

## HANS-J. TEUBER und GÜNTER STEINMETZ

Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, XXVI<sup>1)</sup>**3-Hydroxy-naphthochinone-(1.2) und ihre farblosen Dimeren**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 10. Januar 1964)

1-Methyl- und 1-Benzyl-2.3-dihydroxy-naphthalin werden von Kalium-nitrosodisulfonat zu roten 3-Hydroxy-naphthochinonen-(1.2) (Ib, c) oxydiert, die basenkatalysiert in farblose Dimere (IIb, c) übergehen. Unsubstituiertes 2.3-Dihydroxy-naphthalin ergibt nur ein solches Dimeres (IIa) sowie ein entsprechendes Hydrat. Beim Erwärmen mit polaren Lösungsmitteln werden die roten, monomeren Chinone zurückgebildet. Mit *o*-Phenylendiamin liefern die dimeren Chinone die gleichen Phenazine wie die monomeren. Den Dimeren wird eine symmetrische, durch Aldolreaktion gebildete Tricyclo[5.3.1.12.6]dodecan-Struktur zugeschrieben. — Durch Disproportionierung von IIa entsteht außer dem violetten, ebenfalls dimerisierbaren Chinon Id eine ockerfarbene Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>, die dem angeblichen 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) der Literatur entspricht. Die bekannten, dimeren 3-Hydroxy-benzochinone-(1.2) werden analog II formuliert.

Obwohl Brenzcatechin- und Hydrochinon-Abkömmlinge von Kalium-nitrosodisulfonat leicht zu den entsprechenden Chinonen dehydriert werden<sup>2,3)</sup>, ist im Falle des 2.3-Dihydroxy-naphthalins nicht mit einer analogen Reaktion zu rechnen. Wir erwarteten vielmehr, daß statt des hypothetischen, niemals gefaßten<sup>4)</sup> Naphthochinons-(2.3) das C-Atom 1 wie beim  $\beta$ -Naphthol<sup>2)</sup> oxydiert und 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) gebildet werden würde.

Tatsächlich schlägt die Farbe des Oxydationsgemisches augenblicklich nach Rot um, jedoch isoliert man statt einer roten eine zunächst braune, nach Umkristallisieren farblose, hochschmelzende und schwer lösliche Verbindung; sie ist relativ säurestabil, jedoch alkaliempfindlich und wird beim Erhitzen in polaren Lösungsmitteln, z. B. in Alkoholen, rasch zersetzt. Die Eigenschaften des schon früher<sup>2)</sup> aufgefundenen Produkts sind trotz korrekter Analyse mit der Formel eines monomeren 3-Hydroxy-naphthochinons-(1.2) (Ia) unvereinbar. Wir sprechen die Verbindung in Übereinstimmung mit dem massenspektroskopisch ermittelten Molekulargewicht als Dimeres C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> der Konstitution IIa an. Bei der Umsetzung mit *o*-Phenylendiamin entsteht in 91-proz. Ausbeute das Ia entsprechende Phenazin IIIa.

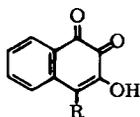
Im Gegensatz zur Stammsubstanz lassen sich 1-Methyl- und 1-Benzyl-2.3-dihydroxy-naphthalin in schwach saurer Lösung mit Kalium-nitrosodisulfonat in 62–66-proz.

1) Als XXV. Mitteil. soll gelten: H.-J. TEUBER, *Angew. Chem.* **76**, 612 [1964]; als XXIV. Mitteil.: H.-J. TEUBER, *Angew. Chem.* **73**, 301 [1961]; XXIII. Mitteil.: H.-J. TEUBER und G. STAIGER, *Chem. Ber.* **92**, 2385 [1959].

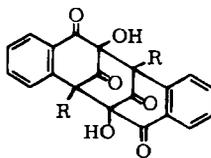
2) H.-J. TEUBER und N. GÖTZ, *Chem. Ber.* **87**, 1236 [1954].

3) H.-J. TEUBER und W. RAU, *Chem. Ber.* **86**, 1036 [1953]; H.-J. TEUBER und G. STAIGER, ebenda **88**, 802 [1955].

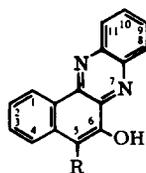
4) Vgl. L. F. FIESER, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 5204 [1930], dort S. 5219.



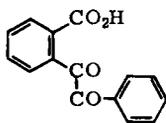
Ia-d



IIa-d



IIIa-d



IV

a: R = H

b: R = CH<sub>3</sub>c: R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

d: R =

Ausbeute zu den roten Nadeln der *o*-Chinone Ib und c oxydieren. Diese sind in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und zersetzen sich bei Einwirkung von verd. Natronlauge sowie beim Kochen mit Wasser alsbald unter Entfärbung.

Der Beweis für die *o*-Chinon-Struktur von Ib und c ergibt sich aus der Bildung der zugehörigen Phenazine III b und c, die dem aus IIa erhaltenen Phenazin IIIa hinsichtlich Löslichkeit, Elektronen- und IR-Spektrum analog sind, beim Benzyl-Derivat Ic außerdem aus dem Abbau mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig zu Benzilcarbonsäure-(2) (IV). Die Phenazinbildung bedarf der Eisessig-Katalyse; sie gelingt z. B. nicht in siedendem Dioxan.

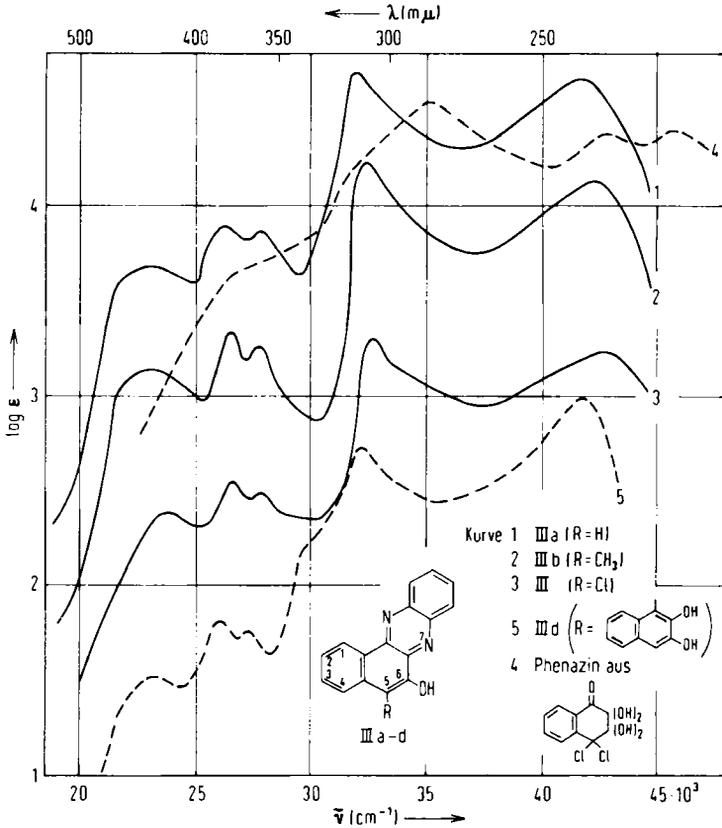
Das IR-Spektrum der Phenazine IIIa–c weist in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution eine scharfe OH-Bande bei 3330–3390/cm auf, die unter anderem für die Angliederung des heterocyclischen Ringes in 1,2- statt in 2,3-Stellung des Chinons spricht. Die Absorptionsspektren der neuen 6-Hydroxy-benzo[*a*]phenazine stimmen mit dem Spektrum des bekannten 5-Chlor-6-hydroxy-benzo[*a*]phenazins<sup>5)</sup> (Abbild. 1) überein.

Die Chinon-Struktur von Ib und c wird auch unmittelbar durch das Absorptionsspektrum (Abbild. 2) bewiesen, das analog den Spektren anderer Naphthochinone<sup>2)</sup> durch drei Banden bei 270, 350–360 sowie bei 490 m $\mu$  gekennzeichnet ist; die Bande bei 490 m $\mu$  zeigt je nach Solvens Feinstruktur, in Chloroform z. B. eine Aufspaltung in zwei Maxima. Das BEERSche Gesetz ist in dem von uns untersuchten Konzentrationsbereich von  $2 \cdot 10^{-3}$  bis  $0,3 \cdot 10^{-4}$  Mol/l streng erfüllt (Ib und c in Dioxan, Äthanol, Chloroform oder Pyridin), was ein Tautomeriegleichgewicht zwischen einer Hydroxychinon- und einer etwaigen Triketonform nahezu ausschließt.

Auch das IR-Spektrum von Ib (vgl. Abbild. 3) und Ic bestätigt mit seiner charakteristischen Bandengruppe<sup>6)</sup> im Bereich von 5,9–6,3  $\mu$  (Schwerpunkt 6,0–6,05  $\mu$ ) die chinoide Struktur.

<sup>5)</sup> TH. ZINCKE und H. NOACK, Liebigs Ann. Chem. **295**, 6 [1897].

<sup>6)</sup> W. FLAIG und J.-CH. SALFELD, Liebigs Ann. Chem. **626**, 215 [1959]; W. OTTING und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 828 [1955].

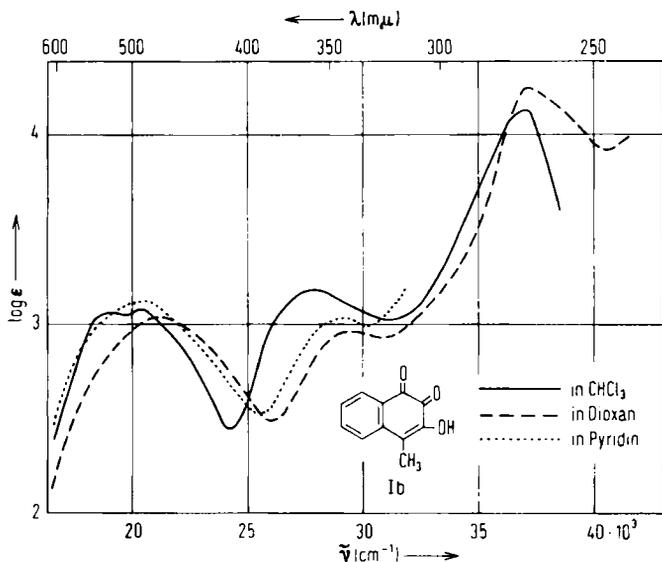


Abbild. 1. Absorptionsspektren (in Dioxan) der Phenazine III a, b und d (Kurven 1, 2 und 5), von 5-Chlor-6-hydroxy-benzo[*a*]phenazin (III, R = Cl, dem hypothetischen 4-Chlor-3-hydroxynaphthochinon-(1.2) entsprechend; Kurve 3) sowie vom Phenazin aus 4,4-Dichlor-1,2,3-trioxo-tetralin-dihydrat<sup>5)</sup> (Kurve 4). Phenazin III b und d sowohl aus den monomeren Chinonen Ib und d als auch aus den dimeren II b und d gewonnen, III a aus dem Dimeren II a oder dessen Hydrat C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> dargestellt. Kurven 2, 3 und 5 gegenüber Kurven 1 und 4 um den Betrag log ε = 0.5, 1.5 bzw. 2.0 nach tieferen log ε-Werten hin versetzt

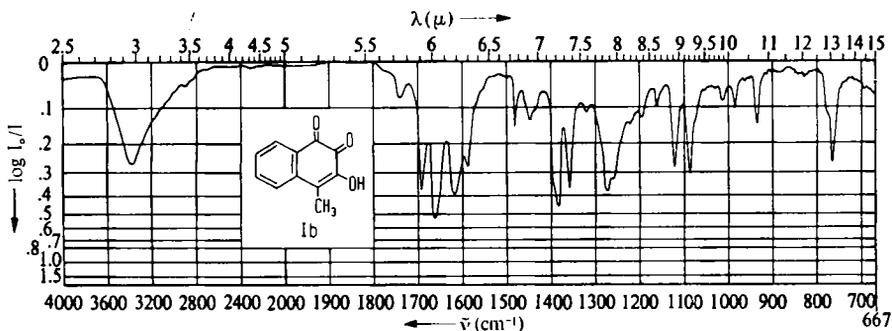
Die Chinone Ib und c besitzen die interessante Eigenschaft, in methanolischer Lösung, rascher unter milder Alkali-Katalyse, sich in schwerer lösliche, höher schmelzende, farblose Dimere umzuwandeln (UV-Spektrum s. Abbild. 4). Diese gehen mit *o*-Phenylendiamin in die gleichen Phenazine III b und c über, die auch aus den roten Chinonen Ib und c erhältlich sind. Wegen der Analogie im reaktiven und physikalischen Verhalten (s. unten) nehmen wir an, daß den Dimeren die II a entsprechende Konstitution II b bzw. c zukommt. Das Phenazin III b entsteht aus II b in 79-proz. Ausbeute.

Erwärmt man II b in Pyridin auf 70° unter Luftabschluß, so hat sich nach 10 Minuten zu 81 % wieder das ursprüngliche, rote Chinon Ib zurückgebildet (Extinktionsvergleich der Absorptionsspektren)<sup>7)</sup>. Diese rückläufige Spaltung unter Bildung des monomeren

<sup>7)</sup> Daß die Umwandlung nicht 100-proz. verläuft, dürfte durch irreversible Nebenreaktionen bedingt sein.



Abbild. 2. Absorptionsspektrum des Chinons Ib in Chloroform ———, Dioxan - - - oder Pyridin ·····



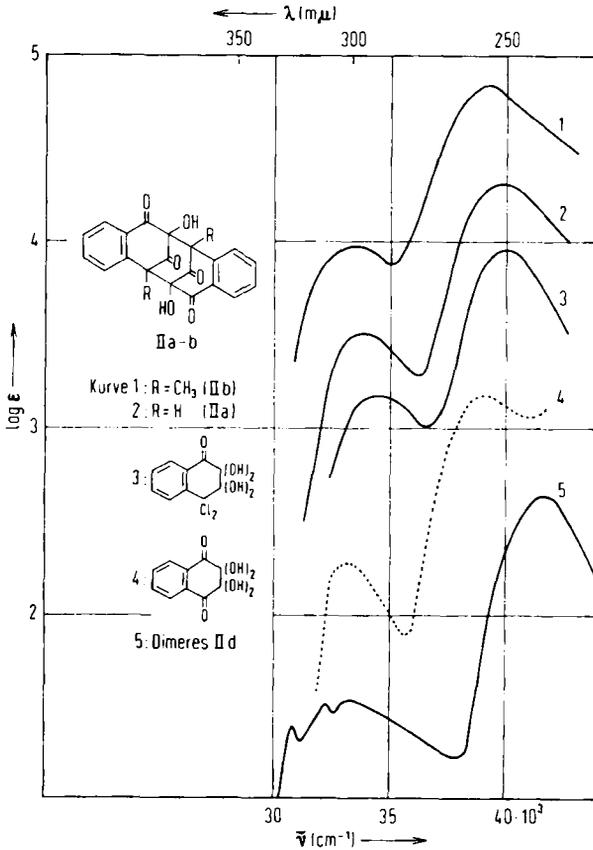
Abbild. 3. IR-Spektrum (KBr) des Chinons Ib

Ausgangschinons vereitelt eine Molekulargewichtsbestimmung nach den üblichen Verfahren, z. B. nach RAST, da auch in geschmolzenem Campher sowie in Phenol, in 4-Amino-cyclohexancarbonsäure-(1)-lactam<sup>8)</sup> und in anderen Lösungsmitteln beim Erwärmen oder Stehenlassen alsbald Rotfärbung eintritt und dann die Molekulargewichte der monomeren Chinone gefunden werden. Nur die Lösungen in heißem Dioxan, allenfalls noch Eisessig oder Nitromethan bleiben farblos<sup>9)</sup>. In der Kälte hingegen sind II a – c sowohl in Wasser als auch in organischen Mitteln fast unlöslich<sup>10)</sup>.

<sup>8)</sup> G. WENDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 425 [1942].

<sup>9)</sup> Wahrscheinlich weil innermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die den Zusammenhalt des Doppelmoleküls mit bewirken, hier nicht aufgebrochen werden.

<sup>10)</sup> Aus diesem Grunde ist uns bisher eine Molekulargewichtsbestimmung mit Hilfe des Osmometers der Firma Mechrolab nicht geglückt.

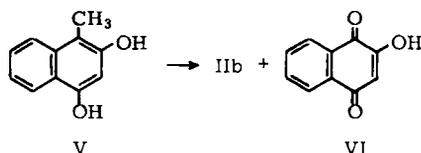


Abbild. 4. UV-Spektren (in Dioxan) der farblosen, dimeren 3-Hydroxy-naphthochinone-(1.2) (IIb) (Kurve 1), IIa (2), II d (5), von 4,4-Dichlor-1.2.3-trioxo-tetralin-dihydrat<sup>5)</sup> (3) sowie 1.2.3.4-Tetraoxo-tetralin-dihydrat<sup>11)</sup> (4). Kurve 1 gegenüber Kurve 2 um den Betrag  $\log \epsilon = 0.5$  nach höheren  $\log \epsilon$ -Werten versetzt; Kurven 4 und 5 gegenüber Kurve 2 um die Beträge  $\log \epsilon = 1.2$  bzw. 2.5 nach tieferen  $\log \epsilon$ -Werten hin verlagert

IIb entsteht ebenfalls bei der Oxydation des 2,4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalins (V) mit Kalium-nitrosodisulfonat in 9-proz. Ausbeute gemeinsam mit dem unter Eliminierung der Methylgruppe<sup>12)</sup> gebildeten 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) (VI, 6%), das mit *o*-Phenylendiamin in das entsprechende Phenazin übergeht. Das als Vorstufe von IIb anzunehmende rote Chinon I b haben wir im vorliegenden Fall nicht isoliert.

<sup>11)</sup> TH. ZINCKE und A. OSSENBECK, Liebigs Ann. Chem. 307, 1 [1899].

<sup>12)</sup> Eine analoge Entalkylierung bei Umsetzungen mit dem FREMYSCHEN Radikal haben wir erst einmal, nämlich bei der Oxydation von 6-Methoxy-2,4-dimethyl-anilin zu 6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) beobachtet: H.-J. TEUBER und M. HASSELBACH, Chem. Ber. 92, 674 [1959], dort S. 680.

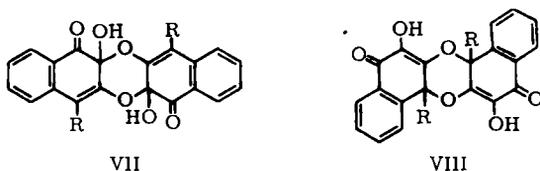


ZUR KONSTITUTION UND BILDUNGSWEISE DER FARBLOSEN, DIMEREN  
3-HYDROXY-NAPHTHOCHINONE-(1.2)

Aus den Ausbeuten bei der Phenazinbildung sowie aus der Rückumwandlung von II b und c in die monomeren Chinone Ib und c beim Erwärmen mit Lösungsmitteln folgt, daß die farblosen Verbindungen aus *o*-Chinon-Einheiten derart aufgebaut sein müssen, daß sie durch Umkehrung des ihre Bildung bewirkenden Vorganges leicht wieder in die Ausgangschinone zerfallen.

Das UV-Spektrum der Dimeren (Abbild. 4) ist in allen Fällen dasjenige eines  $\alpha$ -Tetralon-Derivats<sup>13)</sup>. Es stimmt z. B. überein mit dem Spektrum des als Modellsubstanz herangezogenen 4.4-Dichlor-1.2.3-trioxo-tetralin-dihydrats<sup>5)</sup> (Abbild. 4, Kurve 3), nicht jedoch mit dem Spektrum des zweifach hydratisierten 1.2.3.4-Tetraoxo-tetralins, da hier eine zusätzliche, nicht hydratisierte Oxogruppe in 4-Stellung mit dem Benzolring konjugiert ist und einen bathochromen Effekt bewirkt.

Die Tatsache, daß nach dem UV-Spektrum  $\alpha$ -Tetralon-Derivate vorliegen, wie auch die reversible Bildungsweise lassen zunächst an eine halbacetalarartige, adipoinähnliche<sup>14)</sup> Verknüpfung nach Art der Konstitution VII statt II a denken. Diese Formulierung steht jedoch im Widerspruch zu der relativen Säurebeständigkeit der Verbindungen II a—c und läßt wegen der in 3.4-Stellung vorhandenen Doppelbindung auch ein anderes UV-Spektrum erwarten. Dies gilt ebenfalls für eine etwaige Diosphenol-Struktur VIII<sup>15)</sup>, die außerdem ein anderes IR-Spektrum<sup>16)</sup> bedingen würde. Die Dimeren, obwohl alkaliempfindlich, besitzen ferner keine sauren Eigenschaften und geben keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion.



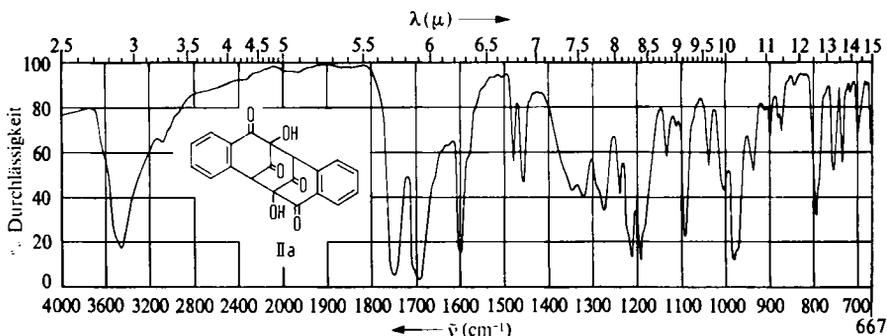
Tatsächlich läßt das IR-Spektrum von II a—c (vgl. Abbild. 5 und Versuchsteil) außer auf die Anwesenheit einer oder mehrerer Hydroxyl-Funktionen mit seinen gleich starken Banden bei 1742 und 1695/cm (5.74 bzw. 5.90  $\mu$ ) auf die Gegenwart von zwei verschieden gebundenen Carbonylgruppen, nämlich einer konjugierten und einer unkonjugierten, schließen. Eine Carbonylabsorption im Frequenzbereich von 1742/cm

<sup>13)</sup> Vgl. R. D. CAMPBELL und N. H. CROMWELL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3456 [1957].

<sup>14)</sup> Vgl. E. H. RODD, Chemistry of Carbon Compounds, Bd. II, S. 200, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1953.

<sup>15)</sup> Vgl. etwa A. E. GILLAM und E. S. STERN, Electronic Absorption Spectroscopy, S. 99, Edward Arnold Publishers, London 1955.

<sup>16)</sup> R. J. W. LE FÈVRE, F. MARAMBA und R. L. WERNER, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2496; vgl. auch W. E. PARHAM, E. L. WHEELER und R. M. DODSON, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1166 [1955]; E. WENKERT und B. G. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 211 [1958].



Abbild. 5. IR-Spektrum des farblosen, dimeren Chinons II a

ist von Verbindungen mit einem zweifach verbrückten Cyclohexandion-(1,4)-System her bekannt<sup>17)</sup>. Das IR-Spektrum ist außerdem mit der Annahme im Einklang, daß die Carbonylfunktionen nach Art nicht enolisierter cyclischer 1,3-Diketone gebunden vorliegen<sup>18)</sup>. Die bei II a vorhandene, Formel VII ausschließende, aliphatische CH-Gruppe gibt sich im Nitroäthan-Lösungsspektrum durch eine Bande bei 2841/cm (3.52  $\mu$ ) zu erkennen.

Weitere, intensive, z. Tl. aufgesplante Banden zeigen die Spektren von II a–c bei etwa 1300 (7.4–7.8  $\mu$ ), 1200 (8.25–8.4  $\mu$ ), 1100–1075 (9.1–9.3  $\mu$ ) sowie besonders bei 980 bis 970/cm (10.2–10.3  $\mu$ ). Ein Vergleich mit den Spektren der entsprechenden monomeren Chinone zeigt, daß insbesondere die Banden bei 1200 und 980/cm neu bzw. wesentlich stärker auftreten.

Berücksichtigt man, daß die Dimerisierung im Gegensatz zu der bekannten Molekülverdoppelung nicht hydroxylierter *o*-Chinone, die nach dem Schema einer Dien-Synthese erfolgt<sup>19)</sup>, durch eine pH-Änderung, und zwar zum schwach Alkalischen hin, bewirkt wird, so wird man der Annahme einer Aldolreaktion, bei der wechselseitig C-2 mit C-4 verknüpft wird, vor anderen Annahmen den Vorzug geben.

Für eine Verknüpfung an C-4 spricht außer dem Fragmentierungsschema des Massenspektrums<sup>20)</sup> die Beständigkeit von II a gegen Selendioxyd in siedendem Eisessig oder Toluol sowie gegen Chlor in Eisessig. Eine freie 4-Stellung sollte unter Bildung des bekannten 1.2.3.4-Tetraoxo-tetralins<sup>11)</sup> angegriffen werden.

Die Annahme einer Aldolreaktion leuchtet ein, wenn man berücksichtigt, daß C-4 sowohl von Seiten der in 3-Stellung befindlichen Sauerstoff-Funktion als auch vinylog von der 1-ständigen Ketongruppe her aktiviert ist. Auch ist die bekanntlich ungünstige Situation zweier in

<sup>17)</sup> O. L. CHAPMAN, H. G. SMITH, R. W. KING, D. J. PASTO und M. R. STONER, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2031 [1963]; vgl. auch Angew. Chem. **76**, 389 [1964].

<sup>18)</sup> B. EISTERT, Angew. Chem. **74**, 120 [1962] und frühere Mitteil.; CH. TAMM und R. ALBRECHT, Helv. chim. Acta **43**, 768 [1960]; ferner auch z. B. S. G. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **82**, 2556 [1960]; TH. A. SPENCER und M. D. NEWTON, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 1019.

<sup>19)</sup> H.-J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 802 [1955]; H.-J. TEUBER, Angew. Chem. **68**, 420 [1956]; L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. **597**, 1 [1955]; L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Chem. Ber. **91**, 2532 [1958]; A. A. PATCHETT und B. WITKOP, J. org. Chemistry **22**, 1477 [1957]; E. ADLER, Angew. Chem. **69**, 272 [1957].

<sup>20)</sup> Über die Massenspektren wird gesondert berichtet werden.

einem Ring benachbarter Carbonylgruppen<sup>21)</sup>, die im vorliegenden Fall wegen der Nachbarschaft der dritten Sauerstoff-Funktion nicht durch Enolisierung gemildert werden kann, bestrebt, sich durch Dimerisierung oder Hydratisierung (s. unten) auszugleichen. Daß bei der Dimerisierung die Aldol- gegenüber einer Dien-Reaktion<sup>18)</sup> bevorzugt ist, hängt offenbar mit der bei geeignetem pH größeren Geschwindigkeit der erstgenannten Reaktion zusammen. Diese entspricht der bekannten, basenkatalysierten Molekülverdoppelung des Diacetyls zu 2.5-Dihydroxy-2.5-dimethyl-cyclohexandion-(1.4)<sup>22)</sup>. In unserem Fall bleibt eine nachfolgende Wasserabspaltung unter Bildung eines *p*-Chinons wegen der BREDTSCHEN Regel aus.

Daß die Carbonylgruppe an C-2 statt derjenigen an C-1 reagiert, entspricht der größeren Reaktionsbereitschaft aliphatischer Ketone, dürfte aber auch sterisch bedingt sein, da in IIa—c die Ringatome beider Molekülhälften, ausgenommen C-3, je in einer Ebene liegen<sup>23)</sup>.

#### WEITERE, AUS 2.3-DIHYDROXY-NAPHTHALIN GEBILDETE OXYDATIONSPRODUKTE

Die Chinonausbeuten bei der Oxydation von Naphtholen mit Kalium-nitrosodisulfonat liegen im allgemeinen zwischen 80 und 100%. Auch im Falle des 1-Methyl- sowie 1-Benzyl-2.3-dihydroxy-naphthalins liegen sie hoch (s. oben). Vom unsubstituierten 2.3-Dihydroxy-naphthalin ausgehend, isoliert man jedoch nur etwa 15% an farblosem Reaktionsprodukt, was sich hier durch Neben- und Folgereaktionen erklärt, die u. a. in 4-Stellung angreifen<sup>24)</sup>.

Das aus 2.3-Dihydroxy-naphthalin gebildete, farblose Produkt fällt im Gegensatz zu den entsprechenden 1-Alkyl-Derivaten zusätzlich in Form eines Dihydrats,  $C_{20}H_{16}O_8$ , an, dessen Wasser selbst nach Trocknen bei 130° im Hochvakuum noch gebunden bleibt. Die hochschmelzende Verbindung ist nur wenig leichter löslich als IIa, aber ebenso zersetzlich, so daß das Molekulargewicht nur massenspektroskopisch ermittelt werden konnte; es stimmt mit dem der wasserfreien Form überein. Mit *o*-Phenylendiamin reagiert das Hydrat unter Bildung des auch aus IIa erhältlichen Phenazins IIIa; von IIa ist es im chemischen Verhalten nicht zu unterscheiden. Daß nur ein Dihydrat, kein Monohydrat beobachtet wird, spricht für eine symmetrische Konstitution.

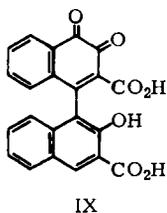
Das UV-Spektrum ist mit demjenigen von IIa (Abbild. 4) deckungsgleich ( $\alpha$ -Tetralon-Struktur); das IR-Spektrum zeigt jedoch nur eine (bisweilen symmetrisch aufgespaltene) CO-Bande bei 1706/cm<sup>25)</sup>, so daß die isolierte Carbonylfunktion von IIa hydratisiert sein sollte.

- 21) N. J. LEONARD und P. M. MADER, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5388 [1950]; P. TOMBOULIAN und C. A. A. BLUMQUIST, J. org. Chemistry **24**, 1239 [1959]; vgl. auch G. S. HAMMOND in M. S. NEWMAN, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 450, John Wiley & Sons, New York 1956; E. S. GOULD, Mechanismus und Struktur in der Organischen Chemie, S. 449, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.
- 22) G. MACHELL, J. chem. Soc. [London] **1960**, 683; vgl. auch H. E. RODD, I. c. <sup>13)</sup>, Bd. I, S. 720.
- 23) Vgl. D. H. R. BARTON und R. C. COOKSON, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **10**, 78 [1956]. — Wegen der Symmetrie des Moleküls wird von uns die gleiche Bezifferung der Ringatome wie bei den monomeren Chinonen gewählt.
- 24) Z. B. oxydativ-hydrolytische Ringsprengungen, die bei mehrwertigen Ketonen der Tetralinreihe leicht eintreten. Vgl. M. M. SHEMAKIN und L. A. SHCHUKINA, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **10**, 261 [1956], dort S. 271.
- 25) R. N. JONES und C. SANDORFY, Chemical Applications of Spectroscopy [A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Bd. IX], S. 449, Interscience Publishers, New York 1956; vgl. auch C. D. GUTSCHE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 786 [1951]; E. SIMONITSCH, W. EISENHUTH, O. A. STAMM und H. SCHMID, Helv. chim. Acta **43**, 58 [1960], dort S. 61.

Ein bei der Oxydation von 2.3-Dihydroxy-naphthalin mit dem FREMYSchen Radikal in schwach alkalischer Lösung (Dinatrium-hydrogenphosphat-Puffer) anfallendes, drittes Reaktionsprodukt,  $C_{20}H_{12}O_5$  (Id), ist in festem Zustand violett, gelöst rot und kommt durch oxydative Kupplung von 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) (Ia) mit dem Ausgangschinon zustande. Mit *o*-Phenylendiamin geht es in das Phenazin III d über, dessen Absorptionsspektrum (Abbild. 1) dem gleichen Typ wie die Spektren der Phenazine III a – c angehört.

Konstitution Id wird durch das Absorptionsspektrum bewiesen, das durch Überlagerung des Spektrums einer Verbindung vom Typ der roten, monomeren 3-Hydroxy-naphthochinone-(1.2) (z. B. Ib) mit dem des 2.3-Dihydroxy-naphthalins zustande kommt. Die für die Chinone Ib und c charakteristischen Absorptionsmaxima bei 490, 358 und 270  $m\mu$  (in Chloroform) sind auch bei Id vorhanden, und das Ausbleiben einer bathochromen Verschiebung ist verständlich, da sicher die beiden Ringsysteme nicht koplanar, sondern senkrecht zueinander angeordnet sind.

Die Tatsache, daß die beiden Molekülhälften als getrennte Chromophore wirken<sup>26)</sup>, sowie der Umstand, daß es nur eine Möglichkeit der C–C-Verknüpfung von 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) mit 2.3-Dihydroxy-naphthalin gibt, sprechen für die Konstitution Id. Auch die Bildung von 1.2.3-Triacetoxy-naphthalin bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Pyridin auf die violette Verbindung kann als Argument für Konstitution Id gewertet werden.



Die zu Id führende Oxydation des 2.3-Dihydroxy-naphthalins in schwach alkalischer Lösung findet ihr Gegenstück in der Bildung des Chinons IX bei der Umsetzung von 3-Hydroxy-naphthalin-carbonsäure-(2) mit dem FREMYSchen Radikal in natriumacetatgepufferter Lösung<sup>27)</sup>. Auch hier wird die Bildung von IX so gedeutet, daß sich Ausgangsnaphthol an zunächst entstandenes Chinon addiert, worauf das so gebildete Hydrochinon zum Chinon dehydriert wird. Spektroskopisch verhalten sich Id und IX völlig analog.

Während die Phenazin-Bildung die *o*-Chinon-Struktur von Id beweist, gibt sich die 3-Hydroxy-*o*-chinon-Struktur durch die Bildung eines farblosen Dimeren (II d) beim Versuch, Id aus Dioxan umzukristallisieren, zu erkennen. Das UV-Spektrum entspricht der Konstitution eines solchen Dimeren<sup>28)</sup> (Abbild. 4).

II d zerfällt beim Erwärmen in Pyridin unter Purpurfärbung wieder in das Ausgangschinon Id. Es liefert mit *o*-Phenylendiamin das gleiche Phenazin III d wie das violette Monomere und geht ebenso wie dieses mit Acetanhydrid/Pyridin in 1.2.3-Triacetoxy-naphthalin über.

Id entsteht bevorzugt, wenn Kalium-nitrosodisulfonat im Unterschuß und in schwach alkalischer Lösung auf 2.3-Dihydroxy-naphthalin einwirkt. Es entsteht regelmäßig aber auch beim Kochen des dimeren 3-Hydroxy-naphthochinons-(1.2) (II a)

26) H. CASSEBAUM, Chem. Ber. 90, 1537 [1957].

27) H. PRACEJUS, Liebigs Ann. Chem. 601, 61 [1956]; vgl. auch H. FERNHOLZ und G. PIAZOLO, Chem. Ber. 87, 578 [1954].

28) Das IR-Spektrum allerdings läßt eine Carbonylabsorption unterhalb von 6  $\mu$  vermissen. Es ähnelt mehr oder weniger dem Spektrum des monomeren Chinons Id, das bei der sehr leicht eintretenden gegenseitigen Umwandlung der beiden Formen anscheinend im KBr-Preßling rückgebildet vorliegt.

mit Wasser, hier allerdings in etwa gleichen Teilen gemeinsam mit einer neuen, ockerbis orangefarbenen Verbindung  $C_{20}H_{10}O_7$ , über die wir gesondert berichten werden; sie ist mit dem in Versuchen älterer Autoren<sup>29)</sup> als 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) angesehenen Produkt identisch. Das violette Chinon Id verdankt im vorliegenden Fall seine Entstehung offenbar einer Disproportionierung von IIa. Die für die Bildung von Id,  $C_{20}H_{12}O_5$ , erforderlichen Reduktionsäquivalente werden bei der Bildung der Verbindung  $C_{20}H_{10}O_7$  zur Verfügung gestellt, die mit Bezug auf das Dimere IIa,  $C_{20}H_{12}O_6$ , nach dem Schema  $- 2 H + O$  entsteht.

### Anhang<sup>30)</sup>

#### DARSTELLUNG VON 2.3- UND 2.4-DIHYDROXY-1-METHYL-NAPHTHALIN (V)

Ausgehend von 2.3-Dihydroxy-naphthalin, gelingt die Darstellung des 1-Methyl-Derivats über die Zwischenstufe des zugehörigen Naphthaldehyds-(1). Wir haben diesen Aldehyd durch Kondensation mit Zinkcyanid und Chlorwasserstoff<sup>31)</sup> statt mit wasserfreier Blausäure<sup>32)</sup> bereitet und durch Umwandlung in sein Semicarbazon und anschließende Zersetzung mit Kaliumhydroxyd in Diäthylenglykol das gewünschte 1-Methyl-Derivat erhalten (Gesamtausb. 15–16%). Versuche, den Aldehyd katalytisch oder nach CLEMMENSEN zu reduzieren, mißlingen.

Auch aus 2.3-Dimethoxy-naphthalin, Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid kann 2.3-Dimethoxy-naphthaldehyd-(1) gewonnen werden, der sich nach WOLFF-KISHNER reduzieren und mit Pyridin-hydrochlorid entmethylieren läßt (Gesamtausb. ebenfalls 15%)<sup>33)</sup>.

2.4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin (V) wird analog aus 2.4-Dihydroxy-naphthalin erhalten. Die Aldehyd-Ausbeute bei Verwendung von Zinkcyanid liegt hier höher (74%) als bei der Verwendung von Blausäure (42%)<sup>32)</sup>. Die Zersetzung des Semicarbazons erfolgt bei etwas höherer Temperatur (180–200°) als im Falle des 2.3-Dihydroxy-Derivats. Die Stufe des Semicarbazons läßt sich jedoch einsparen, da 2.4-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1) unmittelbar katalytisch an Platin zur 1-Methyl-Verbindung hydriert werden kann. Das Mißlingen der Hydrierung beim 2.3-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1) hängt vermutlich mit der hier vorhandenen freien 4-Stellung zusammen, die zur Selbstkondensation Anlaß gibt<sup>34)</sup>.

2.3-Dihydroxy-1-benzyl-naphthalin läßt sich unschwer aus 2.3-Dihydroxy-naphthalin mit Benzylchlorid und Zinkchlorid in Chloroform gewinnen<sup>35)</sup>. Dagegen ist es uns bisher nicht gelungen, 2.3-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1) mit Phenylmagnesiumbromid zum sek. Carbinol umzusetzen, dessen Alkohol-Funktion leicht reduzierbar sein sollte.

29) TH. ZINCKE und H. NOACK, l. c.<sup>5)</sup>, dort S. 19; TH. ZINCKE und A. OSSENBECK, Liebigs Ann. Chem. **307**, 1 [1899]; H. ERDMAN, ebenda **513**, 240 [1934], dort S. 250; P. FRIEDLÄNDER und L. SILBERSTERN, Mh. Chem. **23**, 513 [1902], dort S. 523.

30) Eingegangen am 23. Oktober 1964.

31) R. ADAMS und I. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2373 [1923].

32) G. T. MORGAN und D. C. VINING, J. chem. Soc. [London] **1921**, 177.

33) N. P. BUU-HOI und D. LAVIT, J. org. Chemistry **21**, 22 [1956], und unabhängig G. STEINMETZ, Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1959.

34) Vgl. Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry, Bd. 12 B, S. 1231, Amsterdam 1950.

35) Vgl. N. P. BUU-HOI und P. DEMERSEMAN, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4699.

Herrn Dr. W. MEISE, FARBENFABRIKEN BAYER, danken wir für die massenspektroskopische Bestimmung der Molekulargewichte, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, für die gewährten Beihilfen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE <sup>36)</sup>

Die Darstellung der mit Kalium-nitrosodisulfonat oxydierten Verbindungen, 2,3-Dihydroxy-1-methyl-, 2,3-Dihydroxy-1-benzyl- und 2,4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin, ist am Schluß beschrieben. Das unsubstituierte 2,3-Dihydroxy-naphthalin wurde von der Firma Dr. Th. SCHUCHARDT, München, bezogen.

#### A. Oxydation von 2,3-Dihydroxy-naphthalin

*Farbloses, dimeres 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) (IIa):* 1.6 g (10 mMol) 2,3-Dihydroxy-naphthalin, in 20 ccm Aceton gelöst, werden mit der auf 5° abgekühlten Lösung von 5.9 g Kalium-nitrosodisulfonat (20 mMol + 10% Überschuß) in 200 ccm Wasser und 100 ccm *m*/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> versetzt (Farbumschlag nach Rot). Nach 12–15 Std. bei 0–5° wird der abgeschiedene, braune Niederschlag isoliert, mit Wasser gedeckt und über Calciumchlorid getrocknet. Er wird dann in 10 ccm Chloroform suspendiert, am andern Morgen abgesculot (tief violettrote Mutterlauge) und mit Chloroform gedeckt: Ausb. 150 mg (8.5% d. Th.) *IIa* vom Schmp. 203°. Nach Umkristallisieren aus Eisessig, Dioxan oder aus 25 Tln. siedenden Nitromethans Zers.-P. 224°. Kein Gewichtsverlust bei 80°/15 Torr.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (348.3) Ber. C 68.96 H 3.47  
Gef. C 69.80, 68.91\*) H 3.38, 3.47\*) Mol.-Gew. 348

\*) aus Nitromethan.

UV-Spektrum (Abbild. 4): λ<sub>max</sub> (log ε) 294 (3.50), 250 mμ (4.32) (in Dioxan).

IR-Spektrum (Abbild. 5): 3436, 3077 (schw), 1748, 1695 (5.72 bzw. 5.90 μ), 1600, 1479 und 1458, starke Banden bei 1333 (Schwerpunkt von Doppelbande), 1274, 1212 und 1192, bei 1092, 982, 798, ferner Banden bei 757, 740, 702 und 670/cm (in KBr oder Hostafion-Öl).

Das Lösungs-IR-Spektrum in Nitroäthan zeigt zwei gleich starke Carbonyl-Absorptionen bei 1754 und 1701 (5.70 bzw. 5.88 μ), eine mittelstarke, schmale OH-Bande bei 3454 (2.89 μ) mit einem Trabanten bei 3560 sowie (bei passender Schichtdicke: 0.2 mm) eine gut ausgebildete Bande bei 2841/cm (3.52 μ), einer aliphatischen CH-Gruppe entsprechend. In Dioxan (0.2 mm-Zelle; 0.02 *m* Lösung) beobachtet man außer den beiden CO-Banden bei 1755 und 1704 eine Aromatenbande bei 1603 (6.24 μ) sowie eine schwache Bande bei 1639/cm (6.10 μ). Die OH-Streckfrequenzen sind hier mannigfacher: Aufgespaltene, stärkere Bande bei 3571 und 3507 sowie schwächere, breite Bande bei 3280/cm.

Das nur noch orangefarbene Filtrat des aus dem Oxydationsansatz isolierten Rohprodukts zieht man 25 mal mit je 50 ccm Chloroform aus und engt die vereinigten Auszüge nach Trocknen über Natriumsulfat auf 20 ccm ein. Nach 2 Tagen bei 0–5° werden 130 mg (7% d. Th.) farblos, kristalliner Niederschlag abgesculot, Zers.-P. 194°. Aufkochen mit 3–4 ccm Dioxan, Abfiltrieren von einem bis 230° noch ungeschmolzenen Rückstand, Abkühlen, Verdünnen mit dem gleichen Vol. Wasser und Zusatz von 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zur beginnenden Trübung liefern nach 12stdg. Stehenlassen ein Produkt vom Schmp. 203°, das nunmehr aus reinem Dioxan

<sup>36)</sup> Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden in Schwefelsäure, oberhalb von 250° in Salpeter gemessen. Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer DK 1 der Firma Beckman Instruments, der IR-Spektren (KBr-Preßling) mit dem Gerät von Perkin-Elmer, Modell 21. Die Massenspektren wurden von den in der Ionenquelle bei 200°/10<sup>-5</sup> Torr verdampften Substanzen mit dem Gerät CH 4 der Atlas-Werke aufgenommen.

umkristallisiert werden kann: Farblose Prismen, *dimeres, hydratisiertes 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2)* vom Zers.-P. 206–207°. Umkristallisieren des bei 194° schmelzenden Rohprodukts aus Nitromethan liefert ebenfalls Prismen vom Zers.-P. 206°, jedoch verlustreich. Nach zweitägigem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 40°/15 Torr Schmp. 196°. Gewichtsverlust dabei 3.8%, der sich beim weiteren Trocknen (80° i. Hochvak.) auf 5.3% erhöht (Ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.5%); der Schmelzpunkt ändert sich dabei nicht mehr.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (384.3) Ber. C 62.50 H 4.20 Gef. C 62.37, 62.37 H 3.84, 4.05

Die weitere Trocknung bei 130°/Hochvak. gibt keinen zusätzlichen Gewichtsverlust, die Analyse liefert jedoch einen besseren H-Wert (2. Analyse).

UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> (log ε) 294 (3.50), 250 mμ (4.30) (in Dioxan).

IR-Spektrum: Mehrfach aufgespaltene OH-Bande mit Schwerpunkten bei 3472 und 3322/cm, Banden bei 1706, 1603, 1460, 1361, 1233, 1208, 1163, 1116, 1070, 1036 (sst), 917, 907, starke Banden bei 764, 689 und 680/cm (in KBr oder im Bereich von 2–8 μ auch in Hostafion-Öl). Die Carbonyl-Bande bei 1706/cm (5.86 μ) kann gelegentlich symmetrisch aufgespalten sein (1721 und 1695/cm bzw. 5.81 und 5.90 μ). Das Lösungsmittelspektrum in Dioxan oder Nitroäthan zeigt im allgemeinen eine einheitliche CO-Bande bei 1706 sowie eine Aromaten-Bande bei 1603/cm.

Die hydratisierte Verbindung (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>) löst sich leichter in heißem Dioxan oder in Tetrahydrofuran als die wasserfreie. Beide Stoffe können aus Nitromethan oder Eisessig umkristallisiert werden. In Chloroform oder Äther sind sie fast unlöslich.

Kochen in Eisessig führt in beiden Fällen unter Gelb- bzw. Orangefärbung zur Umwandlung in die ockerfarbene Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (s. unten). Dabei fällt auf, daß sich eine Mischung von hydratisiertem und nicht hydratisiertem, dimerem 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) schneller als die einzelnen Komponenten umwandelt. Die gleiche Umwandlung tritt ein beim Erwärmen von IIa in Pyridin, beim Zusatz von verd. Natronlauge oder von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösung zu einer Lösung von IIa in einem der oben genannten Lösungsmittel.

*Umsetzung von IIa mit o-Phenylendiamin zu 6-Hydroxy-benzo[a]phenazin (IIIa)*: Die Lösung von 60 mg hydratisiertem, dimerem 3-Hydroxy-naphthochinon-(1.2) in 2 ccm heißem Dioxan wird mit der warmen Lösung von 80 mg o-Phenylendiamin in 0.5 ccm Dioxan versetzt. Beim Zusetzen von 5 ccm Eisessig tritt augenblicklich Farbumschlag über Grünschwartz nach Braunrot ein. Nach 24stdg. Stehenlassen werden die abgeschiedenen, grüngelben Kristalle von IIIa isoliert (70 mg). Umkristallisieren durch Lösen in wenig heißem Pyridin und Zusatz von Eisessig bis zur beginnenden Trübung liefert nach Waschen mit Äther grünstichig gelbe Prismen. Zers. oberhalb von 260°. Gewichtsverlust bei 100° i. Hochvak. 0.8, 0.6%.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (246.3) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38  
Gef. C 77.26, 77.74 H 3.95, 4.05 N 11.13

Absorptionsspektrum (Abbild. 1): λ<sub>max</sub> (log ε) 430 (3.68), 380 (3.90), 360 (3.86), 313 (4.70), 240 mμ (4.68) (in Dioxan).

Absorptionsspektrum von 5-Chlor-6-hydroxy-benzo[a]phenazin<sup>5)</sup> zum Vergleich (Abbild. 1): λ<sub>max</sub> (log ε) 418 (3.88), 377 (4.05), 360 (3.99), 307 (4.80), 235 mμ (4.72) (in Dioxan).

Beim nicht hydratisierten, dimeren Chinon IIa (60 mg) wird zur Umsetzung mit o-Phenylendiamin (80 mg) mehr Lösungsmittel benötigt (6 ccm heißes Dioxan + 15 ccm Eisessig). Das gebildete 6-Hydroxy-benzo[a]phenazin (IIIa) verliert beim Trocknen bei 100° i. Hochvak. 8.9% Gewicht.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (246.3) Ber. C 78.03 H 4.09 N 11.38 Gef. C 77.93 H 3.69 N 11.71

*Umwandlung des farblosen, dimeren Chinons IIa in die ockerfarbene Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>:* Die beim Kochen (1/2 Stde., Rückflußkühler) von 500 mg *Dimerem IIa* mit 200 ccm Wasser gebildete klare, gelbe Lösung wird nach Erkalten 5 mal mit je 200 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Auszüge, mit Natriumsulfat kurz getrocknet, engt man auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Abscheidung von fester Substanz ein (an der Kolbenwand brauner Ring). Man läßt über Nacht bei -20° stehen, isoliert das dabei abgeschiedene violette 3-Hydroxy-4-(2,3-dihydroxy-naphthyl-(1))-naphthochinon-(1.2) (Id; 150 mg) und engt die Chloroform-Mutterlauge auf 3-4 ccm ein. Bei -20° kristallisieren 110 mg ockerfarbene Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> vom Zers.-P. 260°, die aus Propanol umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet werden.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (362.3) Ber. C 66.30 H 2.78  
Gef. C 66.27 H 3.23 Mol.-Gew. 360 (ebullioskopisch in Aceton)

UV-Spektrum: λ<sub>max</sub> (log ε) 373 (4.13), 321 (4.10), 251 mμ (4.22) (in Dioxan).

*Einwirkung von Brom:* 174 mg (0.50 mMol) *dimeres Chinon IIa*, in 17 ccm heißem Eisessig gelöst, werden mit 1.6 ccm einer Lösung von *Brom* in Eisessig (10 mMol Br<sub>2</sub>) versetzt, die pro 10 ccm 1 g *Brom* enthält. Nach mehrtägigem Stehenlassen (Kristallisierschale) werden ocker-gelbe Kristalle abgesaugt, aus Eisessig umgelöst und mit Benzol gewaschen (70 mg). Zers.-P. 272°, aus Propanol Zers.-P. 258°. Zur Analyse wurde bei 90°/15 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> (362.3) Ber. C 66.30 H 2.78 Gef. C 66.37 H 3.12

*Versuch der Chlorierung von IIa:* In eine Aufschlammung von 320 mg gepulvertem, *dimerem Chinon IIa* in Eisessig wird unter Rühren so lange *Chlor* eingeleitet, bis Lösung eingetreten ist (6-7 Stdn.). Nach 24stdg. Stehenlassen wird klar filtriert und auf dem Wasserbad bei 15 Torr auf 2 ccm eingeeengt. Die abgeschiedenen Kristalle werden am nächsten Tag isoliert und mit Benzol gewaschen (135 mg vom Zers.-P. 200°, kein Gewichtsverlust beim Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 60°/15 Torr). Das Produkt ist chlorfrei und schmilzt aus Eisessig bei 190-193° (Zers.). Zur Analyse wurde bei 50°/15 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NaOH, anschließend bei 50° i. Hochvak. getrocknet. Gesamtgewichtsverlust 4.3%. Gef. C 60.28 H 4.44. IR-Spektrum: Nur eine CO-Bande bei 1704/cm (5.87 μ).

Nach 6 Monaten hat die gleiche Charge den Zers.-P. 209° oder, nach anschließendem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 60°/15 Torr, 224°. Nach Misch-Schmp. und UV-Spektrum ist die Verbindung identisch mit dem Ausgangsdimeren IIa (ber. C 68.96 H 3.47). Das In-Lösung-Gehen von IIa beim Versuch der Chlorierung in Eisessig sowie die gefundenen Analysenwerte dürften durch die Anlagerung von Wasser und Essigsäure an die Ausgangsverbindung zu deuten sein, die, sowohl hydratisiert als auch nicht hydratisiert, in kaltem Eisessig sehr schwer löslich ist.

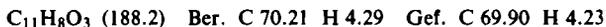
*Versuch der Oxydation von IIa mit Selendioxyd:* Nach 5stdg. Kochen von 87 mg *Dimerem IIa* mit 80 mg *Selendioxyd* in 20 ccm trockenem Toluol oder in Acetanhydrid wird nur Ausgangssubstanz isoliert (keine Selen-Abscheidung).

### B. Oxydation von 2,3-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin

3-Hydroxy-4-methyl-naphthochinon-(1.2) (1b): Man fügt zur Lösung von 1.7 g (10 mMol) 2,3-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin in 25 ccm Methanol die Lösung von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat (22 mMol) in 250 ccm Wasser und 100 ccm m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (Farbumschlag nach Rot). Die alsbald abgeschiedenen, rotbraunen Nadeln von 1b werden nach 4 Stdn. bei 0° abgesaugt, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet (1.0 g).

Das orangefarbene Filtrat wird mit 100 ccm Chloroform extrahiert und der mit Natriumsulfat getrocknete Auszug unter schwachem Vak. auf 15-20 ccm eingeeengt. Nach 12 Stdn.

bei  $-20^{\circ}$  isoliert man weitere 240 mg Chinon Ib (Gesamtausbe. 66% d. Th.). Aus Methanol Zers. ab  $130^{\circ}$ . Analysiert wurde lufttrocken.



Absorptionsspektrum (Abbild. 2):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 490 (3.08), 358 (3.19), 270  $\text{m}\mu$  (4.14) (in Chloroform); 470 (3.04), 340 (2.98), 269  $\text{m}\mu$  (4.26) (in Dioxan); 482 (3.12), 343  $\text{m}\mu$  (3.02) (in Pyridin); 490, 352  $\text{m}\mu$  (in Äthanol). IR-Spektrum s. Abbild. 3.

Das Chinon ist leicht löslich in Äthanol, Methanol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, löslich in Äther. Bei Einwirkung von verd. Natronlauge oder beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich, letztlich unter Entfärbung.

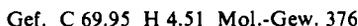
*Umsetzung von Ib mit o-Phenylendiamin zu 6-Hydroxy-5-methyl-benzo[a]phenazin (IIIb):* Die Lösung von 94 mg (0.50 mMol) Ib in heißem Eisessig wird mit der Lösung von 65 mg (0.50 mMol + 20% Überschuß) o-Phenylendiamin in heißem Eisessig aufgekocht. Das gebildete Phenazin IIIb fällt sofort in gelben Nadeln aus, die nach 24 Stdn. isoliert, mit Benzol gewaschen und über Paraffin und Calciumchlorid bei  $70^{\circ}/15$  Torr getrocknet werden. Schmp.  $213^{\circ}$ .



Absorptionsspektrum (Abbild. 1):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 430 (3.63), 377 (3.83), 360 (3.76), 309 (4.72), 236  $\text{m}\mu$  (4.64) (in Dioxan).

*Farbloses, dimeres 3-Hydroxy-4-methyl-naphthochinon-(1.2) (IIb):* Die Lösung von 400 mg rotem, monomeres 3-Hydroxy-4-methyl-naphthochinon-(1.2) (Ib) in 10 ccm Methanol wird bei Zugabe von 20 ccm  $m/6$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  innerhalb von Sek. entfärbt und liefert einen grauen Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet wird (145 mg; 37% d. Th.), Zers.-P.  $234^{\circ}$ .

Nach zweimaligem Umkristallisieren — Lösen der 145 mg in 10 ccm heißem Dioxan und Zugabe von 10 ccm Wasser — Zers.-P. der farblosen Prismen des dimeren Chinons IIb konstant bei  $225-230^{\circ}$ . Kein Gewichtsverlust bei  $60^{\circ}/15$  Torr.



UV-Spektrum (Abbild. 4):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 296 (3.48), 255  $\text{m}\mu$  (4.33) (in Dioxan).

IIb ist unlöslich in Eisessig, Äthanol oder Wasser; sehr schwer löslich in geschmolzenem Campher unter Rotfärbung.

Erwärmt man die Pyridin-Lösung (40 ccm) von IIb 10 Min. in verschlossenem Gefäß auf  $70^{\circ}$ , so wird die farblose Lösung rot, das Dimere IIb geht zu 81% in das Monomere Ib über (Extinktionsvergleich der Absorptionsspektren).

*Umsetzung des dimeren 3-Hydroxy-4-methyl-naphthochinons-(1.2) (IIb) mit o-Phenylendiamin zu 6-Hydroxy-5-methyl-benzo[a]phenazin (IIIb):* Die Lösung von 100 mg dimerem Chinon IIb in 20 ccm siedendem Dioxan wird mit der Lösung von 100 mg o-Phenylendiamin in 20 ccm heißem Eisessig versetzt (Gelbfärbung) und nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Sieden (Rückflußkühler) i. Vak. auf 3–4 ccm eingeeengt. Die abgeschiedenen gelben Kristalle (110 mg) werden nach 5 Stdn. abgesaugt, aus Eisessig umkristallisiert und mit Wasser gewaschen: Gelbe Nadeln von IIIb, Schmp.  $213^{\circ}$ . Zur Analyse wurde bei  $70^{\circ}/15$  Torr getrocknet.



Misch-Schmp. und Spektrum beweisen die Identität mit dem aus dem monomeren 3-Hydroxy-4-methyl-naphthochinon-(1.2) gewonnenen Phenazin IIIb.

### C. Oxydation von 2.3-Dihydroxy-1-benzyl-naphthalin

*3-Hydroxy-4-benzyl-naphthochinon-(1.2) (Ic)*: Die Lösung von 1.25 g (5.00 mMol) 2.3-Dihydroxy-1-benzyl-naphthalin in 125 ccm Aceton wird unter Umschütteln mit der Lösung von 3 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser und 50 ccm *m/6*  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  versetzt. Aus der klaren, roten Mischung scheiden sich nach kurzer Zeit rote Nadeln von *Ic* ab, die nach 2 Stdn. bei 0° isoliert, mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet werden (800 mg; 62% d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 15 Tln. siedendem Benzol Zers.-P. 189°. Zur Analyse wurde bei 30° i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (264.3) Ber. C 77.26 H 4.58

Gef. C 77.23 H 4.68 Mol.-Gew. 252 (kryoskopisch in Dioxan)

Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 488 (3.16), 352 (3.36), 270 (4.20) (in Chloroform); 470 (3.15), 334 (3.33), 269 (4.38) (in Dioxan); 482  $\mu\text{m}$  (3.16) (in Pyridin).

*6-Hydroxy-5-benzyl-benzo[a]phenazin (IIIc)*: Zur Lösung von 264 mg (1.00 mMol) *Ic* in 5 ccm Eisessig fügt man die Lösung von 140 mg *o*-Phenylendiamin (1.30 mMol) in 2 ccm Eisessig. Das gebildete Phenazin *IIIc* scheidet sich fast augenblicklich in gelben Prismen ab. Zers.-P. 217° (aus Eisessig). Zur Analyse wurde bei 50° i. Hochvak. getrocknet.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (336.4) Ber. C 82.12 H 4.79 N 8.33

Gef. C 82.24 H 4.92 N 8.35 Mol.-Gew. 376 (nach Kofler in Campher)

Absorptionsspektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 430 (3.66), 380 (3.94), 362 (3.77), 309 (4.77), 236  $\mu\text{m}$  (4.68).

*Benzil-carbonsäure-(2) (IV) aus 3-Hydroxy-4-benzyl-naphthochinon-(1.2) (Ic)*: Die Lösung von 1 g *Ic* in 5 ccm Eisessig und 5 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd wird 1 Stde. auf 90–100° erhitzt. Aus der gelben Mischung scheiden sich beim Stehenlassen über Nacht gelbe Kristalle der Benzil-carbonsäure-(2) (IV) vom Schmp. und Misch-Schmp. 141.5° ab. Auch das IR-Spektrum stimmt mit demjenigen von authent. Säure IV überein.

*Farbloses, dimeres 3-Hydroxy-4-benzyl-naphthochinon-(1.2) (IIc)*: Die Lösung von 500 mg rotem, monomerem 3-Hydroxy-4-benzyl-naphthochinon-(1.2) (*Ic*) in 70 ccm Methanol wird bei Zugabe von 140 ccm *m/6*  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  augenblicklich entfärbt, und es fällt ein hellgrauer Niederschlag, dimeres Chinon *IIc*, (390 mg; 79% d. Th.) aus, der zunächst aus viel Dioxan (starkes Einengen der zur Übersättigung neigenden Lösung), dann aus heißem Nitrocyclohexan (Einengen auf 1.5 ccm) umkristallisiert wird: Farblose Prismen, nach Waschen mit Benzol Zers.-P. 208°. Zur Analyse wurde bei 60° i. Hochvak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und Paraffin getrocknet.

$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (528.5) Ber. C 77.26 H 4.58 Gef. C 76.96 H 4.59

UV-Spektrum:  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) 301 (3.51), 259  $\mu\text{m}$  (4.38).

Die farblose Substanz löst sich in warmem, verd. Ammoniak gelblich. Die Lösung in Dioxan wird auf Zusatz von *m/6*  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  beim Erwärmen vorübergehend blau, dann gelb und schließlich wieder farblos. Aus diesen Lösungen läßt sich die Ausgangsverbindung *IIc* nicht mehr zurückgewinnen. In geschmolzenem Phenol sowie in Campher ist *IIc* mit blaßroter Farbe löslich.

Die Lösung in Pyridin wird beim Erwärmen (10 Min.) auf 70° rot. Das UV-Spektrum stimmt qualitativ mit dem einer gleichkonzentrierten und gleichvorbehandelten Lösung des monomeren Chinons *Ic* in Pyridin (verschlossenes Gefäß) überein. Ein Vergleich der Extinktionswerte ergibt eine 75-proz. Umwandlung des Dimeren *IIc* in das Monomere *Ic*.

*Umsetzung des Dimeren IIc mit o-Phenylendiamin zu 6-Hydroxy-5-benzyl-benzo[a]phenazin (IIIc)*: Die Lösung von 50 mg dimerem Chinon *IIc* in 5 ccm siedendem Dioxan wird mit der Lösung von 60 mg *o*-Phenylendiamin in 1 ccm Dioxan vereinigt. Erst beim Zusatz von 16 ccm

Eisessig wird die farblose Mischung gelb. Man kocht 30–40 Min., wobei die Farbe nach Tiefgrün bis Schwarz, dann nach Dunkelgelb umschlägt, und läßt 12 Stdn. stehen. Einengen i. Vak. auf 3–3.5 ccm liefert beim Stehenlassen über Nacht gelbe Prismen, nach Waschen mit Benzol vom Schmp. 215°. Aus Eisessig Schmp. und Misch-Schmp. mit 6-Hydroxy-5-benzylbenzo[*a*]phenazin (IIIc) 217°. Zur Analyse wurde bei 50°/15 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Paraffin getrocknet.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (336.4) Ber. C 82.12 H 4.79 N 8.33 Gef. C 82.40 H 4.94 N 8.00

#### D. Oxydation von 2.4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin (V)

*Dimeres Chinon IIb* und 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) (VI): Die Lösung von 1.74 g (10.0 mMol) 2.4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin (V) in 36 ccm Methanol wird mit der Lösung von 6 g Kalium-nitrosodisulfonat in 200 ccm Wasser und 100 ccm m/6 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> vereinigt und das hellrote Gemisch sofort mit Chloroform (5 × 250 ccm) extrahiert. Die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Auszüge werden auf etwa 5 ccm eingengt. Sie liefern nach 24 Stdn. bei –20° 120 mg (6% d. Th.) 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) (VI), bräunliche Prismen vom Schmp. 187–189°, aus Eisessig Schmp. 190° (Lit.: 190°). Zur Analyse wurde bei 50°/15 Torr getrocknet.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (174.2) Ber. C 68.96 H 3.47 Gef. C 68.80 H 3.86

Die aus VI mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig erhaltenen orangegelben Nadeln, 5-Hydroxybenzo[*a*]phenazin, zersetzen sich oberhalb von 320°.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (246.3) Ber. N 11.38 Gef. N 11.71

Aus der mit Chloroform extrahierten wäßr. Oxydationslösung scheidet sich nach mehreren Tagen ein hellbrauner Niederschlag (170 mg) vom Zers.-P. gegen 230° ab. Er besteht im wesentlichen aus *dimerem* 3-Hydroxy-4-methyl-naphthochinon-(1.2) (IIb), das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan und Wasser rein erhalten wird (Ausb. 9% d. Th.). Die nachfolgende Ätherextraktion der wäßr. Reaktionslösung liefert ein zum Teil harziges, uneinheitliches, graues Produkt, das sich nach Trocknen auf Ton unscharf ab 120° zersetzt und nicht näher untersucht wurde.

#### E. Violettes 3-Hydroxy-4-[2.3-dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) (Id) und sein farbloses Dimeres (IId)

Bei der Oxydation von 2.3-Dihydroxy-naphthalin mit Kalium-nitrosodisulfonat unter Bedingungen, die im allgemeinen zur ockerfarbenen Verbindung C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> führen (vgl. eine spätere Veröffentlichung), wurde in einem Fall eine größere Menge violettes Chinon Id erhalten, das sich aus dem eingengten Chloroform-Auszug des Oxydationsansatzes als erstes Produkt abschied. Zers.-P. 276°. Lösungsfarbe Rot. Analysiert wurde das bei 70° i. Hochvak. getrocknete Rohprodukt:

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (332.5) Ber. C 72.29 H 3.64 Gef. C 71.68 \*) H 4.04 \*)

\*) nach Abzug von 0.7% Asche.

Absorptionsspektrum: λ<sub>max</sub> (log ε) 488 (3.25), 358 (3.35), 326 (3.68), 317 (3.52), 311 (3.60), 269 mμ (4.40) (in Chloroform). IR-Spektrum: Außer einer intensiven OH-Bande bei 3413 (2.93 μ) unter anderem Triplett bei 1664, 1637 und 1608 (6.01, 6.11 und 6.22 μ) sowie Trog (stärkste Bande des Spektrums) bei 1230/cm (8.13 μ).

Beim Versuch, das *o*-Chinon aus Dioxan umzukristallisieren, erhält man rötliche, beim Trocknen (20°/15 Torr) völlig farblos werdende Kristalle des *dimeren* Chinons IId vom Zers.-P. 272°. Gewichtsverlust bei 100° i. Hochvak. 46%, entsprechend 6 Moll. Kristall-Dioxan (kein Sublimat).

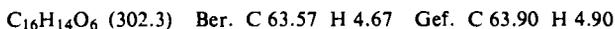
C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> (664.6) Ber. C 72.29 H 3.64 Gef. C 71.96 H 3.63

UV-Spektrum (Abbild. 4):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 327 (3.90), 312 (4.02), 302 (4.05), 238  $m\mu$  (5.12) (in Dioxan).

IR-Spektrum: Bis auf Intensitätsunterschiede ziemlich weitgehend übereinstimmend mit dem vorgenannten IR-Spektrum, jedoch Dublett bei 1637 und 1600/cm (6.11 und 6.25  $\mu$ ) statt Triplett (Rückumwandlung von II d in I d).

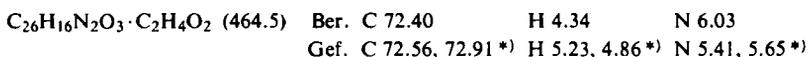
Die Lösung von II d in Dioxan ist hellrot (teilweise Dissoziation?), diejenige in Pyridin wird beim gelinden Erwärmen durch Rückbildung des monomeren Chinons I d violettrot.

*Acetylierung*: 90 mg *violettes I d* oder 90 mg *farbloses Dimeres II d*, in 1–2 ccm heißem Pyridin gelöst, reagieren bei Zugabe von 1 ccm *Acetanhydrid* alsbald unter Aufhellung nach Orange. Die durch Eindunsten an der Luft gewonnenen Kristalle werden aus wenig Eisessig umkristallisiert, Schmp. 249–251°, nach Misch-Schmp., UV- und IR-Spektrum *1.2.3-Triacetoxy-naphthalin*.



UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 296–287 (Plateau, 3.80), 232  $m\mu$  (4.59) (in Dioxan).

*6-Hydroxy-5-[2.3-dihydroxy-naphthyl-(1)]-benzo[a]phenazin (III d)*: Die Lösung von 90 mg *violetter o-Chinon I d* in 2.5 ccm heißem Dioxan oder von 90 mg *farblosem Dimeren II d* in heißem Eisessig wird mit der Lösung von 70 mg *o-Phenylendiamin* (entspr. 2 Moll.) in 2 ccm Eisessig versetzt. Nach mehreren Tagen saugt man die ausgefallenen, gelben Kristalle (70 mg) ab, löst zur Umkristallisation in 2.5 ccm siedendem Dioxan und versetzt mit dem gleichen Vol. Eisessig. Das *Phenazin III d* wird so in gelben Tafeln vom Zers.-P. 290–294° erhalten und zur Analyse bei 70°/15 Torr getrocknet. Es enthält offenbar noch 1 Mol. Essigsäure.



\* nach Trocknen bei 110° i. Hochvak. (Gewichtsverlust 1.6%).

Absorptionsspektrum (Abbild. 1):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 430 (3.52), 383 (3.82), 367 (3.76), 311 (4.73), 240  $m\mu$  (4.98) (in Dioxan).

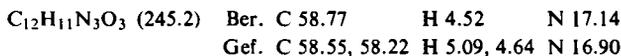
## F. Darstellung einiger Ausgangsverbindungen<sup>30)</sup>

### 1. 2.3-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin

*2.3-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1)*: In die Suspension von 60 g *2.3-Dihydroxy-naphthalin* und 66 g *Zinkcyanid* (mit 1% gepulvertem Kaliumchlorid) in 600 ccm absol. Äther wird unter Rühren während 6 Stdn. kräftig trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach etwa 20 Min. ist eine klare, gelbe Lösung entstanden, aus der sich das gebildete Iminhydrochlorid allmählich als gelbbraunes, zähes Öl abscheidet.

Der Äther wird dekantiert und das Öl in 1.2 l siedendem Wasser aufgenommen; von wenig ungelöstem, dunklem Harz filtriert man rasch ab. Der in gelblich-grauen Nadeln kristallisierende Aldehyd wird nach 1 Stde. isoliert (die Mutterlauge liefert nach Stehenlassen bei 0° noch 10 g unumgesetztes 2.3-Dihydroxy-naphthalin) und aus 30-proz. Äthanol mit Kohle umgelöst: 24 g (35%) *2.3-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1)* vom Schmp. 134.5° (Lit.<sup>31)</sup>: 133.4 bis 134.5°).

*Semicarbazon*: 13.5 g *Aldehyd* in 85 ccm Methanol werden mit 8.5 g *Semicarbazid-hydrochlorid* und 10 g Natriumacetat in 40 ccm Wasser bei 40° vereinigt. Aus dem rotbraunen Gemisch scheidet sich fast augenblicklich das gelbliche, kristalline *Semicarbazon* ab, das aus der nach 1/2 Stde. mit 200 ccm Wasser verdünnten Lösung isoliert wird (16 g). Aus 20 Tln. Eisessig blaßgelbe, verfilzte Nadeln vom Zers.-P. 210–215° (schnelles Erhitzen).



*2,3-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin*: 13 g *2,3-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1)-semicarbazon* werden mit 25 g gepulvertem *Kaliumhydroxyd* und 120 ccm Diäthylenglykol unter anfänglichem Rühren auf 160° und, nach Einsetzen der Gasentwicklung, langsam auf 180° erhitzt, so daß diese nicht zum Stillstand kommt. Nach 6 Stdn. läßt man auf 60° abkühlen, gießt in 400 ccm Wasser, säuert mit konz. Salzsäure an und zieht 8 mal mit je 100 ccm Äther aus. Die vereinigten Auszüge werden mit 100 ccm 5-proz. Natriumhydrogencarbonatlösung, dann mit 100 ccm Wasser gewaschen und nach Trocknen mit Calciumchlorid durch Filtrieren über Aluminiumoxyd (Brockmann) gereinigt. Dieses wird mit 1 l Äther eluiert, der ein hellbraunes Öl hinterläßt, das nach mehreren Tagen bei 0° kristallisiert (5 g; 54%). Aus 80 Tln. Wasser (Aktivkohle) farblose Prismen vom Schmp. 106–107° (Lit.<sup>32)</sup>: 106°).

$C_{11}H_{10}O_2$  (174.9) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.82 H 5.81

Das *Diacetyl-Derivat* wird durch Aufkochen mit Pyridin/*Acetanhydrid*, Stehenlassen (12 Stdn./0°) und Verdünnen mit Wasser als beim Anreiben erstarrendes Öl erhalten. Schmp. 97° (aus 50-proz. Essigsäure).

$C_{15}H_{14}O_4$  (258.3) Ber. C 69.75 H 5.46 Gef. C 69.58 H 5.45

*Dibenzoyl-Derivat*: Mit Pyridin/*Benzoylchlorid* bereitet; Schmp. 155° (aus Eisessig).

$C_{25}H_{18}O_4$  (382.4) Ber. C 78.52 H 4.74 Gef. C 78.08 H 4.40

Versuche, *2,3-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1)* katalytisch<sup>37)</sup> zu hydrieren, mißlingen. Palladium auf Calciumcarbonat oder  $PtO_2$  als Katalysator lieferten in Äthanol. Lösung oder in Eisessig unter nur geringem Wasserstoffverbrauch eine farblose, nicht identifizierte Verbindung vom Schmp. >250°.

Auch die Clemmensen-Reduktion in Äthanol<sup>38)</sup> oder Äthanol + Toluol<sup>39)</sup> versagte.

## 2. *2,4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin (V)*

*2,4-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1)*: In das Gemisch von 30 g *2,4-Dihydroxy-naphthalin*, 30 g *Zinkcyanid*, 0,5 g gepulvertem Kaliumchlorid und 225 ccm absol. Äther wird während 3 Stdn. *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Danach wird die ätherische Lösung abgegossen und der graue, halb feste Rückstand mit 600 ccm Wasser 15 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei der gebildete Aldehyd in braunroten Nadeln ausfällt. Nach 12 Stdn. bei 0° wird abgesaugt, getrocknet (26 g, 74%; Schmp. 209°) und aus 50-proz. Äthanol mit Kohle umkristallisiert: Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 214° (Lit.<sup>31)</sup>: 214°).

Der in 11 Tln. Methanol gelöste Aldehyd liefert nach Zusatz von Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Wasser beim Aufkochen das *Semicarbazon* vom Schmp. 225°.

### *2,4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin*

a) 14 g *2,4-Dihydroxy-naphthaldehyd-(1)* werden an 1,3 g  $PtO_2$  in 350 ccm Methanol bei 60 atü *Wasserstoff* hydriert. Nach 16 Stdn. ist der Druck auf 18 atü konstant bleibend gesunken. Filtrieren und Eindampfen i. Vak. liefern ein braunrotes, festes Harz (Schmp. 70–76°), das durch Destillation bei 1 Torr in eine farblose, halbkristalline Masse übergeht; sie zerfließt an der Luft unter Rotbraunfärbung, erstarrt jedoch nach 3 Wochen bei –20° und schmilzt dann bei 68–70°.

$C_{11}H_{10}O_2$  (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.62 H 5.99

<sup>37)</sup> Vgl. die Hydrierung von *2-Hydroxy-naphthaldehyd-(1)*: A. WINDAUS und H. SCHIELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 846 [1923].

<sup>38)</sup> Vgl. Org. Syntheses 33, 17 [1953].

<sup>39)</sup> P. P. T. SAH, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 59, 1029 [1940]; 60, 373 [1941].

*Bis-benzolsulfonsäureester*: Durch Umsetzung mit *Benzolsulfochlorid* in 4 Tln. Pyridin (12 Stdn./20°) und Eingießen in Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 93° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{18}O_6S_2$  (454.4) Ber. C 60.79 H 3.99 Gef. C 60.80 H 3.83

b) 1.1 g *Semicarbazon* werden mit 2.13 g gepulvertem *Kaliumhydroxyd* in 10 ccm Diäthylenglykol unter Stickstoff 1 Stde. auf 180–200° erhitzt. Nach Erkalten wird in Wasser gegossen, mit verd. Salzsäure angesäuert, mit insgesamt 60 ccm Äther extrahiert und dessen Abdampfrückstand i. Hochvak. destilliert: 100 mg (~10%) *2.4-Dihydroxy-1-methyl-naphthalin*. *Bis-benzolsulfonsäureester*: Schmp. 92°.

### 3. *2.3-Dihydroxy-1-benzyl-naphthalin*

21 g *2.3-Dihydroxy-naphthalin* werden mit 16 g *Benzylchlorid* und 18 g *Zinkchlorid* in 160 ccm Chloroform 3 Stdn. gekocht. Nach Waschen mit 150 ccm Wasser, 2 mal 150 ccm 2*n* HCl und Trocknen mit Natriumsulfat wird eingedampft, gegen Ende i. Vak. Der harzige Rückstand wird zur Entfernung von unumgesetztem *2.3-Dihydroxy-naphthalin* 5 mal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht, getrocknet und i. Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf bei 200°/2 Torr (Ausgangsmaterial) gehen bei 210–220°/0.1 Torr 11–12 g (34%) *2.3-Dihydroxy-1-benzyl-naphthalin* als halbfeste Masse über. Lösen in 40 ccm Aceton, Einengen auf dem Wasserbad und Eingießen des Sirups in 20 ccm Wasser liefern nach Stehenlassen ein kristallines Produkt vom Schmp. 85–88°.

*Bis-benzolsulfonsäureester*: 500 mg *2.3-Dihydroxy-1-benzyl-naphthalin* werden mit 1.3 g *Benzolsulfochlorid* in 2 ccm Pyridin aufgeköcht. Nach 24 Stdn. wird in Wasser gegossen und der Niederschlag am anderen Tag abgesaugt. Trocknen, Aufkochen mit 100 ccm *n*-Propanol zur Entfernung einer Verunreinigung und dreimaliges Umkristallisieren des Ungelösten aus *n*-Propanol ergeben 280 mg *Bis-benzolsulfonsäureester* vom Schmp. 208°.

$C_{29}H_{22}O_6S_2$  (530.5) Ber. C 65.66 H 4.18 S 12.64 Gef. C 65.88 H 4.04 S 12.41