

200. Hans-Joachim Teuber und Norbert Götz: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, V. Mitteil.*): Über die Bildung von Naphthochinonen

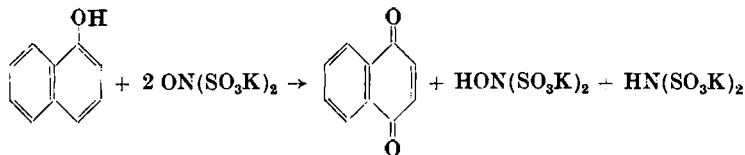
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 3. Juli 1954)

Naphthole setzen sich wie Phenole mit Kalium-nitrosodisulfonat zu Chinonen um. Aus Naphthol-(1) entsteht Naphthochinon-(1.4), aus Naphthol-(2) entsprechend Naphthochinon-(1.2). Dioxynaphthaline bilden Oxynaphthochinone. Sowohl 1.5- als auch 1.8-Dioxynaphthalin gehen in Juglon über. 1.5-Dioxy-naphthalin liefert außerdem das isomere 5-Oxy-naphthochinon-(1.2); ausnahmsweise werden hier *p*- und *o*-Chinon nebeneinander gebildet. 2.6-Dioxy-naphthalin wird nicht zu *amphi*-Naphthochinon dehydriert, sondern zu 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) oxydiert. 2-Oxy-anthracen verhält sich wie Naphthol-(2); 8-Oxy-chinolin geht in Chinolinchinon über.

Der Beweis für die *o*-Chinon-Struktur wird jeweils durch die Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin zum entsprechenden Phenazin und in geeigneten Fällen durch das Absorptionsspektrum erbracht.

Mit Hilfe des bereits beschriebenen Verfahrens¹⁾ gelingt es, Naphthole in Naphthochinone umzuwandeln, was am Beispiel des Equilenins²⁾ gezeigt wurde. Die unter Verbrauch von 2 Moll. Kalium-nitrosodisulfonat stattfindende Reaktion $-2\text{H} + \text{O}$ gehorcht der Gleichung



Sie vollzieht sich ausschließlich an der die Oxygruppe tragenden Hälfte des Naphthalinmoleküls; der angegliederte Benzolring beeinflusst zwar die Reaktion, nimmt selbst jedoch nicht an ihr teil.

Naphthol-(1) geht in Naphthochinon-(1.4) über, Naphthol-(2) analog in Naphthochinon-(1.2). Die Ausbeuten betragen mehr als 90% d. Theorie. Beide Chinone lassen sich auch aus den entsprechenden Hydrochinonen mit Hilfe des Fremyschen Radikals darstellen, welches in diesem Fall nur dehydrierend wirkt. Alle übrigen Dioxynaphthaline (einschließlich des 2.6-Dioxy-naphthalins, aus dem kein *amphi*-Naphthochinon entsteht) reagieren unter Aufnahme eines dritten Sauerstoffatoms und Bildung von Oxynaphthochinonen. Die beiden Hydroxyle des als Ausgangsmaterial verwendeten Dioxy-naphthalins können dabei ein und demselben Sechsring angehören wie im 1.3-Dioxy-naphthalin (Bildung von Naphthalinsäure) oder verschiedenen Molekülhälften wie beim 1.5-, 1.6-, 1.7-, 1.8- sowie 2.6- und 2.7-Dioxy-naphthalin. Über die mit diesen Verbindungen erzielten Ergebnisse unterrichtet die Tafel I.

*) Diplomarbeit N. Götz, Heidelberg 1953. Als IV. Mitteil. soll gelten: Sir Robert Robinson u. H.-J. Teuber, Calycanthine and Calycanthidine, Chem. and Ind., i. Druck; III. Mitteil. s. Fußnote²⁾.

¹⁾ Vergl. insbesondere die II. Mitteil., Chem. Ber. 86, 1036 [1953].

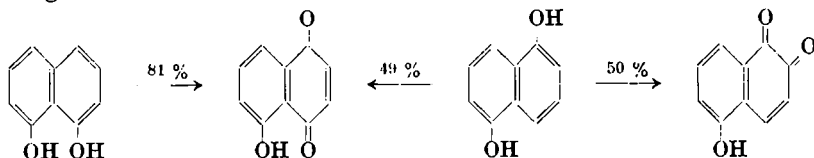
²⁾ H.-J. Teuber u. W. Rau, Chem. Ber. 86, 1495 [1953].

Tafel I. Naphthochinone aus Naphtholen

Ausgangs-Naphthol	Chinon	Ausbeute	Derivat
1-Oxy-naphthalin	Naphthochinon-(1.4)	91%	1.4-Dioxy-naphthalin
2- "	Naphthochinon-(1.2)	91%	Naphthophenazin, 1.2-Dioxy-naphthalin
1.2-Dioxy-naphthalin	"	95%	
1.3- "	2-Oxy-naphthochinon-(1.4)	81%	
1.4- "	Naphthochinon-(1.4)	95%	
1.5- "	5-Oxy-naphthochinon-(1.4)	49%	
1.5- "	5-Oxy-naphthochinon-(1.2)	50%	
1.6- "	6-Oxy-naphthochinon-(1.4)	91%	7-Oxy-naphthophenazin
1.7- "	"	92%	
1.8- "	5-Oxy-naphthochinon-(1.4)	81%	
2.6- "	6-Oxy-naphthochinon-(1.2)	92%	8-Oxy-naphthophenazin
2.7- "	7-Oxy-naphthochinon-(1.2)	>80%	9-Oxy-naphthophenazin
1-Oxy-4-methoxy-naphthalin	4-Methoxy-naphthochinon-(1.2)	97%	6-Methoxy-naphthophenazin
2-Oxy-3-methoxy-naphthalin	3-Methoxy-naphthochinon-(1.2)	99%	5-Methoxy-naphthophenazin
1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)	Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (nicht isoliert)		2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-amyl-(4) bzw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) Ausb. 50%, bez. auf Ausgangs- Naphthol
2-Oxy-anthracen	Anthrachinon-(1.2)	99%	Anthraphenazin
8-Oxy-chinolin	Chinolinchinon-(5.8)		HCl-Additionsverbind. $C_9H_6O_2 \cdot NCl \cdot HCl + H_2O$ Ausb. 38%, bez. auf 8-Oxy-chinolin

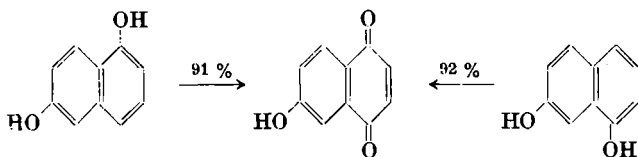
Die guten Ausbeuten lassen die Reaktion in zahlreichen Fällen als Verbesserung gegenüber den bisher gebräuchlichen Methoden erscheinen. Die ersten Stufen der von M. Gates und G. Tschudi³⁾ beschriebenen Morphin-Synthese könnten auf diese Weise vereinfacht werden.

5-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Juglon) entsteht in mehr als 80-proz. Ausbeute aus 1.8-Dioxy-naphthalin und zu 49% aus 1.5-Dioxy-naphthalin. Im letztgenannten Fall wird außerdem das isomere, bisher nicht bekannte *o*-Chinon, 5-Oxy-naphthochinon-(1.2), in gleicher Menge gebildet, das trotz freier *para*-Stellung entsteht.



Die in *peri*-Stellung zum neu eintretenden Sauerstoff befindliche Oxygruppe beeinträchtigt offenbar die *para*-Chinon-Bildung. Möglicherweise ist dies die Folge einer Angleichung der Redoxpotentiale des *o*- und *p*-Chinons. Die spektrale Ähnlichkeit der beiden Verbindungen fällt auf.

1.6- und 1.7-Dioxy-naphthalin werden in 6-Oxy-naphthochinon-(1.4) übergeführt. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen annähernd gleich und betragen mehr als 90% d. Th.; sie erreichen denselben Betrag wie im Falle des unsubstituierten Naphthols-(1). Das β -ständige Hydroxyl übt somit im Gegensatz zum α -ständigen des 1.5- und 1.8-Dioxy-naphthalins keinen erkennbaren Einfluß auf die *p*-Chinon-Bildung aus.



2.6- und 2.7-Dioxy-naphthalin nehmen den Sauerstoff in 1-Stellung auf. Dies entspricht dem Verhalten dieser Verbindungen bei der von L. F. Fieser und W. C. Lothrop⁴⁾ untersuchten Kuppelung mit Diazonium-Salzen.

Ist die *para*-Stellung eines einwertigen Naphthols durch einen Substituenten blockiert, so wird analog wie in der Benzolreihe ein *o*-Chinon gebildet. 4-Methoxy-naphthol-(1) geht in 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) über. Diese Reaktion ist bemerkenswert, da sie ein β -Naphthochinon aus einem α -Naphthol entstehen läßt (vergl. auch die Reaktion des 1.5-Dioxy-naphthalins); sie tritt ebenso leicht ein wie an β -Naphtholen.

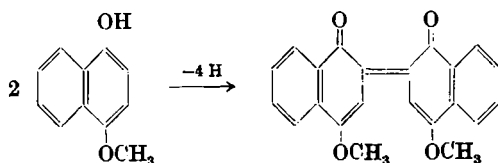
Mit anderen Oxydationsmitteln geht 4-Methoxy-naphthol-(1) bekanntlich in Russigs Indigo⁵⁾ über. Die als Zwischenstufe anzunehmenden Ketomethyl-

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 228 [1950]; **74**, 1109 [1952].

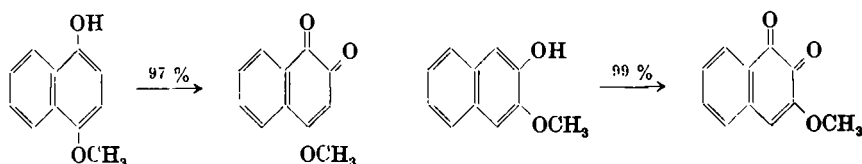
⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 1459 [1935].

⁵⁾ F. Russig, J. prakt. Chem. **62**, 53 [1900]; St. Goldschmidt u. H. Wessbecher, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 374 [1928].

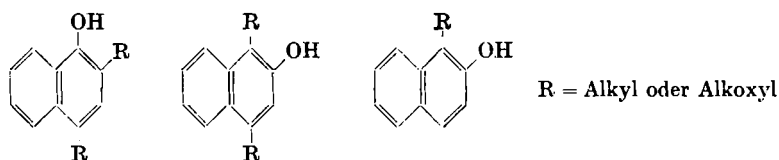
Radikale dimerisieren sich hierbei und werden nicht wie im Falle des Fremyschen Radikals durch das Oxydationsmittel abgefangen.



3-Methoxy-naphthol-(2) verhält sich wie Naphthol-(2).



In Analogie zum Mesitol wurde erwartet, daß die folgenden Naphthole, die mit Diazonium-Salzen nicht⁶⁾ kuppeln, auch mit Kalium-nitrosodisulfonat nicht reagieren würden.



Tatsächlich aber setzen sich die in 1-Stellung substituierten β -Naphthole um. Man erhält farblose, chinol- bzw. chinitrolartige Additionsverbindungen, die ein Molekül Kalium-nitrosodisulfonat enthalten und die z.Zt. näher untersucht werden⁷⁾.

Ein viertes Sauerstoffatom läßt sich mit Hilfe des Fremyschen Radikals in Dioxynaphthaline nicht einführen, so daß keine Dichinone entstehen. Dies gilt auch für den Fall, daß diese durch bloße Dehydrierung gebildet werden könnten; Naphthazarin reagiert nicht.

Bekanntlich stößt die Darstellung von Dichinonen bzw. Zweikern-Chinonen auf Schwierigkeiten, die – wie man annimmt – im hohen Oxydationspotential und in sterischen Eigenheiten begründet sind. Aber auch die Analogie zur Benzolreihe spricht dafür, daß die Stufe des Oxynaphthochinons einen Haltepunkt der Reaktion mit Kalium-nitrosodisulfonat darstellt. Oxynaphthochinone können mit Phenolen verglichen werden, die durch Carbonyl-Gruppen substituiert sind. Als Substituenten II. Ordnung beeinträchtigen diese die Weiter-Reaktion. Trotzdem läßt sich das Ausbleiben der Umsetzung wegen der vergleichsweise größeren Reaktivität der Naphthalin-Derivate, und da Naphthochinone mit Substituenten II. Ordnung bekannt sind, hierdurch allein nicht erklären.

Die zahlreichen Oxynaphthochinone des Tier- und Pflanzenreichs sind Einkern-Chinone. Sie sollten mit Kalium-nitrosodisulfonat nicht reagieren.

⁶⁾ Vergl. L. F. Fieser in H. Gilman, *Organic Chemistry*, New York 1942, S. 148.

⁷⁾ Die Substanzen ähneln dem von R. Pummerer u. I. Veit beschriebenen Dehydromethylnaphthol (*Chem. Ber.* 86, 412 [1953]).

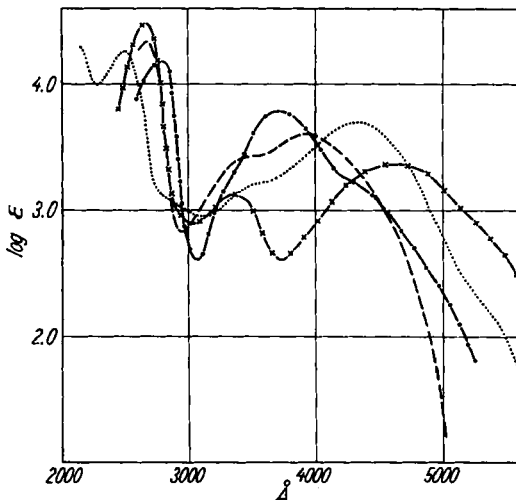
Die bis etwa 550 m μ vermessenen Spektren der Oxynaphthochinone (Tafel 2, Abbild. 1) liefern keinen sicheren Anhaltspunkt zur Unterscheidung der *o*- und *p*-Chinon-Struktur.

Tafel 2. Absorptionsspektren von Naphthochinonen

	λ_{\max} (m μ)	log ϵ	Lösungsmittel	
Naphthochinon-(1.2)	340	3.53	Chloroform	
	403	3.50		
	520	1.78		
	Naphthochinon-(1.2)	250	4.42	Dioxan
		335	3.37	
		385	3.41	
480		1.68		
495		1.67		
Naphthochinon-(1.4)	245	4.30	Dioxan	
	330	3.44		
4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) ..	250	4.41	Chloroform	
	335	3.30		
	400	3.35		
3-Methoxy-naphthochinon-(1.2) ..	345	3.31	Chloroform	
	470	3.22		
5-Oxy-naphthochinon-(1.4)	250	4.15	Dioxan	
	325	3.08		
	415	3.62		
5-Oxy-naphthochinon-(1.2)	250	4.26	Dioxan	
	430	3.67		
6-Oxy-naphthochinon-(1.4)	270	4.37	Chloroform	
	390	3.60		
6-Oxy-naphthochinon-(1.2)	280	4.18	Chloroform	
	370	3.79		
7-Oxy-naphthochinon-(1.2)	265	4.47	Chloroform	
	335	3.11		
	455	3.36		
Anthrachinon-(1.2)	295	4.61	Chloroform	
	450	3.84		

Oxy-naphthochinone-(1.2) besitzen offenbar ähnlich, wie dies für Naphthochinone-(1.4) beschrieben ist⁸⁾, eine Bandengruppe bei etwa 260 m μ und eine zweite bei 330–345 m μ , während eine dritte, vom Substituenten bzw. von der Struktur des Moleküls als ganzem abhängige Bande variiert. Sie liegt bei Gegenwart von Substituenten I. Ordnung gewöhnlich in längerwelligem Gebiet (>400 m μ). Im Fall der Oxy-naphthochinone-(1.2) ist diese variable Bande verhältnismäßig intensiv, wodurch die bei 340 m μ gelegene bisweilen nur als Schulter in Erscheinung tritt.

⁸⁾ C. J. P. Spruit, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 309 [1949].



Abbild. 1. Absorptionsspektren von 6-Oxy-naphthochinon-(1.4) ----, 5-Oxy-naphthochinon-(1.2) ·····, 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) -·-·-·-, 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) -x-x-x-; 5-Oxy-naphthochinon-(1.2) wurde in Dioxan gelöst, die übrigen Substanzen in Chloroform

5-Oxy-naphthochinon-(1.2) und 5-Oxy-naphthochinon-(1.4) besitzen ein annähernd identisches Spektrum. Auch die Spektren der beiden 6-Oxy-Verbindungen sind bemerkenswert ähnlich. Sowohl in der *ortho*- als auch *para*-chinoiden Reihe absorbiert die 5-Oxy-Verbindung längerwellig als das 6-Oxy-Derivat. Das in 5-Stellung befindliche Hydroxyl wirkt daher stärker auxochrom.

Zwei Extreme stellen die Spektren des 6- und 7-Oxy-naphthochinons-(1.2) dar. Das letztgenannte enthält ein intensives, langwelliges Maximum bei 455 mμ und erinnert an das Spektrum des 3-Methoxy-naphthochinons-(1.2). Demgegenüber läßt das Spektrum des 6-Oxy-naphthochinons-(1.2) einen hypsochromen Effekt erkennen ($\lambda_{\max} = 370 \text{ m}\mu$).

Das Spektrum des 4-Methoxy-naphthochinons-(1.2) stimmt mit dem Spektrum des unsubstituierten Chinons weitgehend überein (Abbild. 2, s. S. 1242). Die in 3-Stellung befindliche Methoxy-Gruppe wirkt dagegen merklich auxochrom.

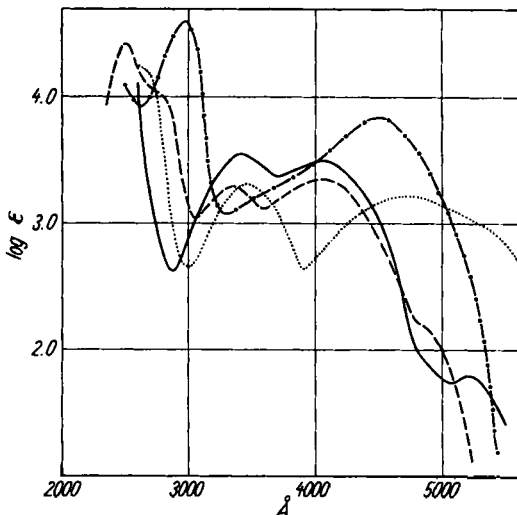
Dabei wird nur das bei etwa 400 mμ gelegene Maximum des β-Naphthochinons nach langen Wellen verschoben, kaum das bei 340 mμ befindliche. Der Charakter des Spektrums, der wie bei den α-Naphthochinonen durch drei Bandengruppen gekennzeichnet ist, tritt hierdurch deutlicher zutage.

Das jenseits von 500 mμ gelegene, schwache Maximum des β-Naphthochinons^{8a)} fehlt bei den oben genannten Derivaten.

Obwohl Substituenten II. Ordnung im allgemeinen desaktivierend wirken, bildet 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) das zugehörige *o*-Chinon, ohne daß der Sulfonsäure-Rest abgespalten wird⁹⁾; es fällt kein Naphthochinon-(1.2) aus der Reaktionslösung aus. Wir haben die bereits von O. N. Witt und

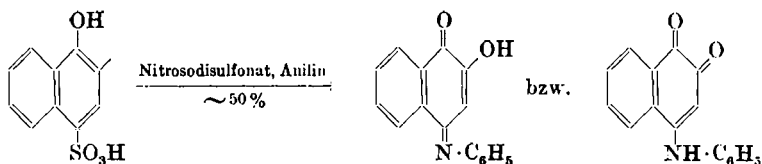
^{8a)} St. Goldschmidt u. F. Graef, Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 1858 [1928].

⁹⁾ Vergl. die Decarboxylierung der *p*-Oxy-benzoesäure zu *p*-Chinon und diejenige der Ferulasäure (I. u. II. Mittel.)



Abbild. 2. Absorptionsspektren von Naphthochinon-(1.2) —, 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) ----, 3-Methoxy-naphthochinon-(1.2) ·····, Anthrachinon-(1.2) -·-·-· in Chloroform

H. Kaufmann¹⁰⁾ dargestellte Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) nicht als solche, sondern in Form ihres Reaktionsproduktes mit Anilin¹¹⁾ isoliert, wobei die Sulfogruppe abgespalten wird.



An Oxyverbindungen, die nicht der Naphthalinreihe angehören, wurden 2-Oxy-anthracen, aus dem Anthrachinon-(1.2) entsteht, sowie 8-Oxy-chinolin untersucht, das verhältnismäßig langsam reagiert und in Chinolin-chinon-(5.8) übergeht. Dieses addiert leicht Chlorwasserstoff und wurde in Form des Hydrochlorids dieser Additionsverbindung¹²⁾ isoliert.

Die aus den *o*-Naphthochinonen durch Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin jeweils gewonnenen Phenazine sind in Tafel I und im Versuchsteil beschrieben. Das aus 5-Oxy-naphthochinon-(1.2) dargestellte 7-Oxy-naphthophenazin vom Schmp. 264–265° ist offenbar mit dem aus Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(5) durch Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin und nachfolgende Alkali-

¹⁰⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 3163 [1891].

¹¹⁾ M. Böniger, Ber. dtsh. chem. Ges. **27**, 25 [1894].

¹²⁾ Die Bildung von Addukten aus Chinolin-chinon und Chlorwasserstoff ist auch von angelsächsischer Seite beobachtet worden; vergl. R. Long u. K. Schofield, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3913; V. Petrow u. B. Sturgeon, J. chem. Soc. [London] **1954**, 570.

behandlung gebildeten Phenazin¹³⁾ identisch. Die *o*-Chinon-Struktur des aus 1.5-Dioxy-naphthalin neben Juglon anfallenden Produkts steht damit außer Zweifel.

Die (unkorrigierten) Schmelzpunkte unserer Phenazine liegen oftmals höher als die in der Literatur beschriebenen, was vermutlich auf die größere Einheitlichkeit der uns zur Verfügung stehenden Chinone und auf die chromatographische Reinigung der Phenazine zurückzuführen ist.

Die Spektren der verschiedenen Naphthophenazine sind einander sehr ähnlich (Tafel 3, Abbild. 3 u. 4). Sie variieren etwas in Analogie zu den Spektren der zugehörigen Chinone.

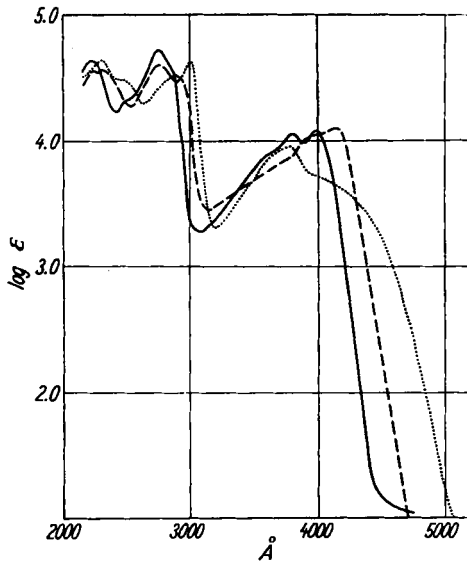
Tafel 3. Absorptionsspektren von Naphthophenazinen (in Methanol)

	λ_{\max} (m μ)	log ϵ
Naphthophenazin	224	4.63
	277.5	4.72
	380	4.06
	400	4.08
5-Methoxy-naphthophenazin	232.5	4.63
	250	4.48
	290	4.51
	302.5	4.62
	380	3.95
6-Methoxy-naphthophenazin	225	4.55
	232.5	4.56
	277.5	4.60
	295	4.49
	415	4.09
7-Oxy-naphthophenazin	235	4.56
	260	4.67
	285	4.36
	430	4.01
8-Oxy-naphthophenazin	239	4.56
	251	4.59
	290	4.51
	410	4.17
9-Oxy-naphthophenazin	225	4.65
	252	4.38
	282	4.41
	306	4.64
	380	3.86
	420	3.79

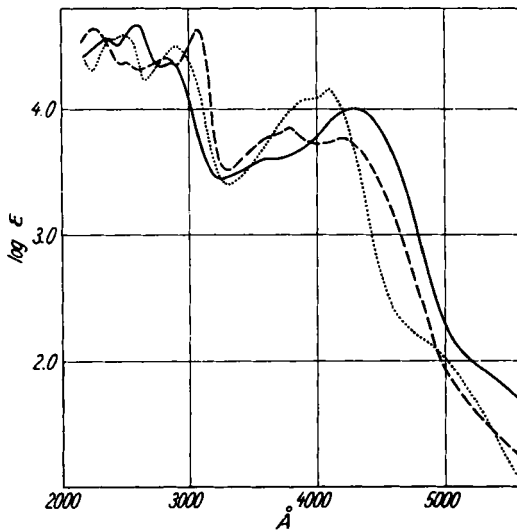
Das aus 3-Methoxy-naphthochinon-(1.2) gewonnene Phenazin (Abbild. 3) absorbiert längerwellig als das aus der 4-Methoxy-Verbindung dargestellte. Das Phenazin des 5-Oxy-naphthochinons-(1.2) (Abbild. 4) zeigt eine längerwellige Absorption als das des 6-Oxy-Derivats und übertrifft diesbezüglich sogar das Phenazin des 7-Oxy-naphthochinons-

¹³⁾ Friedländer 14, 772 [1926]; AGFA, Dtsch. Reichs-Pat. 394 195 (C. 1924 II, 1135).

(1.2) (Gegensatz zu den entsprechenden Chinonen). Die Extinktion der genannten drei Oxynaphthophenazine nimmt im sichtbaren Gebiet (etwa ab $650 \text{ m}\mu$) wieder zu, so daß bei etwa $850 \text{ m}\mu$ der Wert $\log \epsilon = 2$ erreicht wird (beginnende Ultrarot-Absorption).



Abbild. 3. Absorptionsspektren der methanolischen Lösungen von Naphthophenazin —, 5-Methoxy-naphthophenazin und 6-Methoxy-naphthophenazin ----



Abbild. 4. Absorptionsspektren der methanolischen Lösungen von 7-Oxy-naphthophenazin —, 8-Oxy-naphthophenazin und 9-Oxy-naphthophenazin ----

Aus 2,3-Dioxy-naphthalin haben wir ein farbloses, in Alkali mit roter Farbe lösliches Oxydationsprodukt $C_{10}H_8O_3$ vom Schmp. 228–230° isoliert, das besonderes Interesse verdient und über das wir noch berichten werden.

Untersuchungen über die Chinon-Bildung höher annellierter Aromaten sind im Gange.

Beschreibung der Versuche

Naphthochinon-(1.4) aus α -Naphthol: 576 mg α -Naphthol (4 mMol) werden in 40 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 2.45 g 96-proz. Kalium-nitrosodisulfonat (8 mMol + 10% Überschuß) in 140 ccm Wasser + 40 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt. Die Farbe schlägt sofort von Violett nach Gelb um. Die Lösung wird bald trüb und scheidet gelbe Nadeln ab, die nach halbstündigem Stehenlassen bei 0° abgesaugt, mit Wasser gedeckt und auf Ton getrocknet werden: 450 mg (71% d.Th.) vom Schmp. 122°.

Die Mutterlauge wird ausgeäthert (3 × 100 ccm). Die mit Natriumsulfat getrocknete äther. Lösung hinterläßt beim Eindampfen einen Rückstand, den man in Petroläther (Sdp. 40°) aufnimmt. Durch Tieftemperatur-Kristallisation gewinnt man weitere 125 mg Chinon (20% d.Th.). Gesamtausbe. 91% d.Theorie.

Nach zweimaligem Umlösen aus Petroläther liegt der Schmelzpunkt konstant bei 125° (Lit.-Angabe: Schmp. 124–125°).

$C_{10}H_8O_2$ (158.1) Ber. C 75.94 H 3.82 Gef. C 76.39 H 4.03

Naphthochinon-(1.4) aus 1,4-Dioxy-naphthalin: Die Lösung von 640 mg Naphthohydrochinon-(1.4) (4 mMol) in 40 ccm Methanol wird mit der Lösung von 2.4 g (8.8 mMol) Kalium-nitrosodisulfonat in 160 ccm Wasser + 40 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt. Es entsteht sofort ein rötlicher Niederschlag, der auf Zusatz von 180 ccm Methanol in Lösung geht. Gleichzeitig ausfallendes anorganisches Salz wird durch Verdünnen mit Wasser gelöst. Man extrahiert mit Äther (3 × 200 ccm), engt die getrockneten äther. Lösung auf 30 ccm ein und erhält durch kurzdauernde Abkühlung auf -70° 450 mg Naphthochinon vom Schmp. 123°. Die äther. Mutterlauge liefert beim Abdampfen weitere 150 mg Chinon, so daß die Gesamtausbeute 96% d.Th. beträgt; Schmp. nach Umkristallisieren aus Äther 124°.

Naphthochinon-(1.2) aus β -Naphthol: In dem wie beim α -Naphthol durchgeführten Ansatz tritt an Stelle der Violettfärbung des Fremyschen Radikals beim Vereinigen der Komponenten sofort eine gelbstichige Rotfärbung auf. Nach etwa 5 Min. wird die Lösung trüb, nach weiteren 10 Min. beginnen rote Nadeln zu kristallisieren. Nach zweistündigem Stehenlassen bei 0° wird das Naphthochinon-(1.2) abgesaugt, mit Wasser gedeckt und im Vak.-Exsiccator getrocknet: 435 mg (69% d.Th.) vom Schmp. 118–119° (Zers.). Durch dreimaliges Ausäthern der Mutterlauge werden weitere 22% Chinon (karmine rote Nadeln) isoliert.

Nach zweimaligem Umlösen aus Äther und folgendem Umlösen aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch schmelzen die orangegelben Nadeln bei 120–121° (Zers.) (Lit.-Angabe: Schmp. 115–120°).

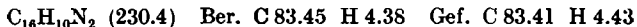
$C_{10}H_8O_2$ (158.1) Ber. C 75.94 H 3.82 Gef. C 75.87 H 4.03

Naphthochinon-(1.2) aus 1,2-Dioxy-naphthalin: 160 mg Naphthohydrochinon-(1.2) werden in 10 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 600 mg Kalium-nitrosodisulfonat in 40 ccm Wasser + 10 ccm $m/6$ KH_2PO_4 -Puffer versetzt (Farbumschlag nach Orangerot). Nach etwa 1 Min. beginnt das Chinon zu kristallisieren, von dem man insgesamt 95% d.Th. isoliert; Schmp. 121–122° (Zers.).

Naphthophenazin: Die Lösung von 316 mg aus β -Naphthol bereitetem Naphthochinon-(1.2) (2 mMol) in 250 ccm trockenem Äther wird mit der Lösung von 216 mg *o*-Phenylendiamin in 80 ccm Äther vereinigt. Nach elftägigem Stehenlassen bei 25° wird der Ansatz mehrmals mit $n/2$ NaOH gewaschen die sich dunkel färbt, während die äther. Lösung hellgelb wird. Diese wäscht man wiederholt mit $n/2$ H_2SO_4 und mit Wasser. Die vorgekühlte äther. Lösung wird dann mit 25 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, die

das Phenazin mit braunroter Farbe aufnimmt. Der farblose Äther wird abdekantiert. Die schwefelsaure Phenazin-Lösung wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Das Phenazin fällt in Form von hellgelben Flocken aus: 395 mg (85% d.Th.).

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther schmilzt das Phenazin konstant bei 145° (Lit.-Angabe: Schmp. 142.5°). Nach weiterem dreimaligem Umlösen aus Methanol + Wasser erhält man zarte, blaßgelbe Nadeln, die zur Analyse bei 50°/12 Torr getrocknet werden. Sie lösen sich tief rot in konz. Schwefelsäure.



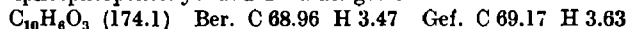
2-Oxy-naphthochinon-(1.4) aus 1.3-Dioxy-naphthalin: 800 mg 1.3-Dioxy-naphthalin (5 mMol) werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt. Auf die Zugabe von 3.0 g Kalium-nitrosodisulfonat (11 mMol), die in 175 ccm Wasser gelöst sind, schlägt die Farbe von Violett nach Braunrot um. Nach 10 Min. kristallisieren gelbe Nadeln. Nach 4 Stdn. (0°) werden diese abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet: 520 mg (60% d.Th.) vom Schmp. 191–192° (Zers.) (Lit.-Angaben: Schmp. 179°, 186–188°, 189°, 190°).

Das vom Niederschlag befreite Filtrat wird ausgeäthert (3 × 200 ccm), wodurch weitere 180 mg Chinon (21% d.Th.) gewonnen werden.

5-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 5-Oxy-naphthochinon-(1.2) aus 1.5-Dioxy-naphthalin: 800 mg 1.5-Dioxy-naphthalin (5 mMol) werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 3.0 g Fremyschem Salz in 250 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt. Der dunkelrote Ansatz scheidet nach 1–2 Min. rotbraune Nadeln und Polyeder ab. Diese werden nach 1½ Stdn. isoliert, mit Eiswasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet: 0.56 g, die sich in 2*n* NaOH mit grünbrauner, in größerer Verdünnung mit roter Farbe lösen. Die Substanz wird oberhalb von 120° dunkel und schmilzt unter Zers. bei 140–150°.

Durch Ausäthern (3 × 100 ccm) gewinnt man aus der Mutterlauge 0.23 g rostbraune Nadeln, die sich in verd. Lauge oder Ammoniak-Lösung tiefrot lösen und gegen 150 bis 155° zersetzen. Stehenlassen der ausgeätherten Lösung führt nach 2 Tagen zur Abscheidung von weiteren 70 mg Chinon (rotbraune Nadeln), Lösungsfarbe in Lauge rot, Zers. bei 140–145°. Gesamtausb. 860 mg (99% d.Th.).

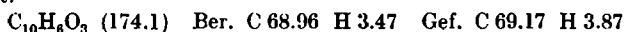
Die Trennung der in dem Rohprodukt vorhandenen, beiden isomeren Chinone wird durch Extraktion mit Petroläther von Sdp. 40° (Soxleth) vorgenommen. Nach etwa 12 Stdn. fließt der Petroläther farblos ab. Die gelbe petroläther. Lösung enthält annähernd 50% (z. B. 0.5 g aus 1.02 g Gemisch) 5-Oxy-naphthochinon-(1.4), das durch Tieftemperatur-Kristallisation abgeschieden wird. Die orangefarbenen Nadeln werden gegen 130° dunkel und zersetzen sich bei 150°. Nach viermaligem Umlösen aus Petroläther (Sdp. 40°) schwärzt sich die Substanz ab 132° und schmilzt unter Zers. bei 151–154° (Lit.-Angaben: Schmp. 151–154°, 149–150°, 153–154°). Zur Analyse wurde bei 50°/1 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.



0.2*n* NaOH löst tief rot, konz. Schwefelsäure ziegelrot.

Der beim Extrahieren mit Petroläther unlösliche Rückstand besteht aus dunkelbraunen Nadeln und Polyedern, die sich ab 154° verfärben und zwischen 170 und 175° (Zers.) schmelzen.

Zum Umkristallisieren werden 150 mg in 65 ccm Nitrobenzol von 90° gelöst. Beim Erkalten kristallisieren zarte, braunrote Nadeln, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden. Ihre Mutterlauge wird mit 4 Tln. heißem Petroläther (Sdp. 70–100°) versetzt, worauf in der Kälte ein weiterer Anteil kristallisiert. Die Gesamtmenge wird in 90 ccm heißem Nitrobenzol gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit 20 ccm heißem Petroläther versetzt und langsam erkalten gelassen. Nach 3 Tagen haben sich Drusen langer, dunkelrotbrauner Nadeln von 5-Oxy-naphthochinon-(1.2) abgeschieden, die mit Petroläther gewaschen werden. Sie zersetzen sich bei 178–180°. Zur Analyse wurden sie 3 Tage bei 20°/12 Torr + 3 Stdn. bei 70°/1 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.



0.2*n*NaOH löst dunkelblau. Die Farbe ist nicht beständig und wird nach einigen Min. grün, dann gelblich und mißfarben. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

7-Oxy-naphthophenazin: 175 mg 5-Oxy-naphthochinon-(1.2) werden in 125 ccm Eisessig gelöst und mit der Lösung von 170 mg *o*-Phenylendiamin (50% Überschuß) in 10 ccm Eisessig versetzt, wobei die Farbe der ursprünglich roten Chinon-Lösung dunkel wird. Das Reaktionsgemisch wird 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt als dunkelgelbes, mikrokristallines Pulver aus: 230 mg (95% d.Th.) vom Schmp. 264–265° (Zers.).

Zum Umkristallisieren werden 230 mg in 75 ccm siedendem Methanol gelöst (Carboraffin) und nach Filtrieren noch heiß mit 75 ccm siedendem Wasser in 3 Anteilen versetzt. Beim Erkalten kristallisieren lange, orangegelbe Nadeln, die sich bei 266–267° zersetzen.

Nach weiterem zweimaligem Umlösen aus Methanol + Wasser liegt der Schmelzpunkt des 7-Oxy-naphthophenazins konstant bei 267–268° (Lit.-Angabe¹³): Schmp. etwa 250°. Zur Analyse wurde es bei 50°/1 Torr getrocknet.

C₁₆H₁₀ON₂ (246.3) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38 Gef. C 77.61 H 4.37 N 10.90

Verd. Natronlauge löst tief rot, konz. Schwefelsäure blaugrün (entspr. der Lit.-Angabe¹³).

5-Oxy-naphthochinon-(1.4) aus 1.8-Dioxy-naphthalin: 150 mg 1.8-Dioxy-naphthalin werden in 40 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 600 mg Kaliumnitrosodisulfonat in 100 ccm Wasser + 20 ccm *m*/6 KH₂PO₄ versetzt (Farbumschlag nach Gelbbraun). Nach 20 Min. wird mit Chloroform ausgezogen (3 × 100 ccm). Die hellgelbe Chloroform-Lösung wird mit Wasser gewaschen (4 × 100 ccm) und nach Trocknen über Natriumsulfat bei 50 Torr und einer Badtemperatur von nicht mehr als 50° abgedampft. Der Rückstand besteht aus 132 mg hellbraunen Nadeln, die sich nach Dunkel-färbung ab 130° bei 140° zersetzen. Die Rohausbeute beträgt 81% d.Theorie. Das Chinon wird zur Analyse fünfmal aus Petroläther vom Sdp. 40° umkristallisiert (Lösen in viel kaltem Petroläther, vorsichtiges Einengen und Tieftemperatur-Kristallisation). Die orangefarbenen Nadeln werden ab 132–133° dunkel und schmelzen unter Zersetzung bei 152–153°. Nach Trocknen bei 80° (Bräunung) wurde gefunden: C 69.46 H 3.66. Ein anderes Präparat wurde 90 Stdn. bei 25° über Calciumchlorid und Paraffin getrocknet und dann analysiert.

C₁₀H₆O₃ (174.1) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 68.89 H 3.86

6-Oxy-naphthochinon-(1.4) aus 1.6-Dioxy-naphthalin: 400 mg (2.5 mMol) 1.6-Dioxy-naphthalin vom Schmp. 134–135° werden in 25 ccm Methanol gelöst und mit der Lösung von 1.5 g Kaliumnitrosodisulfonat in 100 ccm Wasser + 25 ccm *m*/6 KH₂PO₄ versetzt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach etwa 20 Min. kristallisieren braune Nadeln, die nach 3stdg. Stehenlassen bei 0° abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden: 173 mg (40% d.Th.); sie zersetzen sich zwischen 165 und 170°. Das Filtrat wird ausgeäthert (3 × 100 ccm), wodurch 220 mg (51% d.Th.) rotbraune Polyeder gewonnen werden, die sich ebenfalls bei 165–170° zersetzen (Lit.-Angabe: Schmp. 170°).

Beide Fraktionen werden vereinigt und aus 80° warmem Toluol umgelöst (Caboraffin). Die gelbbraunen Stäbchen des 6-Oxy-naphthochinons-(1.4) zersetzen sich dann konstant bei 173–174°. Nach Trocknen während 12 Stdn. bei 20°/12 Torr + 1 Sdde. bei 50°/1 Torr über Diphosphorperoxyd und Paraffin wurde gefunden:

C₁₀H₆O₃ (174.1) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 69.12 H 3.77

6-Oxy-naphthochinon-(1.4) aus 1.7-Dioxy-naphthalin: Die Lösungen von 800 mg 1.7-Dioxy-naphthalin in 50 ccm Methanol und von 3.0 g Kaliumnitrosodisulfonat in 250 ccm Wasser + 50 ccm *m*/6 KH₂PO₄ werden vereinigt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach etwa 20 Min. kristallisieren gelbbraune Nadeln, deren Menge nach Stehenlassen während 1–2 Stdn. 450 mg (52% d.Th.) beträgt; Schmp. 167–170° (Zers.).

Die Mutterlauge wird dreimal mit je 100 ccm Äther und anschließend zweimal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Man gewinnt so 300 + 40 mg braunrote Kristalle

Das Rohprodukt ist unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig in Benzol, Toluol, löslich bis leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester und besonders in Methanol. Nach viermaligem Umlösen aus Toluol (Temp. nicht über 80–85°) zersetzen sich die Nadeln bei 172–173°. Zur Analyse wurden sie 3 Tage bei 20°/12 Torr getrocknet.

$C_{10}H_8O_3$ (174.1) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 69.09 H 3.53

6-Oxy-naphthochinon-(1.2) aus 2.6-Dioxy-naphthalin: 800 mg 2.6-Dioxy-naphthalin werden in 50 ccm Methanol gelöst und mit der auf 5° abgekühlten Lösung von 3.0 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 50 ccm $m/6$ KH_2PO_4 versetzt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach etwa 10 Min. fallen ziegelrote Nadeln aus, die nach 30 Min. kalt abgesaugt, mit Wasser gedeckt und im Exsiccator getrocknet werden: 550 mg 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) (63% d.Th.) vom Schmp. gegen 170° (Zers.).

Die Mutterlauge wird mit Chloroform (3 × 250 ccm) extrahiert. Der getrocknete Chloroformauszug wird i. Vak. eingedampft, wodurch weitere 250 mg rote Nadeln vom Schmp. 170° (Zers.) erhalten werden. Die Gesamt-Rohausbeute beträgt 92% d.Theorie.

Zum Umkristallisieren werden 100 mg Chinon in 6 ccm heißem Methanol gelöst (Carboraffin). Durch Tieftemperatur-Kristallisation gewinnt man hellgelbe Nadeln, die bei 20° wieder die ursprüngliche, ziegelrote Farbe annehmen. Nach dreimaligem Umlösen verfärbt sich das 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) ab 170–172° und schmilzt unter Zers. bei 180–185° (Lit.-Angabe: Schmp. 165°). Zur Analyse wurde es 12 Stdn. bei 20°/12 Torr und 3 Stdn. bei 50°/1 Torr über Diphosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

$C_{10}H_8O_3$ (174.1) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 68.92 H 3.55

8-Oxy-naphthophenazin: 522 mg 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) (3 mMol) werden in 200 ccm Eisessig gelöst und mit der Lösung von 650 mg *o*-Phenylendiamin (6 mMol) + 2.5 g Natriumacetat in 60 ccm Eisessig versetzt. Die vom Chinon herrührende Rotfärbung geht in Dunkelgelb über. Man erhitzt 45 Min. auf dem Wasserbad, wobei das Phenazin zu kristallisieren beginnt. Nach Stehenlassen über Nacht werden die zarten, hellgelben Nadeln abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet: 685 mg (93% d.Th.) vom Schmp. 288–289° (Zers.).

Das Phenazin ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther, Benzol, Ligroin, mäßig in Methanol und Toluol, löslich in Chloroform und Eisessig. Es wird dreimal aus Eisessig, dann aus Eisessig + Wasser und schließlich aus Methanol zu kurzen, zitronengelben Nadeln umgelöst, die sich bei 288–289° zersetzen (Lit.-Angabe: Schmp. 286 bis 288°). Zur Analyse wurde es bei 80°/1 Torr getrocknet.

$C_{16}H_{10}ON_2$ (246.3) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38 Gef. C 77.93 H 4.24 N 11.46

Verd. Lauge löst orange-gelb, konz. Schwefelsäure blauviolett.

7-Oxy-naphthochinon-(1.2) aus 2.7-Dioxy-naphthalin: 1.6 g 2.7-Dioxy-naphthalin (10 mMol) vom Schmp. 186–187° werden in 100 ccm siedendem Wasser gelöst; die filtrierte Lösung wird mit 200 ccm Wasser verdünnt. Unter Umschwenken werden 6.0 g Kalium-nitrosodisulfonat (22 mMol), gelöst in 250 ccm Wasser + 200 ccm $m/6$ KH_2PO_4 hinzugefügt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach 5 bis 10 Min. scheiden sich rotbraune Polyeder ab, die nach 20 Min. isoliert werden: 1.39 g (80% d.Th.) vom Zersetzungs-Bereich 195–200°. Sie lösen sich in 2-proz. Ammoniak-Lösung mit blauer Farbe, die alsbald violett und dann braun wird.

Zum Umkristallisieren werden 400 mg in 50 ccm Nitrobenzol von 100° gelöst. Beim Erkalten kristallisieren 85 mg rotbraune Nadeln und nach Stehenlassen der Mutterlauge bei 5° weitere 140 mg. Man löst sie noch zweimal aus Nitrobenzol um. Das 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) schmilzt dann unter Zersetzung bei 195–200° (Lit.-Angaben: Schmp. 194°, 203–205°). Nach Trocknen während 2 Tagen bei 20°/12 Torr wurde gefunden: C 69.72 H 3.98. Die nicht umgelösten, aus Wasser kristallisierten Polyeder des Rohproduktes ergaben nach Trocknen während 5 Stdn. bei 50°/1 Torr stimmende Analysenwerte:

$C_{10}H_8O_3$ (174.1) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 68.91 H 3.61

9-Oxy-naphthophenazin: 350 mg 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) (2 mMol) werden in 125 ccm Eisessig gelöst und mit der Lösung von 430 mg *o*-Phenylendiamin (4 mMol) in 40 ccm Eisessig versetzt (Farbumschlag von Rot nach Dunkelgelb). Das

Gemisch wird 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten und Stehenlassen über Nacht bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der aus langen, gelben Nadeln besteht, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden: 425 mg (90% d.Th.); Schmp. 291° (Zers.).

Das Phenazin ist kaum löslich in Petroläther und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol, Xylol, schwer in Chloroform, ziemlich löslich in heißem Methanol und Eisessig. Nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Eisessig zersetzt es sich bei 291–292°. Nach anschließendem Umlösen aus 1000 Tln. siedendem Methanol und Einengen auf 1/3 erhält man kurze, gelbe Nadeln, die bei 80°/1 Torr getrocknet werden. Schmp. 293° (Zers.) (Lit.-Angabe: Schmp. 285°).

$C_{16}H_{10}ON_2$ (246.3) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38
Gef. C 78.30, 78.86 H 4.00, 4.37 N 11.59, 11.15

Verd. Lauge löst orangerot, konz. Schwefelsäure mißfarben grünlich oder dunkel grüngelb.

3-Methoxy-naphthochinon-(1.2) aus 2-Oxy-3-methoxy-naphthalin: Die Lösungen von 870 mg 2-Oxy-3-methoxy-naphthalin (5 mMol) in 100 ccm Methanol und von 3.0 g Kalium-nitrosodisulfonat (11 mMol) in 200 ccm Wasser + 50 ccm *m*/6 KH_2PO_4 werden vereinigt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach etwa 5 Min. kristallisieren zarte, karminrote Nadeln, die nach 20 Min. kalt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden. Ausb. 870 mg (92.5% d.Th.) 3-Methoxy-naphthochinon-(1.2) vom Schmp. 185–186° (Zers.).

Die Mutterlauge wird mit Chloroform ausgezogen (3 × 150 ccm), von dem das noch vorhandene Chinon vollständig aufgenommen wird; man isoliert 60 mg (6.5% d.Th.). Die Gesamtausbeute beträgt 930 mg (99% d.Th.).

Das Rohprodukt ist fast unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Chloroform und Äther, ziemlich löslich in heißem Benzol, heißem Äthanol und Methanol. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol liegt der Schmp. bei 186–187° (Zers.). Er ändert sich durch fünfmaliges Umlösen aus Äther nicht mehr.

Zur Analyse wird die Substanz 12 Stdn. bei 20°/12 Torr und 5 Stdn. bei 50°/1 Torr getrocknet.

$C_{11}H_8O_3$ (188.2) Ber. C 70.24 H 4.26 OCH_3 16.49 Gef. C 70.42 H 4.38 OCH_3 16.71

5-Methoxy-naphthophenazin: 376 mg 3-Methoxy-naphthochinon-(1.2) (2 mMol) werden in 80 ccm trockenem Äthanol gelöst und mit der Lösung von 240 mg *o*-Phenylendiamin (2.3 mMol) in 30 ccm Alkohol versetzt. Man kocht 20 Min. unter Rückfluß (Dunkelfärbung). Beim Einengen auf 1/3 hellt sich die Frabe des Reaktionsgemischs nach Gelb auf. Beim Erkalten kristallisieren 120 mg hellgelbe Nadeln (22.5% d.Th.). Die Mutterlauge wird zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird in viel Petroläther (Sdp. 40°) gelöst. Der Petroläther wird abdestilliert. Man erhält 220 mg (42.5% d.Th.) 5-Methoxy-naphthophenazin als hellgelbes, krist. Pulver.

Das gesamte Rohprodukt wird in Benzol aufgenommen und durch Filtrieren über aktives Aluminiumoxyd gereinigt. Die Phenazin-Lösung wird eingedampft. Den Rückstand löst man in siedendem Petroläther (40°). Nach Filtrieren und Stehenlassen über Nacht kristallisieren hellgelbe Nadeln, deren Menge durch Abkühlen auf –70° vermehrt wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 162–163° (Lit.-Angabe: Schmp. 158°). Zur Analyse werden die Nadeln 12 Stdn. bei 20°/12 Torr und 5 Stdn. bei 80°/1 Torr getrocknet.

$C_{17}H_{12}ON_2$ (260.3) Ber. C 78.44 H 4.65 N 10.77 Gef. C 78.64 H 4.65 N 10.92

Verd. Lauge löst nicht, konz. Schwefelsäure ergibt eine gelbbraune (mißfarbene) Lösung mit purpurrotem Ablaufen von der Wand.

4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) aus 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin: 870 mg 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin werden in 100 ccm Aceton gelöst und mit der Lösung von 3.0 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser + 50 ccm *m*/6 KH_2PO_4 versetzt (Farbumschlag nach Orangerot). Nach etwa 10 Min. scheiden sich orangegelbe Nadeln ab, die nach 1 Stde. kalt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden: 900 mg (97% d.Th.) 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) vom Schmp. 187 bis 189°.

Das Rohprodukt wird aus 40 Tln. siedendem Äthanol umgelöst und schmilzt dann bei 191°. Das Umkristallisieren wird viermal wiederholt; der Schmelzpunkt liegt dann konstant bei 191–192° (Lit.-Angabe: Schmp. 190°). Man trocknet bei 20° und 50°/1 Torr.

$C_{11}H_8O_3$ (188.2) Ber. C 70.24 H 4.26 OCH_3 16.49 Gef. C 70.59 H 4.56 OCH_3 16.61

6-Methoxy-naphthophenazin: 175 mg 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) (0.93 mMol) werden in 40 ccm Äthanol gelöst und mit der Lösung von 120 mg *o*-Phenylendiamin (1.1 mMol) in 10 ccm Äthanol versetzt. Man erhitzt 10 Min. unter Rückfluß (Rotfärbung). Die Lösung wird auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt; beim Erkalten erstarrt sie zu einem Brei gelber Nadeln. Man isoliert 225 mg (93% d.Th.) 6-Methoxy-naphthophenazin vom Schmp. 180–181°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol liegt der Schmp. bei 181.5° (Lit.-Angabe: Schmp. 180°). Getrocknet wird 12 Stdn. bei 20°/12 Torr und 5 Stdn. bei 50°/1 Torr.

$C_{17}H_{12}ON_2$ (260.3) Ber. C 78.44 H 4.65 N 10.77 Gef. C 77.99 H 4.84 N 10.52

Der in Alkali unlösliche Stoff wird von konz. Schwefelsäure tief rot gelöst.

Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) aus 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4): 1.12 g 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (5 mMol) werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit der Lösung von 3.0 g Kalium-nitrosodisulfonat in 150 ccm Wasser + 50 ccm *m*/6 KH_2PO_4 versetzt (Farbumschlag nach Dunkelrot). Nach zweitägigem Stehenlassen wird die gebildete Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4), die sich vom β -Naphthochinon durch ihre Wasserlöslichkeit und Beständigkeit in wäBr. Lösung unterscheidet, durch Umsetzung mit Anilin wie im folgenden beschrieben isoliert.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bzw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) aus Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4): Die im vorstehenden Versuch erhaltene dunkelrote Lösung wird mit 1.37 ccm Anilin (15 mMol) versetzt. Dabei entsteht sofort ein zinnoberroter Niederschlag, der exsiccator trocken 610 mg wiegt (50% d.Th., bez. auf 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)). Er zersetzt sich bei 265–270°. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol liegt der Schmp. der hellroten Nadeln bei 270 bis 271° (Zers.) (Lit.-Angabe¹⁴): Sintern ab 240°, Aufschäumen gegen 260°. Zur Analyse wird bei 20° und 50°/1 Torr getrocknet.

$C_{16}H_{11}O_2N$ (249.3) Ber. C 77.09 H 4.45 N 5.62 Gef. C 76.85 H 4.72 N 5.94

Anthrachinon-(1.2) aus 2-Oxy-anthracen: 2-Oxy-anthracen wird aus 2-Oxy-anthrachinon-(9.10) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in ammoniakal. Lösung bereitet. Nach chromatographischer Reinigung aus Benzol an Aluminiumoxyd zersetzt sich die Verbindung bei 200–210° (Lit.-Angabe: Schmp. 195–210°).

150 mg des so gewonnenen 2-Oxy-anthracens (0.77 mMol) werden in 60 ccm Aceton gelöst und teilweise in die Lösung von 600 mg Kalium-nitrosodisulfonat (2.2 mMol) in 60 ccm Wasser + 10 ccm *m*/6 KH_2PO_4 eingegossen. Eine farblose Trübung verschwindet beim Umschwenken. In wenigen Sekunden wird die Lösung gelbrot. Nach etwa 30 Min. kristallisieren goldgelbe Nadeln, die nach 2 Stdn. kalt abgesaugt werden. Die Mutterlauge wird mit Wasser auf 400 ccm verdünnt, wodurch weiteres Chinon ausfällt. Die vereinigten Niederschläge werden im Exsiccator getrocknet: 160 mg (99% d.Th.). Die Substanz wird ab 165° allmählich dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei 201°.

Das Rohprodukt wird in viel siedendem Äther gelöst. Die filtrierte Lösung wird bis zur Bildung von Krusten eingeengt und über Nacht im Eisschrank belassen. Dabei kristallisieren zarte, goldgelbe Nadeln. Sie färben sich ab 190° dunkel und schmelzen bei 201° (Zers.). Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Äther liegt der Schmp. bei 202° (Lit.-Angabe: Schmp. 185–190°). Getrocknet wurde 12 Stdn. bei 20°/12 Torr und 12 Stdn. bei 50°/1 Torr.

$C_{14}H_8O_2$ (208.2) Ber. C 80.76 H 3.87 Gef. C 80.90 H 4.01

Phenazin aus Anthrachinon-(1.2): 40 mg Anthrachinon-(1.2) (0.19 mMol) werden in 6 ccm Eisessig gelöst und mit der Lösung von 22 mg *o*-Phenylendiamin (0.24 mMol) in 3 ccm Eisessig versetzt. Nach Erhitzen auf dem Wasserbad (10 Min.)

¹⁴) G. Heller, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 678 [1912].

fällt beim Verdünnen mit Wasser ein feinkristalliner, hellgelber Niederschlag aus; nach Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator 50 mg (91.5% d. Th.), Schmp. 221–220°.

Zur Reinigung werden 40 mg in 20 ccm warmem Benzol gelöst. Man filtriert durch eine Aluminiumoxyd-Säule und wäscht mit 30 ccm Benzol das gesamte Phenacin wieder heraus, während eine dunkle Verunreinigung zurückbleibt. Die Benzol-Lösung wird eingedampft. Ihr Rückstand wird in 400 ccm siedendem Petroläther (40°) aufgenommen und die filtrierte Lösung auf 150 ccm eingeeengt. Durch Tieftemperatur-Kristallisation werden zitronengelbe Nadeln gewonnen, die bei 221–222° schmelzen (Lit.-Angabe des Schmp. ebenso). Man trocknet bei 80/1 Torr.

$C_{20}H_{12}N_2$ (280.3) Ber. C 85.69 H 4.32 N 9.99 Gef. C 85.79 H 4.72 N 9.89

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist preußischblau gefärbt.

Chinolinchinon-(5.8) aus 8-Oxy-chinolin: 1.16 g 8-Oxy-chinolin (8 mMol) werden in 80 ccm Methanol gelöst. Die Lösung wird auf 5° abgekühlt und mit der ebenfalls kalten Lösung von 4.8 g Fremyschem Salz in 360 ccm Wasser + 80 ccm *m/6* KH_2PO_4 versetzt. Die Farbe der Mischung ändert sich nur langsam; nach 2 Stdn. ist sie hellbraun, nach Stehenlassen über Nacht dunkelrot. Nach 20 Stdn. wird mit Chloroform extrahiert (3 × 250 ccm). Der mit Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Auszug hinterläßt beim Abdampfen einen dunkelbraunen Sirup, der von gelben Kristallen durchsetzt ist.

Man nimmt den Rückstand mit 100 ccm warmer, etwa 7*n* HCl auf. Die durch eine Fritte filtrierte Lösung läßt beim Erkalten gelbe Nadeln eines Hydrochlorids kristallisieren, die sich gegen 150° zinnberrot, bei etwa 220° dunkelbraun färben und sich gegen 230–235° vollständig zersetzen. Die Ausbeute beträgt 750 mg oder 38% d. Theorie.

150 mg werden aus 55 ccm 3*n* HCl von 80° umgelöst; 100 mg (Absaugen bei 0°). Das Umkristallisieren wird zur Analyse noch zweimal wiederholt. Verlust bei 100°/12 Torr/12 Stdn. 7.6%, bei 55°/1 Torr/24 Stdn. 6.2%; ber. für 1 H_2O 7.2%.

$C_9H_6O_2NCl \cdot HCl$ (232.1) Ber. C 46.58 H 3.04 Gef. C 47.08 H 3.22

Die bei 100° getrocknete Substanz ist orangegelb. Durch Umlösen aus 3*n* HCl von 80° geht sie wieder in das hellgelbe Hydrat über und zersetzt sich dann bei 230–235°. Sie wird lufttrocken analysiert.

$(C_9H_6O_2NCl \cdot HCl + H_2O)$ (250.1) Ber. C 43.22 H 3.63 N 5.60 Cl_{gesamt} 28.36 Cl_{ionogen} 14.18
Gef. C 43.96 H 4.00 N 5.16 Cl_{gesamt} 28.21 Cl_{ionogen} 14.61

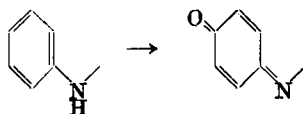
201. Hans-Joachim Teuber und Gerhard Staiger: Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, VI. Mitteil.*): Oxyindole und Indolechinone aus Dihydroindolen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 30. Juni 1954)

Dihydroindole reagieren mit Kalium-nitrosodisulfonat unter Bildung von Indolen, 5-Oxy-indolen und meist blauviolett gefärbten Indolechinonen.

Am Beispiel des Calycanthins und Calycanthidins¹⁾ wurde gezeigt, daß sich Dihydroindole mit zwei Molekülen Kalium-nitrosodisulfonat in guter Ausbeute zu roten Chinonimininen umsetzen.



*) V. Mitteil.: H.-J. Teuber u. N. Götz, Chem. Ber. 87, 1236 [1954], voranstehend.

1) Sir Robert Robinson u. H.-J. Teuber, Chem. and Ind. 1954, 783.