



Beschreibung der Versuche.

I) 1.1'-Dinaphthyl-3.4, 3'.4'-dichinon (Di- β -naphthochinon) (IV).

Nach Stenhouse und Groves (a. a. O.) wird diese Verbindung durch Erwärmen von β -Naphthochinon mit verd. Schwefelsäure auf 60° dargestellt. Wir haben mit Eisessig-Chinolin in Alkohol genau dasselbe Produkt, aber kein 1.2, 1'.2'-Dinaphthylendichinon erhalten.

2 g β -Naphthochinon wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Eisessig und 2 ccm reinem Chinolin versetzt, dann unter Rückfluß und Luftdurchleiten 4—5 Stdn. erhitzt. Aus der dunkel gewordenen Lösung schied sich ein schwarzer Niederschlag von Chinhydrin ab, der abfiltriert und bei 95° getrocknet wurde. Das Filtrat wurde weiter erhitzt, bis nichts mehr ausfiel; die Fällung, mit obiger vereint, wog trocken 2.1 g. Sie wurde zur Entfernung von Harzen und Nebenprodukten mit Aceton-Alkohol digeriert, dann abgesaugt, getrocknet und in Trichlorbenzol heiß mit Bleidioxid zum Dinaphthyl-dichinon oxydiert. 0.8 g orangefarbige Prismen, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert, auf 2 Mol. Chinon 1 Mol. Lösungsmittel enthalten.

4.309 mg Stbst.: 11.676 mg CO₂, 1.409 mg H₂O.

2C₂₀H₁₀O₄ + C₆H₅.NO₂ (751.66). Ber. C 73.50, H 3.35. Gef. C 73.88, H 3.66.

Nach 3-stdg. Trocknen bei 180° war die Hauptmenge des Nitrobenzols weggegangen. Die orangegelben Krystalle schmelzen nach vorheriger Verfärbung bei 288—290°, Mischprobe mit nach Stenhouse dargestelltem Produkt 289—290°.

II) 2.2'-Dinaphthyl-1.4, 1'.4'-dichinon (Di- α -naphthochinon) (III).

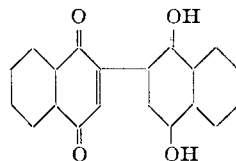
Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Äthylanilin auf α -Naphthochinon nach Eisbach (a. a. O.) als Nebenprodukt (Rohausbeute etwa 20%). Wir erhalten nach Eisessig-Pyridin etwa 30% reines Produkt, daneben noch etwa 15% Dinaphthylendichinon.

2 g reines α -Naphthochinon wurden in 20 ccm Eisessig mit 1 g trockenem Pyridin im Wasserbade auf 40–45° erhitzt, indem man gleichzeitig Luft durchsaugte. Allmählich fiel ein dunkler Niederschlag aus, der nach 5–6 Stdn. abfiltriert wurde, während man das Filtrat noch etwas weiter erhitzte, bis nichts mehr ausfiel und dann in stark verdünnte Salzsäure eingoß. 2.2 g Rohprodukt, bestehend aus den Dichinonen und deren Chinhydronen, das mit Alkohol-Aceton digeriert wurde, um Schmierer und Nebenprodukte zu entfernen. Das zurückgebliebene Gemisch wurde mit trockenem Chlorbenzol ausgekocht (Farbe bei viel Chinhydron violett), wobei die Dinaphthyl-Verbindungen in Lösung gingen, während die Dinaphthylen-Verbindungen zurückblieben. Das Filtrat wurde unter Zusatz von etwas Eisessig mit Bleidioxid 10 Min. gekocht, Tierkohle zugegeben und filtriert. Aus der erkalteten Lösung krystallisierten die gelben Nadeln des Dinaphthochinons, die sich am besten unter Lichtausschluß umkrystallisieren lassen aus Xylol, Eisessig oder Chlorbenzol. Sie sind unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, zersetzen sich unter Aufschäumen bei 274–275°, wenn man sie in den 240° warmen Kupferblock eingeführt hat, nach vorheriger Dunkelfärbung, übereinstimmend mit Elsbach (>270°). Die Mischprobe verhält sich ebenso.

0.1106 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0311 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₄ (314.28). Ber. C 76.43, H 3.21. Gef. C 76.71, H 3.15.

Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub oder mit alkalischer Zinnchlorurlösung entsteht farbloses 1.4, 1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dinaphthyl, das beim Trocknen durch Bildung von etwas Chinhydron blaugraue Farbe annimmt. Mit Dichinon in siedendem Eisessig zusammengebracht, liefert es die schwarzviolettten Nadeln des Chinhydrons⁶⁾ (Zers.-Pkt. >200° nach Dunkelfärbung). Bei dieser Verbindung muß offen bleiben, ob sie aus 1 Mol. Dichinon und 1 Mol. Tetraoxy-Verbindung besteht oder der nebenstehenden Formel entspricht.



Das 1.4, 1'.4'-Tetra-acetoxy-2.2'-dinaphthyl entsteht bei der reduzierenden Acetylierung des Dichinons. Farblose seidenglänzende Krystalle aus Xylol. Schmp. 227°⁷⁾

4.644 mg Sbst.: 11.877 mg CO₂, 2.042 mg H₂O.

C₂₈H₂₂O₈ (486.45). Ber. C 69.13, H 4.56. Gef. C 69.75, H 4.92.

III) 2.3, 2'.3'-Dinaphthylen-1.4, 1'.4'-dichinon (2.3-Dinaphthylen-dichinon) (II).

a) Verfahren in Pyridin: 2 g reines krystallisiertes α -Naphthochinon (technisches Produkt 3-mal aus Ligroin) wurden in einem Schliff-Erlenmeyerkolben mit Rückflußkühler und aufgesetztem CaCl₂-Rohr mit 25 ccm trockenem Pyridin übergossen, wobei sich sofort eine dunkel-orangerote Lösung bildete, die dann zum Sieden erhitzt wurde. Nach etwa 10–15 Minuten kamen die ersten grünlich-gelben Krystalle heraus. Nach 1-stdg. Erhitzen wurde das Reaktionsgefäß von der Flamme genommen und bei Zimmertemperatur erkalten gelassen. Aus der dunkelbraunen Lösung schieden sich beim Abkühlen weitere gelbe Krystalle aus. Diese wurden auf einem Glasfiltertrichter abgesaugt, mit Alkohol und Äther von anhaftendem Pyridin befreit und bei 110° getrocknet. Das gelbe, krystallisierte Roh-Dinaphthylen-dichinon war schon ziemlich rein, es zeigte noch einen schwachen Stich ins Grünliche; Ausb. 0.82 g entspr. 41%₀ des angew. α -Naphthochinons. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute wurde 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt,

⁶⁾ R. Scholl, J. Donat u. S. Hass, B. 68, 2039 [1935].

⁷⁾ Die Verbindung ist bereits kurz erwähnt bei C. Liebermann, B. 18, 967 [1885] sowie bei C. Liebermann u. S. Schlossberg, B. 32, 546 [1899].

wobei die Ausbeute an rohem Dichinon auf 0.85 g, entspr. 42.5% des angew. α -Naphthochinons, stieg. Durch Einleiten von Luft während des Erhitzens ließ sie sich auf 47% steigern, der Grüntich der Krystalle war dann etwas stärker. Zur weiteren Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mit frisch destilliertem, wasserfreiem Nitrobenzol aus einer Hülse extrahiert. Das Dinaphthylen-dichinon wurde so in schönen, glänzenden gelben, teils rechtwinklig, teils stumpfwinklig begrenzten Prismenparalleler Auslöschung erhalten. Diese lösen sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und werden beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. In Natronlauge unlöslich. Schmp. $> 400^{\circ}$ (bei 410° färben sie sich bräunlich, zwischen $450-460^{\circ}$ schwarz).

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, fast nicht löslich in Xylol, Chlorbenzol, Dioxan, Dekalin, Cyclohexanol usw. Sehr schwer löslich in Trichlorbenzol, Anisol und Pyridin, schwer in siedendem Nitrobenzol und Chinolin.

Zur Analyse wurde das Dichinon noch 2-mal aus einer vielfachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert.

4.965 mg Subst. (bei 125° im Vak. über P_2O_5 getrocknet): 14.023 mg CO_2 , 1.253 mg H_2O .

$C_{20}H_8O_4$ (312.26). Ber. C 76.92, H 2.58. Gef. C 77.02, H 2.82.

Die braune Pyridinlösung (Mutterlauge) enthält Di- α -naphthochinon und andere Nebenprodukte, die durch Eingießen in verd. Salzsäure als dunkelbrauner Niederschlag gefällt werden.

Ein Versuch, 1.5 g α -Naphthochinon durch siedendes Chinolin (20 ccm) zu kondensieren, gab eine braune sirupöse Masse, aus der kein Dinaphthylen-dichinon auskrystallisierte. Dagegen schied sich das Dichinon auch beim kurzen Kochen von α -Naphthochinon mit Methylanilin aus.

b) Verfahren in Eisessig mit Pyridin über das Chinhydron: 10 g reines krystallisiertes α -Naphthochinon wurden in der Wärme vollkommen in 60–70 g Eisessig gelöst, dazu 5–6 g Pyridin gegeben und das Ganze unter Luftdurchleiten auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkler und nach einiger Zeit bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet wurde. Das Filtrat wurde solange weiter erhitzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Versuchsdauer 12–15 Stdn. Die Ausbeute an braunschwarzem (manchmal auch bläulich grauschwarzem und dunkel-olivgrünem), getrocknetem Rohprodukt (bestehend aus den Chinhydronen und Chinonen der Dinaphthylen- bzw. Dinaphthyl-Verbindung und anderen Nebenprodukten) betrug 10.5 g.

Das dunkelgefärbte Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung von Harzen mit Alkohol-Aceton-Gemisch digeriert. Das so erhaltene, gut getrocknete Roh-Chinhydron wurde dann in einem Schliff-Erlenmeyerkolben etwa 2 Stdn. mit wasserfreiem Nitrobenzol unter Rückfluß gekocht. Dabei erfolgte die Oxydation zum Dichinon. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur schieden sich kleine gelbgrüne Krystalle aus, die wie oben weiter aus Nitrobenzol umkrystallisiert wurden. Ausb. 4.0 g, entspr. 40% des angew. α -Naphthochinons.

c) 1 g α -Naphthochinon wurde in 2.5 ccm Nitrobenzol kalt eingetragen, mit 0.5 g Pyridin und 0.7 g Eisessig versetzt und 1 Stde. bei 145° im Ölbad erhitzt. Die beim Erkalten abgeschiedenen, schmutzig olivgrünen Krystalle

wogen 0.65 g (65 % d. Th.) und gaben beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol ohne Verlust reines Dinaphthylen-dichinon.

d) Weiterkondensation von Di- α -naphthochinon zu Dinaphthylen-dichinon: 0.5 g Di- α -naphthochinon (III) wurden mit 35 ccm Pyridin 1 Stde. gekocht. Beim Erkalten schieden sich 0.23 g schmutziggelbgrünes Dinaphthylen-dichinon ab, entspr. 46% der möglichen Menge; nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol war das Präparat rein.

IV) 2.3, 2'.3'-Dinaphthylen (VI).

a) Zinkstaubdestillation des Dinaphthylen-dichinons: 2 g reines, gelbes Dinaphthylen-dichinon wurden mit der 30—40-fachen Menge gewöhnlichem, trockenem Zinkstaub vermischt. Das Gemenge wurde in kleinen Portionen in der Reibschale, hierauf nochmals im großen Eisenmörser innig miteinander verrieben zur feinsten Verteilung der Substanz in dem Reduktionsmittel. Die Mischung wurde dann auf 40—45 kleine Reagensröhrchen von etwa 7 mm Weite verteilt, die Reagensgläschen einzeln nacheinander, an einem Stativ befestigt, erst vorsichtig mit der Sparflamme erhitzt, dann intensiv bis zur dunklen Rotglut des Röhrchens. Es entwickelten sich Dämpfe, die sich an dem kalten Teil des Röhrchens zu orangegelben Öltröpfchen kondensierten, die alsbald erstarrten und eine gelbe krystallinische Masse bildeten, während Zersetzungsprodukte entwichen. Die Röhrchen wurden im Exsiccator über Chlorcalcium erkalten lassen, der Zinkstaub vorsichtig herausgeklopft und das Destillationsprodukt in kochendem Xylol aufgenommen. Es löste sich mit orangeroter Farbe. Nach dem Abfiltrieren von etwa vorhandenem Zinkstaub fielen beim Erkalten der Xylol-Lösung schöne lange, strohgelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus. Ausb. an Dinaphthylen 0.31 g, entspr. 15.5% des angew. Dinaphthylen-dichinons. Die Ausbeute läßt sich noch steigern, wenn man das schon einmal destillierte Gemisch Zinkstaub-dinaphthylen-dichinon mit etwas neuem Zinkstaub nochmals destilliert.

Dieses so gewonnene Dinaphthylen wurde zur Analyse 3-mal aus trockenem Benzol umkrystallisiert und bei 125° im Vak. getrocknet. Zur Entfernung der Zinkstaub-Spuren, die noch immer anwesend waren, wurde die schwach goldgelb fluoreszierende Lösung durch ein gehärtetes Faltenfilter, in dem sich Asbestfasern befanden, filtriert. Das Dinaphthylen krystallisiert in gekreuzten, schwach strohgelben, verfilzten Nadeln. Schmp. 365° (\pm 2) (bei 310° Dunkelfärbung, bei 362—363° Sintern).

Der Kohlenwasserstoff ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Chlorbenzol, Xylol, Toluol, Benzol unter schwacher violetter Fluorescenz, schwer löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig. Unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin.

4.313 mg Sbst.: 15.035 mg CO₂, 1.890 mg H₂O.

C₂₀H₁₂ (252.29). Ber. C 95.20, H 4.79. Gef. C 95.07, H 4.90.

b) Pikrat des 2.3, 2'.3'-Dinaphthylens: 50 mg Dinaphthylen wurden in 200—250 ccm heißem trockenem Benzol vollkommen gelöst. Zu dieser Lösung wurden 300—400 mg feste, reine Pikrinsäure mit einem Spatel in kleinen Portionen hinzugegeben. Die zuerst goldgelbe Farbe der Benzol-Lösung schlug über Orangerot nach Rot um. Die Lösung wurde durch ein gehärtetes Faltenfilter heiß filtriert, zunächst bei Zimmertemperatur abkühlen gelassen und dann in Eiswasser gestellt. Es schieden sich nach einiger Zeit schöne rote Prismen aus, die auf einer kleinen Glasfilternutsche

abgesaugt, mehreremale mit eiskaltem absol. Äther ausgewaschen, etwa 3 Stdn. im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet und dann analysiert wurden. Schmp. $>260^{\circ}$.

Die rote Pikrinsäure-Verbindung ist sehr unbeständig; sie kann nicht umkrystallisiert werden. Beim längeren Liegen an der Luft wird sie gelb. Das Pikrat zersetzt sich, mit Aceton in der Kälte behandelt, augenblicklich, desgleichen beim Erhitzen mit wäbr. Alkalien, Alkohol, Benzol, Wasser, hochsiedendem Petroläther; selbst beim längeren Erwärmen mit Äther wird die Verbindung unter Abscheidung des Kohlenwasserstoffs gespalten. Die Pikrinsäure sitzt sehr locker.

4.298, 4.653 mg Sbst.: 11.180, 12.117 mg CO_2 , 1.440, 1.532 mg H_2O .

$[\text{C}_{20}\text{H}_{12}]_3 + [\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}]_2$ (1215.05). Ber. C 71.16, H 3.50.
Gef. „ 70.94, 71.02, „ 3.75, 3.68.

Der Körper ist also eine Verbindung von 3 Mol. Dinaphthylen mit 2 Mol. Pikrinsäure.

V) 1.4, 1'.4'-Tetra-acetoxy-2.3, 2'.3'-dinaphthylen (V).

Reduzierende Acetylierung von Dinaphthylen-dichinon: 1.5 g reines, gelbes, krystallisiertes Dinaphthylen-dichinon wurden in einer Mischung aus 100 ccm Pyridin (trocken), 35 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In diese Lösung wurden 6–8 g getrockneter Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Beim weiteren Kochen wurde die Lösung reiner gelb. Nach $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stunden war die reduzierende Acetylierung vollständig. Die heiß filtrierte, hellgelbe Lösung wurde abkühlen gelassen, mit Eisessig verdünnt und aus einem Tropftrichter unter Umrühren langsam in Eiswasser (etwa 500 ccm) einfließen gelassen. Es fiel ein gelblichweißer, flockiger, amorpher Niederschlag aus, der nach einigem Stehenlassen durch ein Faltenfilter filtriert, mit Eiswasser gewaschen und im Vak. getrocknet wurde. Ausb. 1.65 g. Durch 3- bis 4-maliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von absol. Alkohol-Aceton (1:1) wurden völlig einheitliche, farblose Prismen erhalten, die hygroskopisch sind. Sie sind leicht löslich in Chlorbenzol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Heptan. Schmp. 278–280° (unt. Zers.-Aufschäumen). Beim Kochen mit 50-proz. H_2SO_4 tritt Verseifung ein unter Grünfärbung.

5.030 mg Sbst.: 12.747 mg CO_2 , 1.897 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (484.44). Ber. C 69.42, H 4.16. Gef. C 69.13, H 4.22.

Bestimmung der Acetylgruppen: Durch Verseifung mit 50-proz. H_2SO_4 in O_2 -Atmosphäre (Halbmikro-Verfahren nach R. Kuhn und H. Roth).

24.35 mg Sbst.: 5.68 ccm n_{30} -Natronlauge.

$4\text{CH}_3\text{CO}$ — Ber. 35.54, Gef. 35.81.

VI) 1.4, 1'.4'-Tetraoxy-2.3, 2'.3'-dinaphthylen (Tetrahydro-dinaphthylen-dichinon).

Die Reduktion des Dinaphthylen-dichinons mit den üblichen Mitteln wie Eisessig-Zinkstaub, Zinn-Salzsäure, schweflige Säure geht nur langsam und unvollständig vor sich. Dagegen kommt man mit alkalischer Zinnchlorür-lösung oder mit Hyposulfit und Natronlauge zum Ziel. Allerdings ist die Tetrahydroverbindung im Gegensatz zu ihrem eben beschriebenen Tetracetyl-derivat (V) nicht krystallisiert erhalten worden, da sie sich sehr leicht zum Chinhydron oxydiert und beim Versuch des Umkrystallisierens unter Wasser-

Abspaltung (und Oxydation) zum Anhydro-chinhydron (VII) (s. dort) verändert.

a) Darstellung mit alkalischer Zinnchlorürlösung: Feinste Verteilung und Aufschlammung ist für das Gelingen der Reduktion Voraussetzung. 3 g Dinaphthylen-dichinon, feinst gepulvert, werden in der Reibschale in wenig Wasser angeteigt und 150 ccm alkalische Zinnchlorürlösung (150 ccm 15-proz. NaOH und 12 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eingerührt, dann in einen Kolben gegossen und unter Umschütteln bis zur völligen Lösung erhitzt, was nicht länger als 10—15 Min. dauern soll, da sonst durch Zersetzen mehr roter Körper (X) (s. dort) gebildet wird. Die ockergelbe Lösung wurde durch eine Glasfilternutsche unter Aufblasen von Kohlendioxyd in luftfreie Salzsäure eingefiltriert. Dabei fiel ein amorpher grauweißer bis grünlichgrauer Niederschlag aus, der unter CO_2 abgesaugt und mit SnCl_2 -haltigem Wasser, dann mit Methanol gewaschen und im Vak. getrocknet wurde. Die Ausbeute entsprach der theoretisch erwarteten.

Analyse des Rohprodukts. 4.745 mg Sbst.: 13.260 mg CO_2 , 1.640 mg H_2O , wobei 1.55% Asche (SnO_2) bereits vom Substanzgewicht abgezogen sind.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (316.29). Ber. C 75.94, H 3.82. Gef. C 76.21, H 3.87.

Die Tetraoxyverbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt (Zers.-Pkt. $> 250^\circ$). Der fast farblose Körper läuft an der Luft grünlich an und wird allmählich immer dunkler grün (Chinhydronbildung). Chlorbenzol löst schwer mit hellgrüner Farbe, *o*-Dichlorbenzol mäßig, heißes Trichlorbenzol leichter. Mit Natronlauge bildet er sofort eine grünlichgelbe Küpe, die rasch nach gelbbraun und schließlich unter Fällung nach ziegelrot übergeht. Auch Ammoniak gibt eine Küpe, die allmählich einen gelben Niederschlag abscheidet, ohne daß hier die ziegelrote Farbe wie bei Natronlauge auftritt. Beim längeren Erhitzen der tiefgrünen Lösung in Pyridin oder Nitrobenzol scheiden sich gelbe, sternförmig vereinigte Nadeln von Dinaphthylen-dichinon aus. Konz. Schwefelsäure löst nicht. Essigsäure-anhydrid und einige Tropfen konz. Schwefelsäure geben beim Erwärmen rotviolette Lösung, aus der beim Erkalten rotviolette Nadeln von Diacetyl-anhydro-chinhydron herauskommen.

b) Darstellung mit Hyposulfit und Natronlauge (Verküpfung): 2 g Dichinon werden in einem Achatmörser feinst zerrieben, dann in einer Reibschale mit 3—4 ccm 15-proz. Natronlauge angeteigt. Dazu kommen 150 ccm 15-proz. Natronlauge, in der 12 g Natriumhyposulfit gelöst sind; nach guter Durchmischung wird im Erlenmeyer bis zur Lösung gekocht. Die gelbgrüne Küpe muß nach $\frac{1}{4}$ Stde. gebildet sein (nicht länger erhitzen wegen Bildung von rotem Körper!) und wird durch eine Glasfilternutsche filtriert. Beim Ansäuern fällt ein hell apfelgrüner Niederschlag von Tetrahydroverbindung. Die Hauptmasse der Lösung wurde zur Regeneration von Dichinon nach dem Erkalten mit Bicarbonatlösung abgestumpft und 3—4 Stdn. mit Luft ausgeblasen. Der ausgefallene braungelbe Niederschlag wird zentrifugiert, mehrere Male mit heißem Wasser, dann mit Methanol gewaschen und getrocknet, 1.2 g. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Chinolin als Dinaphthylen-dichinon identifiziert.

Aus der braunen Zentrifugenlauge wurde mit Salzsäure ein carminroter amorpher Niederschlag gefällt und wie oben der braungelbe isoliert. 0.6 g Ausb., ein Gemisch von rotem Körper mit Dinaphthylen-dichinon und -chinhydron. Der rote Körper wurde so zuerst gewonnen und durch seine größere Löslichkeit in Chlorbenzol, woraus er in orangeroten Prismen krystallisiert, isoliert. Allerdings waren die hier erhaltenen Kohlenstoffwerte noch zu niedrig (C: 74.79; 74.94); das reinere Produkt wurde mit Natronlauge allein (ohne Hyposulfit) gewonnen (s. unten).

VII) Anhydro-dinaphthylen-chinhydron (VII).

1) Darstellung und Beschreibung.

a) Aus dem Chinhydron: Das rohe Dinaphthylen-dichinon, besonders, wenn es mit Eisessig-Pyridin dargestellt ist, zeigt immer gelblich-grüne Farbe, und bei seiner Umlösung aus der Hülse mit Nitrobenzol wird anfangs immer ein grüner Körper weggelöst, der beim Erkalten der Lösung in grünen amorphen Kugeln und in blauschwarzen Stäbchen neben den kleinen gelben Krystallen des Dichinons herauskommt. Die Ausbeute ist wechselnd und beträgt durchschnittlich 0.5 g aus 4 g rohem Dichinon. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol und Chlorbenzol erhält man aus den grünen Lösungen lange blauschwarze Nadeln von stahlblauem Metallglanz, aber grüner Pulver- und Lösungsfarbe. Bei 330° in den Kupferblock gebracht, schmolzen sie unter Aufblähen bei etwa 382° ($\pm 3^\circ$ unkorrt.). Die Analyse (I s. unter b) zeigt gegenüber der Formel des Chinhydrons $C_{20}H_{10}O_4$ den Mindergehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser an, so daß die Formel zu verdoppeln ist zu $C_{40}H_{18}O_7$. Die Analysen II u. III stammen von der Darstellung b aus Tetraoxy-dinaphthylen.

4.486, 5.185, 4.361 mg Sbst.: 12.953, 15.044, 12.690 mg CO_2 , 1.303, 1.469, 1.280 mg H_2O .

$C_{40}H_{18}O_7$ (610.54). Ber. C 78.69, H 2.97.
Gef. „ 78.75, 79.13, 79.36, „ 3.25, 3.17, 3.28.

Das Anhydro-dinaphthylen-chinhydron ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, siedendes Chlorbenzol, Anisol, Phenetol lösen mäßig, *o*-Dichlorbenzol und besonders Trichlorbenzol in der Hitze leichter. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle sind in der Durchsicht im Mikroskop grün.

Nitrobenzol oxydiert nicht zum Dichinon wie beim Tetraoxy-dinaphthylen. In kalter konz. Schwefelsäure ist die Verbindung (wie in anderen Säuren) unlöslich, auch Laugen lösen kalt nicht, konz. Natronlauge löst in der Hitze etwas mit gelbbrauner Farbe. Die blauschwarzen Krystalle verwandeln sich beim Verreiben mit konz. Salpetersäure in die gelben Krystalle des Dichinons. Eine Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung war wegen ihrer geringen Löslichkeit, auch in Campher, nicht möglich.

b) Darstellung aus Tetraoxy-dinaphthylen: 3 g Tetraoxy-dinaphthylen wurden fein zerrieben und das hellgrüne Pulver aus einem Glasfildertiegel mit Chlorbenzol heiß extrahiert. Aus der grünen Lösung schieden sich schon in der Hitze dunkelgrüne bis blauschwarze Krystalle aus. Ausb. 80%, bequemste Darstellungsweise! Nach Umkrystallisieren aus den oben genannten Lösungsmitteln rein (Analysen II u. III oben).

2) Diacetylderivat des Anhydro-dinaphthylen-chinhydrons.

Wenn wirklich die dimolekulare Anhydroformel eines Chinhydrons vorlag, mußten 2 Hydroxylgruppen statt deren 4 acetylierbar sein, was sich bestätigte. 2 g blauschwarzes Anhydro-chinhydron wurden mit 120 ccm trockenem Pyridin und 40 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. zum Sieden erhitzt, wonach vollkommene Acetylierung erzielt war. Aus der roten Lösung krystallisierten lange rotviolette Nadeln (2.1 g) des Diacetylproduktes aus, die mit Eisessig und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet wurden.

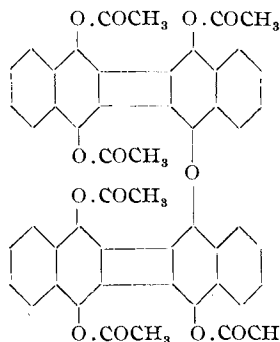
Schmp. 285° (Aufschäumen, unkorrt.), wenn man bei 280° in den Kupferblock eingeht. Die Verbindung ist in den niedrigsiedenden Mitteln unlöslich, schwer löslich in Eisessig, Benzol, mäßig in Toluol, Chlorbenzol, leicht in heißem Trichlorbenzol, Pyridin, Nitrobenzol. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure schlägt die Farbe des Niederschlags nach Grün um, beim Übergießen mit konz. Salpetersäure erfolgt Umwandlung in gelbe Krystalle. Die Acetylbestimmung nach Kuhn-Roth mit 50-proz. Schwefelsäure zeigt 2 Acetylgruppen an.

4.598 mg Sbst. : 12.821 mg CO₂, 1.401 mg H₂O. — 24.65 mg Sbst. : 2.05 ccm *n*₃₀-NaOH.
 C₄₀H₁₆O₇(CH₃CO)₂ (694.61). Ber. C 76.08, H 3.19, 2CH₃CO 12.40.
 Gef. „ 76.05, „ 3.41, „ 12.60.

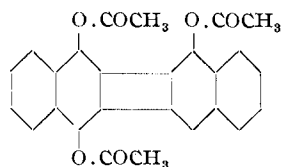
3) Hexa-acetyl-derivat des Tetrahydro-anhydro-dinaphthylenchinhydrons (Anhydro-tetraoxy-dinaphthylens) (XIII).

Die Hydrochinonäther-Brücke, die sich bei der Acetylierung als beständig erwies, hält auch bei der reduzierenden Acetylierung stand. Durch die Reduktion der beiden Chinonkerne entstehen da vier weitere acetylierbare Hydroxylgruppen.

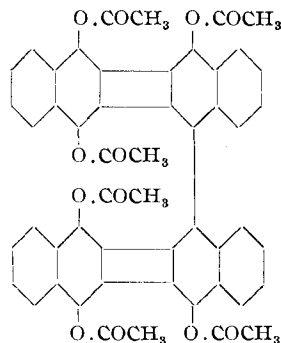
1 g reines Anhydro-chinhydron wurde in einer Mischung aus 75 ccm trockenem Pyridin, 60 ccm Essigsäure-anhydrid und etwas Eisessig unter allmählichem Eintragen von 8—10 g Zinkstaub $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stdn.



XIII. C₆₂H₃₄O₁₃. Hexacetyl-derivat des Anhydro-tetraoxy-dinaphthylens



XIV. C₂₀H₁₈O₆
Triacetoxy-dinaphthylen



XV. C₆₂H₃₄O₁₂

erhitzt. Die heiß filtrierte orangegelbe Lösung wurde abgekühlt, mit Eisessig verdünnt und in Eiswasser eingerührt. Die gelbe Fällung wurde abfiltriert, mit Wasser völlig neutral gewaschen und wog nach dem Trocknen 1.1 g. Durch 2—3-maliges Umkrystallisieren aus der Hülse mit heißem

Chlorbenzol schwach grünstichig-gelbe Prismen, deren verdünnte Lösung schwach violett fluoresciert. Konzentrierte Lösungen sind gelb. Zersetzung $> 300^{\circ}$ unter Schwärzung.

Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Alkohol, schwer löslich in Eisessig, Benzol, etwas leichter in Xylol, Chlorbenzol mit violetter Fluoreszenz. Beim Erhitzen mit 50-proz. Schwefelsäure (Acetylbestimmung) tritt Grünfärbung auf, wobei das Anhydro-chinhydrin zurückgebildet wird.

4.809, 4.270, 4.790 mg Sbst.: 12.950, 11.349, 12.804 mg CO_2 , 1.695, 1.570, 1.710 mg H_2O . — 23.60 mg Sbst.: 4.61 ccm $n_{D_{30}}^2$ -NaOH.

$\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{O}_7$ (CH_3CO) ₆ (866.79). Ber. C 72.05,	H 3.95,	6 CH_3CO 29.80.
Gef. „ 73.44, 72.48, 73.11, „	3.94, 4.11, 4.08, „	29.99.
$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (426.40). Ber. C 73.23,	„ 4.25.	
$\text{C}_{52}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$ (850.79). Ber. „ 73.40,	„ 4.03.	

Nach den Analysen kommt für die Verbindung auch die Formel eines Triacetoxy-dinaphthylens $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_6$ in Frage, ferner die Verkettung der beiden Dinaphthylenmoleküle durch eine Dinaphthylbindung nach Formel XV. In beiden Fällen wäre der Brückensauerstoff herausreduziert worden. Die dafür berechneten Werte sind oben unter den gefundenen angegeben⁸⁾. Bei Annahme dieser Formeln ist die Rückbildung des Anhydro-chinhydrins (s. o.) mit Schwefelsäure nur sehr gezwungen zu erklären.

VIII) Einwirkung von Alkali auf Dinaphthylen-dichinon.

Bereits bei der alkalischen Reduktion des Dichinons zum Tetraoxy-dinaphthylen (s. dort) wurde verzeichnet, daß beim Ausblasen mit Luft nebenher immer noch ein roter Körper (X) entsteht, der etwa die Hälfte des regenerierten Dichinons ausmacht. Man stellt diese Verbindung am besten durch Kochen mit Alkali allein dar. 2 g Dinaphthylen-dichinon werden in der Reibschale fein verrieben, mit 80 ccm 15-proz. Kalilauge übergossen und in einem Jenaer Rundkolben mit oder ohne Durchsaugen von Luft etwa 10—12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis das mikroskopische Bild nicht mehr die typischen blaßgelben Dichinonkrystalle, sondern goldgelbe Prismen zeigt. Diese sind ein Gemisch schwerlöslicher Kalisalze. Man läßt die gelbbraune Suspension über Nacht stehen, verdünnt mit wenig destilliertem Wasser und fällt mit konz. Salzsäure. Man läßt 1 Stde. stehen, kocht schließlich auf, filtriert und trocknet den carminroten Niederschlag (2.1 g).

Der Umschlag nach rot erfolgt nur mit Mineralsäure; mit 30-proz. Essigsäure oder Kohlensäure erhält man eine schmutzig gelbe Fällung, die mit Mineralsäure auch wieder rot wird.

Der rote Körper ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_4$) wird durch Aufnehmen in heißem Eisessig und folgendes Konzentrieren im Vak. in verfilzten roten Nadeln (Analyse II) vom Schmp. 296° ($\pm 2^{\circ}$) (Kupferblock auf 270° vorgewärmt) erhalten. Auch aus konz. Ameisensäure krystallisiert die Verbindung in roten Prismen mit schräger Auslöschung; beste Reinigung (Analyse I). Der rote Körper ist in Petroläther, Ligroin, Äther fast unlöslich, in Alkohol sehr schwer

⁸⁾ Die zu hohen Kohlenstoffzahlen sind möglicherweise durch teilweise Abspaltung von Essigsäureanhydrid unter Bildung einer zweiten Sauerstoffbrücke zu erklären.

mit gelber Farbe, die durch Mineralsäure rot wird. Leichter lösen mit roter Farbe Benzol, Dioxan, Anisol, Chlorbenzol, sehr leicht Nitrobenzol und die mehrfach chlorierten Benzole. Konz. Ammoniak, Pyridin, Chinolin lösen gelb bis orangegelb, Säurezusatz färbt rot. Die rote Lösung in Chlorbenzol liefert schon beim Durchschütteln mit Soda oder Bicarbonatlösung eine gelbe Suspension. Der mit Salzsäure gefällte rote Körper gibt keine Beilstein-Reaktion auf Chlor. In verdünnter wie konzentrierter Lauge ist der rote Körper unlöslich, wird aber bei längerem Kochen mit 15-proz. Lauge oder beim kurzen Erwärmen mit alkohol. Kali wieder in das goldgelbe Salz verwandelt. Die wechselweisen Übergänge rot $\xrightleftharpoons[\text{Mineralsäure}]{\text{Alkali}}$ gelb sprechen für Umlagerung oder Aufspaltung und wieder Rückbildung eines sauerstoffhaltigen Ringsystems. Die gelbrote Eisessiglösung wird durch Zinkstaub entfärbt und bei Luftzutritt allmählich wieder rot, was noch für das Vorhandensein eines Naphthochinon-Systems spricht. Die Acetylierung der Verbindung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid ist nicht gelungen.

4.490, 4.917 mg Sbst.: 12.565, 13.678 mg CO₂, 1.208, 1.450 mg H₂O.

C₂₀H₁₀O₄ (314.28). Ber. C 76.43, H 3.21.

Gef. „ 76.33, 75.87, „ 3.01, 3.30.

Dihydro-triacetat des Körpers C₂₀H₁₀O₄: Zur reduzierenden Acetylierung des roten Körpers wurden 0.4 g mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid, je 10 ccm Pyridin und Eisessig und 3 g Zinkstaub zur Entfärbung gekocht. Es wurden 2 Wasserstoffatome aufgenommen zu acetylierbaren Hydroxylen, und auch ein früher nicht acetylierbares Hydroxyl nahm jetzt die Acetylgruppe auf. Das Leuko-Triacetat kristallisiert aus Benzol in kleinen farblosen Prismen vom Zers.-Pkt. 293° (unkorr.) nach Dunkelfärbung. Die Substanz ist in Pyridinlösung beständig gegen Permanganat, was für das Intaktsein der Benzolkerne spricht. Bei der Alkalisplaltung hätten ja auch tiefere greifende Änderungen vor sich gehen können.

4.720 mg Sbst.: 12.211 mg CO₂, 1.733 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₇ (442.40). Ber. C 70.58, H 4.10. Gef. C 70.56, H 4.11.

Ein Nebenprodukt der Alkalisplaltung wurde in den Eisessig-Mutterlaugen beim Umkristallisieren des roten Körpers gefunden. Auch aus dem nicht umkristallisierten roten amorphen Rohprodukt kann es durch Umkristallisieren mit konz. Salpetersäure gewonnen werden. Der orangegelbe Körper, mehrmals aus Alkohol (+ Tierkohle) umkristallisiert, bildet einheitliche gelbe Krystalle vom Schmp. 272—275° (unkorr.) und ist in Alkali mit kirschroter Farbe löslich. Diese Beschreibung wie die Analysen stimmten auf das bereits bekannte 3.3'-Dioxy-2.2'-dinaphthyl-1.4, 1'.4'-dichinon (XII).

4.235, 4.230 mg Sbst.: 10.895, 10.820 mg CO₂, 1.173, 1.184 mg H₂O.

C₂₀H₁₀O₆. Ber. C 69.37, H 2.91.

Gef. „ 70.16, 69.76, „ 3.10, 3.13.