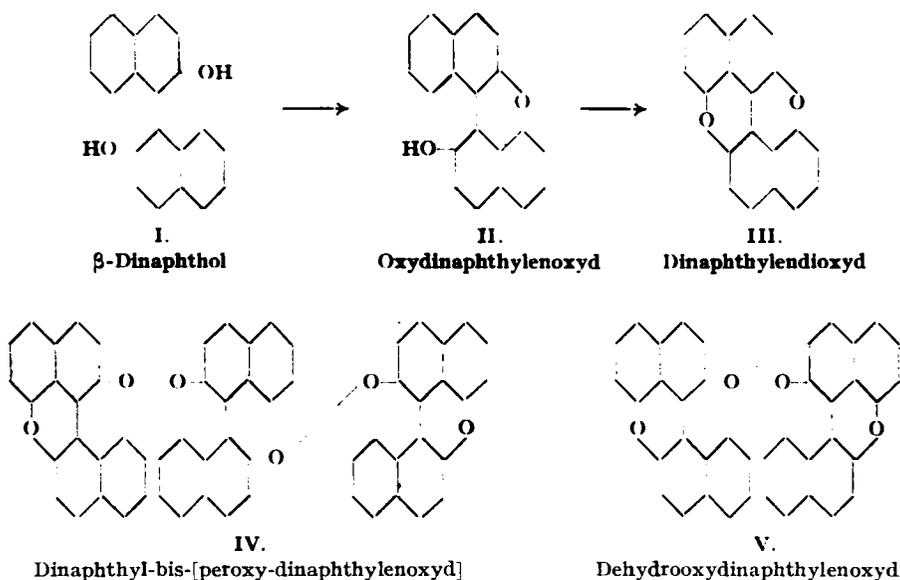


59. Alfred Rieche und Walter Rudolph: Über Dinaphthone.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik, Wolfen.]
(Eingegangen am 22. Februar 1940.)

Die energische Oxydation des β -Dinaphthols (I) führt bekanntlich zum Dinaphthylendioxyd (III)¹⁾. Wenn β -Dinaphthol vorsichtig dehydriert wird, so erhält man je nach den Bedingungen Oxydinaphthylendioxyd (II)²⁾ oder — wie eine Untersuchung von Pummerer und Rieche³⁾ ergab — ein aromatisches Peroxyd, das Dinaphthyl-bis-[peroxydinaphthylendioxyd] (IV). Oxydinaphthylendioxyd kann ebenfalls zu einem Peroxyd dehydriert werden, dem Dehydrooxydinaphthylendioxyd²⁾, dem wenigstens in nicht gelöstem, krystallinem Zustand Peroxydstruktur (V) zuzuschreiben ist³⁾.



Die Konstitution der Dehydroverbindungen IV und V als Arylperoxyde ist eindeutig sichergestellt. So liefert z. B. Dinaphthyl-bis-[peroxydinaphthylendioxyd] (IV) bei der Reduktion die entsprechenden Mengen Oxydinaphthylendioxyd (II) und β -Dinaphthol (I), Dehydrooxydinaphthylendioxyd (V) ergibt, wie zu erwarten, Oxydinaphthylendioxyd.

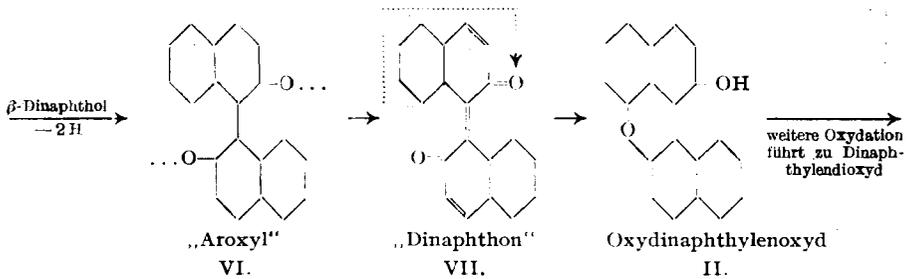
Die oben geschilderten Oxydationsvorgänge sind am besten zu erklären, wenn die Bildung des β,β' -Dinaphthons (VII) als erstes Oxydationsprodukt des β -Dinaphthols angenommen wird. Bünzly und Decker¹⁾ versuchten schon im Jahre 1905 das Dinaphthon durch Oxydation von β -Dinaphthol zu erhalten. Hierbei bekamen sie jedoch Dinaphthylendioxyd

¹⁾ Bünzly u. Decker, B. **38**, 3270 [1905]; Pummerer, Prell u. Rieche, B. **59**, 2159 [1926].

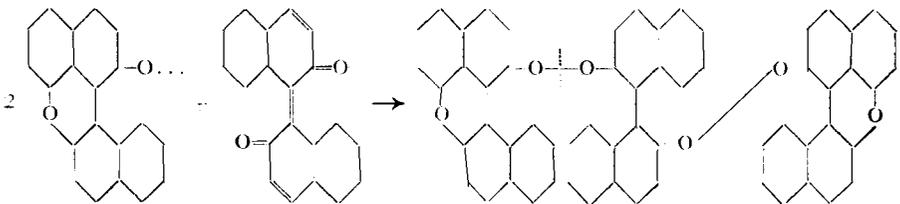
²⁾ Pummerer u. Frankfurter, B. **47**, 1472 [1914]; B. **52**, 14, 16 [1919].

³⁾ B. **59**, 2161 [1926].

neben mehreren Oxydationsprodukten. Die von Pummerer und seinen Mitarbeitern unternommenen Versuche, das „Dinaphthon“ bei vorsichtiger Oxydation irgendwie zu fassen, schlugen ebenfalls fehl. Falls es wirklich vorübergehend entsteht, muß dieses *o*-Chinon also eine recht labile Verbindung sein, die sich rasch zu den bereits erwähnten Oxydationsprodukten II—V umlagert. Die Bildung des Oxydinaphthylenoxyds aus Dinaphthon würde also die Folge einer intramolekularen Stabilisierung unter Wanderung eines Kernwasserstoffatoms sein.



Einen gewissen Beweis für das vorübergehende Auftreten des Dinaphthons bot bereits die Entstehung des Dinaphthyl-bis-[peroxy-dinaphthylenoxyds] (IV), die wohl so erfolgt, daß sich zunächst aus β -Dinaphthol über ein Aroxy-Radikal (VI), das sich zuerst zu Dinaphthon umlagern könnte, Oxydinaphthylenoxyd bildet, das dehydriert wird zum Aroxy-Radikal, welches sich nun seinerseits an das dauernd in Nachbildung begriffene Dinaphthon bzw. das Radikal VI addiert.

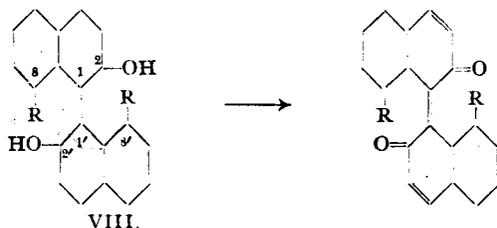


Über die Konstitution des hypothetischen Dinaphthons war ferner noch auszusagen, daß es fast nur in *trans*-Form vorliegen mußte oder zumindest bei Vorliegen der *cis*-Form die freie Drehbarkeit der Dinaphthylbindung dadurch erhalten geblieben ist, daß zwei Formen, die Ketonform VII mit der Aroxyform VI, im Gleichgewicht stehen. Nur so können die sich von der *trans*-Form ableitenden Oxydationsprodukte in so guten Ausbeuten entstehen, wie sie erhalten wurden⁴⁾.

Während es also beim β -Dinaphthol selbst nicht möglich war, das Dinaphthon zu fassen, ist es uns nun neuerdings gelungen, aus bestimmten Substitutionsprodukten des β -Dinaphthols die Dinaphthone her-

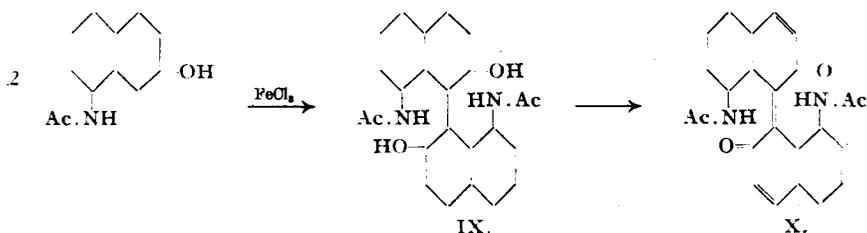
⁴⁾ β -Dinaphthol kann auch leicht in der *cis*-Form reagieren, wie aus der leichten Bildung von Dinaphthylenoxyd unter Wasserabspaltung und der neuerdings beobachteten glatten Bildung von 1.1'-Dinaphtho-2.2'-carbazol aus β -Dinaphthol mit Ammoniak nach Deutsch. Reichs-Pat. 624563 v. 10. 3. 34 der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Erfinder A. Rieche u. R. Seifert, hervorgeht.

zustellen. Wenn man β -Dinaphtholderivate dehydriert, deren 8.8'-Stellungen durch Substituenten besetzt sind, die also die allgemeine Formel VIII haben, werden Dinaphthone als definierte, recht beständige Verbindungen von chinoidem Charakter erhalten:

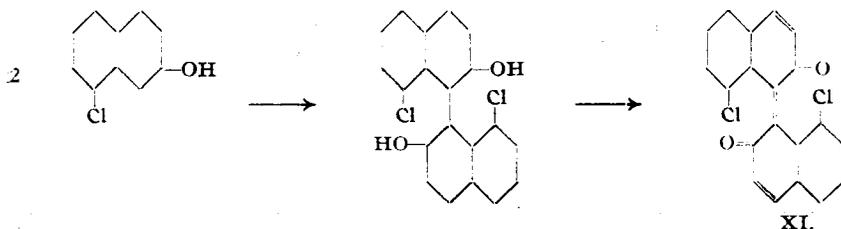


Das Verhalten der 8.8'-substituierten Dinaphthole wird nach dem oben über die intramolekulare Stabilisierung von Dinaphthon zu Oxydinaphthylenoxyd Gesagten verständlich (s. Formel VII). Die Umlagerung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und die Ausbildung einer Oxygruppe aus einem Chinonsauerstoff und ferner der Ringschluß zum Dinaphthylenoxydring kann nicht stattfinden, wenn das Wasserstoffatom durch einen festhaltenden Substituenten ersetzt ist. Es bleibt dann die Chinonstufe bestehen, so daß es auf diese Weise erstmalig gelungen ist, die bisher noch unbekanntenen β,β' -Dinaphthone zu fassen.

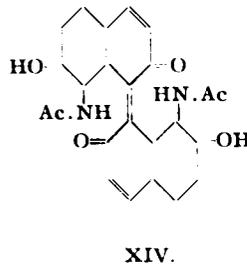
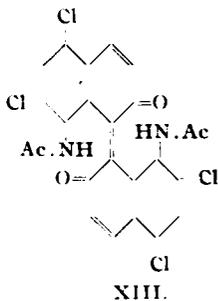
Wenn man 8-Amino-naphthol-(2), bei dem die Aminogruppe, z. B. durch Acylierung, geschützt ist, der vorsichtigen Oxydation unterwirft, so werden 8.8'-acylamino-substituierte 2.2'-Dinaphthone erhalten. 8-Acetaminonaphthol-(2) liefert bei der Oxydation in wäßrig-salzsaurer Suspension bei 70° mit Eisenchlorid in einer Ausbeute von 60% 8.8'-Bis-acetaminodinaphthon-(2.2') (X), wobei die Oxydation zweifellos über die Dinaphtholstufe (IX) verläuft:



Aus 8-Chlor-naphthol-(2) wird in analoger Weise 8.8'-Dichlordinaphthon-(2.2') (XI) erhalten:



Aus 2-Oxy-5.7-dichlor-8-acetamino-naphthalin erhält man das Dinaphthon XIII und aus 2.7-Dioxy-8-acetamino-naphthalin das Dinaphthon XIV:



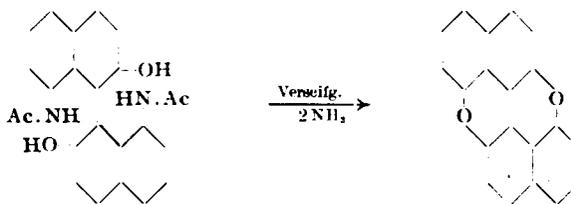
Die Dinaphthone sind recht beständige Körper, die sich aus Nitrobenzol unzersetzt umkrystallisieren lassen.

Daß tatsächlich Dinaphthone vorliegen, wird durch folgende Reaktionen eindeutig bewiesen:

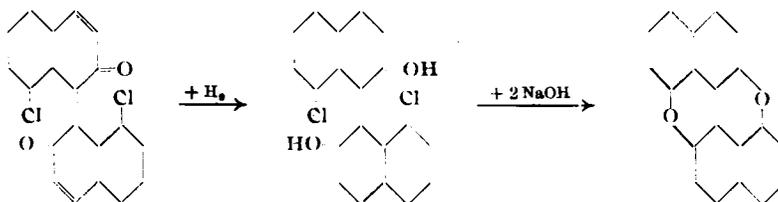
Mit Phenylhydrazin werden Phenylhydrazone erhalten.

Durch Reduktion gehen die Dinaphthone in die entsprechenden Dinaphthole über, die wiederum zu den Dinaphthonen oxydiert werden können.

Dinaphthole mit Acylaminogruppen in der 8-Stellung liefern beim Verseifen mit konz. Salzsäure unter Druck unter Ammoniak-Abspaltung die entsprechenden Dinaphthylendioxyde:



Einen weiteren wichtigen Konstitutionsbeweis bildet der Verlauf der alkal. Reduktion des 8.8'-Dichlor-dinaphthons zu Dinaphthylendioxyd:



Dinaphthone mit freien OH-Gruppen (z. B. XIV) lösen sich in Alkali, desgl. auch die Acylamino-Derivate in verd. Lauge, nicht dagegen, wie

zu erwarten, das 8.8'-dichlor-substituierte Dinaphthon. Bei den Acylaminodinaphthonen ist wahrscheinlich das Imidwasserstoffatom für die Alkalilöslichkeit verantwortlich. Hier wird auch bei der mit Dimethylsulfat durchführbaren Methylierung die Methylgruppe eintreten.

Chinhydronartige Verbindungen aus den Dinaphthonen und ihren dazugehörigen Dinaphtholen konnten bisher nicht erhalten werden. Auch konnten Additionsreaktionen, etwa die Anlagerung von Essigsäureanhydrid, die bekanntlich beim Benzochinon glatt zum Triacetoxybenzol führt, nicht beobachtet werden.

Besonders bemerkenswert ist die Beobachtung, daß Dinaphthone mit 8-ständiger Aminogruppe leicht in das noch nicht bekannte Ringsystem Dehydrodinaphthylendiimin übergeführt werden können. Hierüber wird in der folgenden Abhandlung berichtet.

Beschreibung der Versuche.

8.8'-Bis-acetamino-1.1'-dinaphthol-(2.2').

402 g 8-Acetamino-naphthol-(2) werden fein verrieben und in 10 l Wasser suspendiert. Dann setzt man die Auflösung von 648 g subl. Eisenchlorid in 2800 ccm Wasser und 400 ccm 2-n. Salzsäure zu. Nach 12-stdg. Rühren im offenen Kolben bei 70° saugt man ab, trocknet den Filterkuchen und kocht ihn mit Eisessig aus. Man erhält 251 g nahezu reines Diacetaminodinaphthon entsprechend 63% Ausbeute. Aus diesem gelblichgrünen Produkt erhält man das Dinaphthon ganz rein, indem man es in dem 10-fachen Gewicht 2-n. Natronlauge löst, die Lösung auf das 25-fache verdünnt, mit einem kleinen Überschuß an Salzsäure wieder ansäuert und rasch filtriert. Aus dem klaren, gelben Filtrat scheidet sich das Dinaphthon in schönen, klaren, gelben Krystallen aus, die einen Schmp. von 332° zeigen. Sie lösen sich in verd. Alkali mit orangeroter Farbe. Man kann das Diacetaminodinaphthon auch in folgender Weise erhalten: 20 g 8-Acetamino-naphthol-(2) löst man heiß in 100 ccm Nitrobenzol und gibt zu dieser Lösung 16 g Kupferoxyd in Pulverform. Nach 1-stdg. gelindem Sieden hat sich eine braune Lösung mit einem grünlichbraunem Niederschlag gebildet. Dieser wird noch heiß abgesaugt und mit Benzol und dann mit Äther ausgewaschen. Der so erhaltene braune Rückstand ist durchsetzt mit braungelben Krystallen. Durch wiederholtes Ausziehen mit verd. Natronlauge, schwaches Ansäuern dieses Auszuges mit Salzsäure und rasches Filtrieren gewinnt man 12 g (= 60%) des reinen Dinaphthons, das sich aus diesem Filtrat krystallin abscheidet.



Phenylhydrazon: 0.1 g Dinaphthon werden in etwa 1 g Phenylhydrazin bei 80° gelöst. Nach 5 Min. gibt man etwas Methylalkohol zu. Bald scheiden sich gelbe Krystalle vom Schmp. 314° ab.

8.8'-Bis-acetamino-1.1'-dinaphthol-(2.2').

10 g 8.8'-Bis-acetamino-dinaphthon werden in 150 ccm 2-n. Natronlauge gelöst und mit etwas Zinkstaub auf dem Wasserbad erwärmt, bis die orange Farbe der Lösung verschwunden ist. Nach dem Filtrieren versetzt man die farblose Lösung mit 170 ccm 2-n. Salzsäure. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus. Ausb. 90%. Schmp. 289°—290°. Das gleiche

Produkt erhält man auch bei der Reduktion des Dinaphthons mit Zinkstaub in 20-proz. Essigsäure.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$ (400). Ber. C 72.00, H 5.00. Gef. C 71.87, H 5.08.

Durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali geht das Bisacetaminodinaphthol in eine alkaliunlösliche Verbindung über, die am besten dadurch rein erhalten wird, daß man das Methylierungsprodukt in kalter konz. Salzsäure löst und mit Wasser versetzt, solange die Lösung noch klar bleibt. Es scheiden sich nach einiger Zeit farblose Krystalle aus, die bei 244° — 245° schmelzen. Sie stellen wahrscheinlich den Dimethyläther des 8.8'-Bis-[acetylmethylamino]-1.1'-dinaphthols dar.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast in Borneol:

$E_{\text{Sbst.}}$	= 20.0 mg	Schmp. Misch.	198° .
E_{Borneol}	= 236.6 mg	Schmp. Borneol	204.5° .
		Schmp. Diff.	6.5° .
		Mol.-Depr. Borneol	35.6° .

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. Mol.-Gew. 456. Gef. Mol.-Gew. 461.

8.8'-Bis-acetamino-1.1'-dinaphthon-(2.2') aus dem zugehörigen Dinaphthol.

0.4 g 8.8'-Bis-acetamino-1.1'-dinaphthol-(2.2') (1 Mol.) werden unter Zusatz von 1 ccm 2-n. Natronlauge (2 Mol.) in 10 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man die kalte Lösung von 0.66 g Kaliumferricyanid (2 Mol.) in 10 ccm Wasser. Es tritt sofort eine gelbe krystalline Fällung auf. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. gibt man noch 2 Tropfen 2-n. Salzsäure hinzu und filtriert den gelben Niederschlag ab. Nach dem Umfällen aus Natronlauge mit Salzsäure zeigt die so erhaltene Verbindung den Schmelzpunkt 332° ; sie entspricht auch in ihrem sonstigen Verhalten dem Diacetaminodinaphthon.

Dinaphthylendioxyd aus 8.8'-Bis-acetamino-1.1'-dinaphthol-(2.2').

1 g Diacetamino-dinaphthol vom Schmp. 288° wird in 15 ccm konz. Salzsäure gelöst und 18 Stdn. im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach dieser Behandlung ist die Salzsäure rot gefärbt, und es hat eine reichliche Ausscheidung eines grünlichen Körpers stattgefunden. Nach der Sublimation im Hilgendorfschen Apparat erweist er sich als frei von Stickstoff. Das Sublimat krystallisiert aus Chlorbenzol in gelben Nadeln, löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und erweist sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem bei 242° schmelzenden Dinaphthylendioxyd.

8.8'-Dichlor-1.1'-dinaphthon-(2.2').

10 g 8-Chlor-naphthol-(2) (Schmp. 101°) (1 Mol.) werden mit 4.5 g NaOH (2 Mol.) in 300 ccm Wasser gelöst und dann in der Kälte mit der Auflösung von 36.8 g Kaliumferricyanid (2 Mol.) in 150 ccm Wasser versetzt. Es fällt sofort ein grüngelber Niederschlag aus. Nach Auswaschen und Trocknen erhält man davon 10 g. Nach dem Schmelzpunkt (168° — 193°) handelt es sich um ein noch stark unreinigtes Produkt, das chlorhaltig ist und sich in Nitrobenzol, Anilin, Chloroform, Methylenchlorid und in Dioxan leicht, in Benzol, Chlorbenzol und Tetrachlorkohlenstoff nur schwer löst. In konz. Schwefelsäure löst sich dieses Dehydrierungsprodukt mit schmutzigbrauner

Farbe, die auch beim Erwärmen nicht wesentlich verändert wird. An Alkali gibt das Rohprodukt nichts ab. Einer weiteren Reinigung widersteht es hartnäckig.

Dinaphthylendioxyd aus rohem 8.8'-Dichlor-1.1'-dinaphthon-(2.2').

2.5 g rohes Dinaphthon werden in 50 ccm 2-n. Natronlauge suspendiert und mit etwa 3 g Natriumhydrosulfit versetzt. Beim Erwärmen auf etwa 70° bildet sich im Laufe 1/2 Stde. ein hellgelbes Pulver. Am Schluß gibt man noch etwas Natronlauge nach, um ein Zusammenklumpen durch u. U. aus-
geschiedenen Schwefel zu verhindern. Nach dem Auswaschen und Trocknen erhält man 0.8 g des Reduktionsproduktes, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Chlorbenzol sich durch Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (242°) als identisch mit Dinaphthylendioxyd erweist.

8.8'-Bis-acetamino-5.7, 5'.7'-tetrachlor-1.1'-dinaphthon-(2.2').

Durch Kochen einer Mischung von 8-Acetamino-naphthol-(2) mit 1.1 Mol. Essigsäureanhydrid, etwas Natriumacetat (geschmolzen) und Eisessig (150% bez. auf das Gewicht des Acetaminonaphthols) am Rückflußkühler (1/2 Stde.) und übliches Aufarbeiten wird die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 184° schmelzende normale Diacetylverbindung des Aminonaphthols in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.

1 g verbr. zur Verseifung durch Kochen 1.9 ccm 2-n.NaOH.
Ber. für $C_{10}H_8(OCOCH_3)_2.NH(COCH_3)$ (243) 2.06

Die am N-Atom fixierte Acetylgruppe wird bei dieser Behandlung nicht abgespalten.

Es sei bemerkt, daß bei Anwendung eines größeren Überschusses von Essigsäureanhydrid nebenbei noch eine weitere Acetylgruppe in die acetylierte Aminogruppe eintritt. Diese Triacetylverbindung schmilzt, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 98°—99°.

1 g verbr. zur Verseifung durch Kochen 3.3 ccm 2-n.NaOH.
Ber. für $C_{10}H_8(OCOCH_3)_3.N(COCH_3)$ (285) 3.5

243 g O,N-Di-acetyl-aminonaphthol-(2) (1 Mol) werden in 400 ccm Benzol suspendiert und mit 338 g Sulfurylchlorid (2.5 Mol) versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion vervollständigt man durch Erwärmen bis zum ruhigen Sieden. Aus der zunächst klar gewordenen Lösung scheidet sich bald ein Krystallpulver aus, das noch warm abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen wird. Man erhält so 210 g (= 67%) 5.7-Dichlor-2-acetoxy-8-acetaminonaphthalin, das schon nahezu rein ist und in diesem Zustand bei 208°—210° schmilzt. Für die weiteren Umsetzungen ist das Produkt ohne weitere Reinigung brauchbar. Ganz rein erhält man diese Verbindung mit dem Schmp. 212° in Form klarer farbloser Krystalle durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

Durch Verseifung mit Natronlauge erhält man aus dieser Diacetylverbindung das 5.7-Dichlor-8-acetamino-naphthol-(2), das aus einem Gemisch von Methylalkohol und Wasser mit dem Schmp. 263° krystallisiert.

$C_{12}H_8O_2NCl_2$ (270). Ber. Cl 26.3. Gef. Cl 26.1.

173 g 5.7-Dichlor-8-acetamino-naphthol-(2) (Schmp. 263⁰) bzw. 200 g 5.7-Dichlor-2-acetoxy-8-acetamino-naphthalin (Schmp. 208⁰—210⁰) werden in 4 l Wasser eingetragen, das 51.3 g bzw. 77 g NaOH enthält. Auf dem Dampfbad wird nun bis auf etwa 90⁰ erwärmt und die klare Lösung mit der Auflösung von 422 g Kaliumferricyanid in 6 l Wasser versetzt. Man beläßt auf dem Dampfbad bis die sofort entstehende gelbe Färbung vollständig und krystallin geworden ist. Die noch schwach alkal. Reaktionsmischung wird abgesaugt; nach dem Auswaschen des Filterkuchens mit Wasser bis zur neutralen Reaktion und nach dem Trocknen im Vak. erhält man 165 g (96% Ausb.) 8.8'-Bis-acetamino-5.7, 5'.7'-tetrachlor-1.1'-dinaphthon-(2.2'). (Das Molverhältnis zwischen Dichloracetaminoverbindung, Natronlauge und Kaliumferricyanid beträgt 1:2:2 bzw. 1:3:2.)

Das Dinaphthon krystallisiert aus Nitrobenzol in schönen gelben Krystallen mit dem Schmp. 304⁰ (unter Zers.).

$C_{24}H_{14}O_4N_2Cl_4$ (536). Ber. Cl 26.4, N 5.22. Gef. Cl 26.3, N 5.0.

8.8'-Bis-acetamino-7.7'-dioxy-1.1'-dinaphthon-(2.2)'.

Aus dem nach Dimroth und Kerkovius⁵⁾ dargestellten, bei 135⁰ schmelzenden 2.7-Bis-acetoxy-8-diacetylamino-naphthalin wurde das bei 225⁰ schmelzende 2.7-Dioxy-8-acetamino-naphthalin durch Verseifen mit Natronlauge gewonnen. Daß bei dieser Verseifung tatsächlich 3 Acetylgruppen abgespalten werden, geht aus der titrimetrischen Verfolgung des Prozesses hervor.

5 g Sbst. verbr. 44.1 ccm n_{11} -NaOH.

Für die Verseifung von 2 Acetylgruppen in der Verbindung $C_{10}H_8N(COCH_3)_2$ ($(OCOCH_3)_2 = 343$ berechnet sich bei einer Einwaage von 5 g ein Verbrauch von 29.2 ccm n_{11} -NaOH.

Für die Verseifung von 3 Acetylgruppen in der gleichen Verbindung errechnet sich für die gleiche Einwaage ein Verbrauch von 43.8 ccm.

3.8 g 2.7-Dioxy-8-acetamino-naphthalin wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und dann mit 5 ccm 2-n. Salzsäure und mit der Auflösung von 4.75 g Eisenchlorid (sublim.) in 20 ccm Wasser versetzt. Nach 3-stdg. Rühren bei 70⁰ wurde filtriert und der Filterrückstand in verd. Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung wurde etwas mehr als die zur Neutralisation erforderliche Menge Salzsäure gegeben. Aus der dann sofort filtrierten Lösung scheiden sich gelbe Nadelbüschel ab, die nach dem Trocknen bei 310⁰ schmelzen. Das Dinaphthon läßt sich unzersetzt sublimieren. Es löst sich mit dunkelroter Farbe in Alkali. Diese Lösung wird durch Zinkstaub oder durch Natriumhydrosulfit entfärbt. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist blaurot. Die Ausbeute ist gering.

⁵⁾ A. 399, 42 [1913]; bzw. Nietzki u. Knapp, B. 30, 1123 [1897].