

Hans Musso

Wasserstoffbrücken, XII¹⁾

Intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Hydroxy-, Amino- und Nitrogruppen am Naphthalin in 1.2-, 2.3- und 1.8-Stellung

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 14. Dezember 1970)

Gemessen an der langwelligen Verschiebung der OH-Bande in den IR-Spektren wird die intramolekulare H-Brücke bei Nitro-naphtholen in der Reihenfolge 1.2 > 2.3 und > 1.8 immer schwächer; im Gegensatz dazu liegt bei den Amino-naphtholen im 1.8-Derivat die stärkste OH–N-Brücke vor. Die H-Brücken bei 2.3- und 1.8-Nitro-naphthylamin werden erneut untersucht und die geometrischen Voraussetzungen für die Festigkeit solcher H-Brücken besprochen.

Hydrogen-bonds, XII¹⁾

Intramolecular Hydrogen Bonding in 1.2-, 2.3- and 1.8-Hydroxy-, Amino- and Nitro-Naphthalene Derivatives

The strength of intramolecular H-bonds is decreased in nitro-naphthols in the order 1.2, 2.3 and 1.8 as measured from the shifts of the OH-stretching frequencies in the i. r. spectra. Among the amino-naphthols the OH–N-bond is strongest in the 1.8-derivative. The occurrence of H-bonds in nitro-naphthylamines has been reinvestigated. The effects of geometry on the strength of intramolecular H-bonds are discussed.

Es ist schon lange bekannt, daß in *o*-Nitro-phenolen und -anilinen eine H-Brücke von der OH- bzw. NH₂- oder NH-Gruppe zum Sauerstoffatom der Nitrogruppe vorliegt^{2,3)}. Gemessen an der langwelligen Verschiebung der O–H- bzw. N–H-Valenzschwingungsfrequenz im IR-Spektrum wird diese Wechselwirkung verstärkt, wenn Methyl- und tert.-Butylgruppen die Brückenköpfe aufeinander drücken^{4,5)}. Die Nitrogruppe kann durch einen *o*-ständigen tert.-Butyl-Rest soweit aus der Benzolebene verdrillt werden, daß die H-Brücke wieder geschwächt wird und seitlich an die π -Elektronen der Nitrogruppe angreift^{4,5)}. Im *o*-Amino-phenol gibt es keine H-Brücke^{6,7)}, und es bedarf einer tert.-Butylgruppe in *o*-Stellung zur OH-Gruppe, um eine solche zu erzwingen⁵⁾.

¹⁾ XI. Mitteil.: I. Leupold und H. Musso, Liebigs Ann. Chem. (1971), im Druck.

²⁾ G. C. Pimentel und A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman and Co., San Francisco, London 1960.

³⁾ M. Tichy in R. A. Raphael, E. C. Taylor und H. Wynberg, Advances in Organic Chemistry, S. 115, Interscience Publishers, New York 1965.

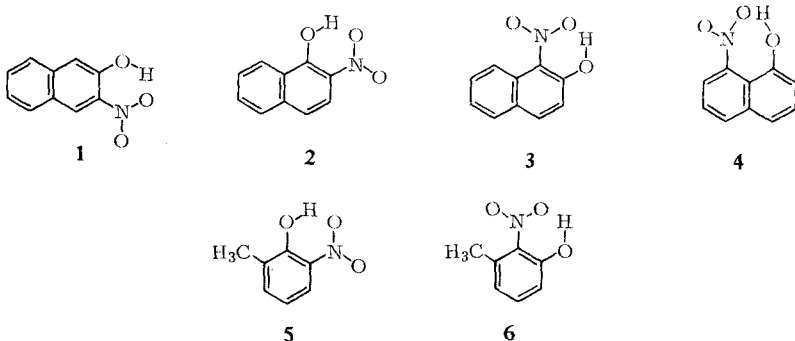
⁴⁾ H. Musso, Chem. Ber. **95**, 1722 (1962).

⁵⁾ H. Musso und K. H. Bantel, Chem. Ber. **102**, 686 (1969).

In dieser Arbeit wird IR-spektroskopisch untersucht, wie sich die H-Brücken zwischen diesen Gruppen am Naphthalin ändern, wenn man die 1.2-, 2.3- und 1.8-Stellung miteinander vergleicht.

Nitro-naphthole

Im 3-Nitro-naphthol-(2) (**1**) ist die H-Brücke schwächer ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}} -283/\text{cm}$) als im *o*-Nitro-phenol ($-361/\text{cm}$), im 2-Nitro-naphthol-(1) (**2**) ($\sim -530/\text{cm}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \sim 190$) und im 1-Nitro-naphthol-(2) (**3**) ($\sim -500/\text{cm}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} \sim 580/\text{cm}$) dagegen deutlich stärker als bei Benzolderivaten, auch wenn man diese mit 2-Nitro-6-methyl-phenol (**5**) ($-393/\text{cm}$) und 2-Nitro-3-methyl-phenol (**6**) ($-411/\text{cm}$) vergleicht, um den sterischen Effekt des Wasserstoffatoms in 8-Stellung zu berücksichtigen.



Während sich beim Vergleich von **5** und **6** der Druck der Methylgruppe auf die Nitrogruppe gegenüber der OH-Gruppe noch deutlich durch eine langwellige Verschiebung und vor allem eine starke Verbreiterung bemerkbar macht, ist dieser Unterschied bei **2** und **3** nicht so ausgeprägt, denn beide Verbindungen zeigen sehr breite, von den C-H-Valenzschwingungen überlagerte Banden, für die ein genaues Intensitätsmaximum auch bei der Deuterierung nicht direkt angegeben werden kann, sondern nur ein Bandenschwerpunkt (Tab. 1, Abbild. 1). Nach der Röntgenstrukturanalyse beträgt bereits beim 1.5-Dinitro-naphthalin der Verdrillungswinkel der NO_2 -Gruppe im Kristall 49° ⁸⁾, danach muß auch in **3** die Nitrogruppe verdrillt sein, und nach der Bandenbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ deutlich stärker als bei **2**.

Die Unterschiede der CC-Bindungslängen im Naphthalin (1.2: 1.365 Å, 2.3: 1.404 Å) und im Benzol (1.396 Å) spiegeln sich auch hier in der H-Brückenfestigkeit wider, wie es bei H-Brücken zwischen anderen Substituenten bereits nachgewiesen wurde⁹⁾.

Im Spektrum des 8-Nitro-naphthols-(1) (**4**) (Abbild. 1) erkennt man zwei OH-Banden; die bei 3602/cm muß freien OH-Gruppen und die bei 3384/cm ($\Delta\tilde{\nu} -218/\text{cm}$) intramolekular assoziierten zugeordnet werden. Nach der langwelligen Verschiebung der zweiten Bande zu urteilen muß die H-Brücke zur NO_2 -Gruppe hier viel schwächer sein als im 2.3-Derivat **1**, obwohl der Abstand der OH- und NO_2 -Gruppen eigentlich

⁶⁾ A. W. Baker und A. T. Shulgin, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5358 (1958).

⁷⁾ H. Musso und G. Sandrock, Chem. Ber. **97**, 2076 (1964).

⁸⁾ J. Trotter, Acta crystallogr. **13**, 95 (1965).

⁹⁾ I. M. Hunsberger, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5626 (1950); I. M. Hunsberger, H. S. Gutowski, W. Powell, L. Morin und V. Bandurco, ebenda **80**, 3294 (1958).

Tab. 1. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] der OH-Valenzschwingungen von Nitro-phenolen und Naphtholen in $2 \cdot 10^{-3}$ m CCl_4 -Lösung

	$\tilde{\nu}_{\text{OH}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$	$\Delta\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}_{\text{OD}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$
Phenol	3610	18			
4-Nitro-phenol	3601	20			
2-Nitro-phenol	s 3515 3240	82	---361		
2-Nitro-6-methyl-phenol (5)	s 3450 3208	110	---393		
2-Nitro-3-methyl-phenol (6)	s 3350 3190	405	---411		
2-Nitro-3,6-dimethyl-phenol	3550—2700 max 3120	590	---480		
Naphthol-(1)	3611	20		2664	
Naphthol-(2)	3610	18		2664	
5-Nitro-naphthol-(1)	3600	22			
3-Nitro-naphthol-(2) (1)	3317	75	---283	2469	75
2-Nitro-naphthol-(1) (2)	3500—2700 s 3350 max 3070	190	---530	2510—2100 s 2450 max 2350	190
2,4-Dinitro-naphthol-(1)	3550—2750 s 3350 max 3080	190	---520		
1-Nitro-naphthol-(2) (3)	3600—2550 s 3190 max 3100	580		2620—2050 s 2480 2370	300
8-Nitro-naphthol-(1) (4)	3602 (0.46) *) 3384 (0.29) *)	21 120	---218	2659 2518	16 80

s = Schulter. *) Relative Intensitäten.

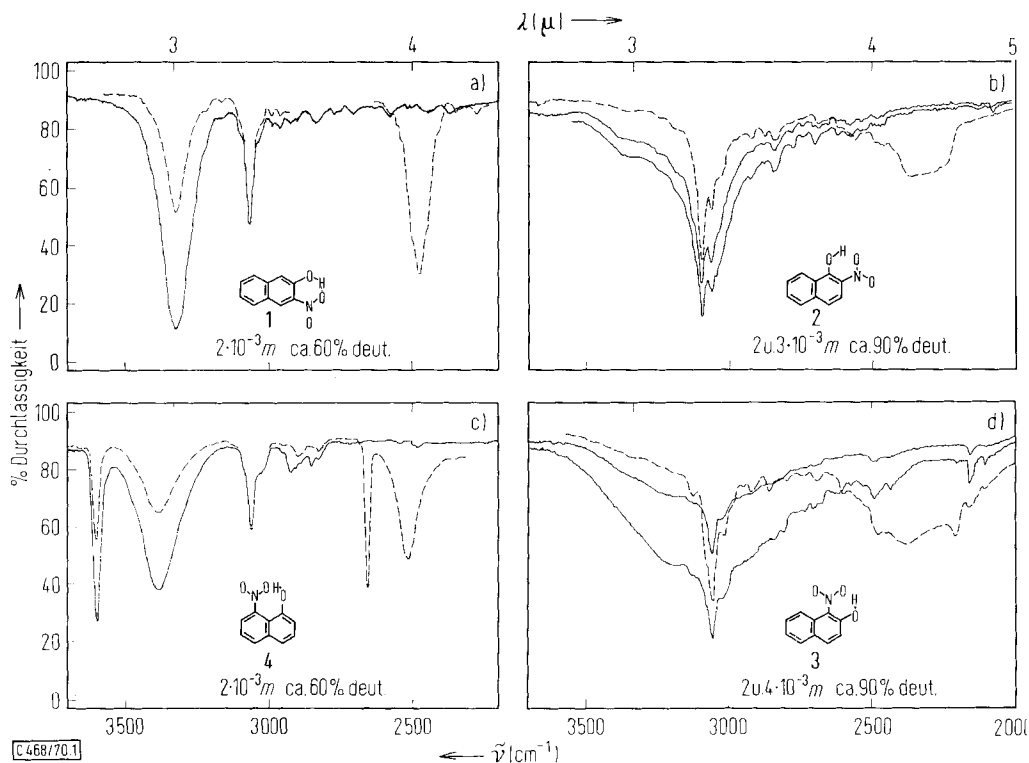
kleiner sein sollte. Offenbar wird im 1,8-Derivat **4** die NO_2 -Gruppe durch den benachbarten Substituenten so stark aus der Molekülebene verdreht, daß es gar nicht mehr zu einer annähernd ebenen $\text{OH} \cdots \text{ONO}$ -Brücke kommen kann, sondern nur noch

zu einer schwächeren $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Brücke, die auch in den Spektren der anderen *o*-Nitrophenole und -naphthole an der breiten Schulter im Bereich von 3350—3500/ cm zu

erkennen ist. Das Symbol $\text{OH} \cdots \text{N}$ -Brücke soll andeuten, daß die O—H-Bindung

seitlich auf die NO_2 -Gruppe gerichtet ist, wobei man nicht entscheiden kann, ob die π -Wolke der NO_2 -Gruppe mehr am Sauerstoff oder am Stickstoff berührt wird. Das spektroskopische Bild entspricht dem, das man bei der sterischen Kompression von *o*-ständigen OH- und NO_2 -Gruppen am Benzolring durch tert.-Butylgruppen erhält⁹⁾. Über den Abstand der Brückenköpfe und den Verdrehungsgrad der NO_2 -Gruppe läßt sich hieraus keine genaue Aussage treffen, denn die Strukturanalysen bei anderen 1,8-Derivaten des Naphthalins zeigen, daß die Bindungswinkel aufgeweitet sind¹⁰⁾.

¹⁰⁾ V. Balasubramanian, Chem. Reviews **66**, 567 (1966); J. R. Holden und C. Dickinson, Chem. Commun. **1969**, 144.



Abbild. 1. Ausschnitte aus den IR-Spektren der Nitro-naphthole in $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ CCl_4 -Lösung, Schichtdicke 5 cm, — — — partiell deuteriert

Die IR-Spektren und H-Brücken der Nitro-naphthole 2, 3 und 4 sind bereits von Luther und Günzler¹¹⁾ gemessen und diskutiert worden. Die dort angegebenen Schwingungswellenzahlen und abgebildeten Spektren sind jedoch von den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen sehr verschieden. Die Ursachen dafür liegen wohl in den heute wesentlich verbesserten Spektrometern und in einem Falle mit Sicherheit an der zur Messung verwendeten Substanz. Die Autoren haben ihr vermeintliches 4 (Schmp. $210\text{--}212^\circ$) durch Diazotieren und Verkochen aus 8-Nitro-naphthylamin-(1) hergestellt, während Morrison und Heinritz¹²⁾ nach dieser Methode kein 4 erhalten konnten und später für ein auf ganz anderem Wege dargestelltes 4 ein Schmp. von $130\text{--}133^\circ$ ¹³⁾ angegeben wurde. Die Nacharbeitung der nicht genau beschriebenen Verkochung¹¹⁾ unter verschiedenen Bedingungen lieferte bei sorgfältiger Chromatographie keine Spur 4, sondern als einzige schnell eluierbare Produkte Naphthazarin (Schmp. $220\text{--}225^\circ$) und Juglon in geringer Menge. Die Verkochung von diazotiertem 8-Nitro-naphthylamin-(1) zu 4 gelingt jedoch mit einer Ausbeute von 32%, wenn man nach der Variante von Lewin und Cohen¹⁴⁾ verfährt.

11) H. Luther und H. Günzler, Z. Naturforsch. **10b**, 445 (1955).

12) D. C. Morrison und D. W. Heinritz, J. org. Chemistry **27**, 2229 (1962).

13) D. C. Morrison, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1526.

14) A. H. Lewin und T. Cohen, J. org. Chemistry **32**, 3844 (1967).

Amino-naphthole

Die Amino-naphthole sind, ausgenommen das 1.8-Derivat, wegen ihrer intermolekularen Assoziation im Kristall in Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig löslich. Die IR-Spektren in KBr zeigen bei allen untersuchten Verbindungen übereinstimmend sehr breite OH-Banden im Bereich von 3200–2200/cm (Tab. 2). Aus den Spektren in gesättigter CCl₄-Lösung läßt sich für das 3-Amino-naphthol-(2) ebenso wie im *o*-Amino-phenol⁷⁾ keine H-Brücke zwischen der OH- und NH₂-Gruppe nachweisen. Wie in den Spektren der 1.4- und 8.2-Derivate erkennt man lediglich die freie OH-Gruppe bei 3611/cm und die NH₂-Banden bei 3496 und 3402/cm (Tab. 2). Die etwas größere Aufspaltung $\nu_{as} - \nu_s$ von 94/cm gegenüber denen, die für die eben genannten Modellverbindungen beobachtet werden (76 und 78/cm), deutet zwar auf eine etwas stärkere sp²-Hybridisierung der Aminogruppe hin, doch ist der Effekt nicht groß genug, um mit Sicherheit auf eine N—H···O-Brücke schließen zu können¹⁵⁾.

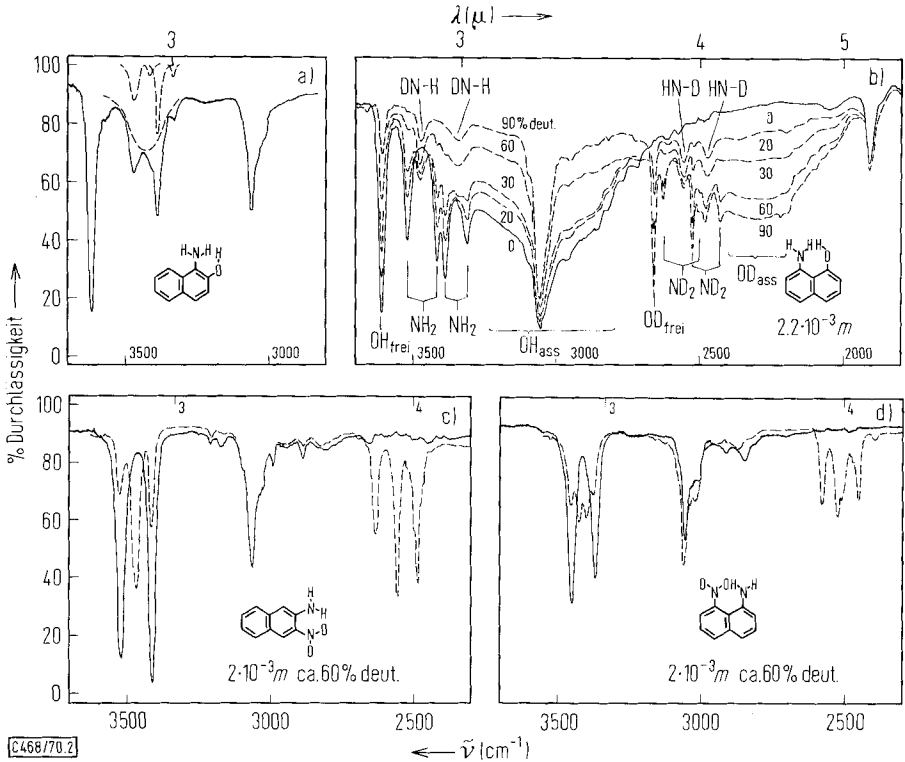
Im Spektrum des 1-Amino-naphthols-(2) ist bei einem geringen Anteil der Moleküle deutlich eine OH···N-Brücke angezeigt. Neben den Banden für die freie OH-(3615/cm) und NH₂-Gruppe (3471, 3389/cm) erkennt man an der breiten OH-Bande um 3440/cm und den z. T. verdeckten weiteren NH₂-Banden (3416 und 3330/cm) die Assoziation (Tab. 2, Abbild. 2).

Tab. 2. Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] der OH- und NH₂-Valenzschwingungen von Hydroxy- und Nitro-naphthylaminen und Modellverbindungen in 2 · 10⁻³ m CCl₄-Lösung

	$\tilde{\nu}$ OH	$\tilde{\nu}_{as}$ NH ₂	$\tilde{\nu}$ DN—H	$\tilde{\nu}_s$ NH ₂	$\nu_{as} - \nu_s$	$\tilde{\nu}_{1/2}$	$\tilde{\nu}$ OD	$\tilde{\nu}_{as}$ ND ₂	$\tilde{\nu}$ HN—D	$\tilde{\nu}_s$ ND ₂
4-Amino-naphthol-(1)	KBr	3365 3335		3285	80					
	CCl ₄ *)	3400—3200 OH ass 3614 OH frei 3455		3379	76		2670			
8-Amino-naphthol-(2)	KBr	3391		3308	83					
	CCl ₄ *)	3400—2200 OH ass 3609 OH frei 3466		3388	78	19				
3-Amino-naphthol-(2)	KBr	3373		3284	89					
	CCl ₄ *)	3400—2200 OH ass 3611 OH frei 3496		3402	94	18				
1-Amino-naphthol-(2)	KBr	3386		3313	73					
	CCl ₄ *)	3400—2200 OH ass 3615 OH frei 3440 br OH ass		3389 3330	83 ~86	~130	2672			
8-Amino-naphthol-(1)	KBr	3382		3308	74					
	CCl ₄	3400—2200 OH ass 3605 OH frei 3550—2550 max	3050 OH ass				20 2657 OD frei 520 2700—2000 max	2380 OD ass		
3-Nitro-naphthylamin-(2)		3515	3469	3411	104		2629	2556	2502	2502
		3385	3345 br	3308	77		2525	2478	2428	2428
8-Nitro-naphthylamin-(1)		3515	3461	3406	109		2629	2555	s 2496 2485 s 2475	s 2496 2485 s 2475
		3455	3424	3401	3373	82	2580	2529	s 2517	2452

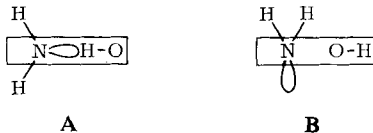
s = Schulter. *) Gesättigte Lösung.

15) P. J. Krueger, Spectrochim. Acta [Amsterdam] **19**, 705 (1963).



Abbild. 2. Ausschnitte aus den IR-Spektren von a) 1-Amino-naphthol-(2), b) 8-Amino-naphthol-(1), c) 3-Nitro-naphthylamin-(2) und d) 8-Nitro-naphthylamin-(1) in $2 \cdot 10^{-3} m$ CCl_4 -Lösung, Schichtdicke 5 cm, - - - - - partiell deuteriert

Beim gut löslichen 8-Amino-naphthol-(1) dagegen ist die intramolekulare $O \cdots H \cdots N$ -Brücke wesentlich stärker. In CCl_4 -Lösung erkennt man unabhängig von der Konzentration neben der freien OH-Gruppe ($3605/cm$) eine etwa $520/cm$ breite Bande bei $3050/cm$. Diese Bande wird von vier $N-H$ -Banden überlagert, die man zwei NH_2 -Gruppen in den Konformationen **A** und **B** zuordnen muß (Tab. 2, Abbild. 2). Die eine NH_2 -Gruppe dient als Akzeptor für die $O \cdots H \cdots NH_2$ -Brücke und besitzt höheren sp^3 -Charakter und einen kleineren $H-N-H$ -Winkel¹⁵⁾ als die andere. Deshalb werden die beiden Banden bei 3385 und $3308/cm$ mit dem geringeren Abstand ($\nu_{as} - \nu_s = 77/cm$) dieser Konformation **A** zugeordnet.



Da in **A** die Resonanz des freien Elektronenpaares der NH_2 -Gruppe zum Aromaten unterbrochen ist, entsprechen Bandenlage und Wellenzahldifferenz denen eines aliphatischen Amins.

Die andere Konformation **B** führt zu den Banden bei 3515 und 3411/cm, deren Lage und Differenz mit einer schwachen N—H···OH-Brücke gedeutet werden könnte. Eine dieser Brücke entsprechende zweite OH-Frequenz, wie z. B. beim 2-Amino-äthanol¹⁶⁾, ist jedoch nicht zu erkennen. Beide Bandengruppen lassen bei partieller Deuterierung nur jeweils eine DN—H-Schwingung (3345 und 3469/cm) erkennen, doch wird die Zuordnung besonders im N—D-Bereich wegen der Überlagerung mit der breiten O—D-Bande unsicher (Abbild. 2). Somit kann hier eine durchaus günstige N—H···O-Brücke nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Nitro-naphthylamine

Die H-Brücken in den **1** bis **4** entsprechenden Nitro-naphthylaminen sind wiederholt untersucht und diskutiert worden^{15, 17, 18)}. Nach der Bandenlage und der Differenz zwischen ihrer antisymmetrischen und symmetrischen N—H-Valenzschwingung besteht über die N—H···ONO-Brücken in den 1.2- und 2.1-Derivaten kein Zweifel ($\nu_{as}-\nu_s$ 133 und 122/cm¹⁵⁾), das 2.3-Derivat besitzt nur eine sehr schwache ($\nu_{as}-\nu_s$ 109/cm) und im 8-Nitro-naphthylamin-(1) ist sie umstritten¹⁸⁾ ($\nu_{as}-\nu_s$ 109/cm^{15, 19)}, 82/cm¹⁷⁾, Tab. 2: 82/cm).

Mit Hilfe der partiellen Deuterierung^{5, 7, 20, 21, 22)} läßt sich zeigen, daß beim 2.3-Derivat zwischen ν_{as} 3515 und ν_s 3406/cm nur eine wenig unsymmetrische DN—H-Bande bei 3461/cm erscheint und die Halbwertsbreite der HN—D-Bande praktisch die gleiche ist wie die der ND₂-Banden (Abbild. 2). Somit sind die beiden Kraftkonstanten der H—N—H-Gruppe nicht deutlich verschieden.

Im Spektrum des partiell deuterierten 1.8-Derivats liegen jedoch jeweils zwei einwandfrei getrennte DN—H- und HN—D-Valenzschwingungen bei 3424, 3401 und 2529, 2517/cm vor. Obwohl die Differenz zwischen der antisymmetrischen und symmetrischen NH₂-Frequenz mit nur 82/cm deutlich geringer ist als im 2.3-Derivat, zeigt die partielle Deuterierung eine wesentlich stärkere Unsymmetrie dieser beiden N—H-Bindungen der NH₂-Gruppe an. Das ist aber kein Beweis für eine stärkere H-Brücke. Auf den stärkeren sp³-Charakter der Aminogruppe im 1-Naphthylamin gegenüber der 2-Verbindung hat schon *Krueger* hingewiesen¹⁵⁾.

Für die Nitrogruppe bedeutet der Übergang von der 1.2- und 2.3- zur 1.8-Stellung formal die Erweiterung vom 6- zum 7-Ringchelat und praktisch eine drastische Verschlechterung der Akzeptorfähigkeit für eine H-Brücke, für die Aminogruppe ist es ein Übergang vom 5- zum 6-Ringchelat und eine deutliche Verbesserung. Man könnte geneigt sein, dieses vor allem der Resonanzstabilisierung im 6-Ringchelat zuzuschreiben. Die Verschiebungen in den Spektren entsprechen aber sehr genau denen, die man bei *o*-Nitro- und *o*-Amino-phenolen beobachtet, wenn man die funktionellen Gruppen durch tert.-Butylgruppen aufeinanderdrückt⁵⁾, und hierbei ändert sich die Glieder-

16) *P. J. Krueger* und *H. D. Mettee*, *Canad. J. Chem.* **43**, 2970 (1965).

17) *A. Bryson* und *R. L. Werner*, *Austral. J. Chem.* **13**, 456 (1960).

18) *L. K. Dyllal*, *Spectrochim. Acta* [Amsterdam] **25 A**, 1727 (1969).

19) Bei der Wellenzahl von ν_s handelt es sich in l. c.¹⁵⁾ offenbar um einen Druckfehler, 3347 statt 3374.

20) *A. G. Moritz*, *Spectrochim. Acta* [Amsterdam] **18**, 671 (1962).

21) *A. N. Hambly* und *B. V. O'Grady*, *Chem. and Ind.* **1962**, 459.

22) *A. N. Hambly* und *B. V. O'Grady*, *Austral. J. Chem.* **17**, 860 (1964).

zahl der intramolekularen H-Brückenringe nicht. Somit wird auch bei den Naphthalinderivaten die rein geometrische Voraussetzung, wie Abstand der Brückenkopf- atome und Winkel der Bindungen zwischen den Brückengliedern, für die Festigkeit einer H-Brücke deutlich.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danke ich für die Unterstützung, den *Farbwerken Hoechst* für eine Probe 8-Amino-naphthol-(1), Herrn Prof. D. Woodcock, Bristol, für Proben von 3-Nitro-naphthylamin-(2) und -naphthol-(2) und Fräulein R. Gantz für die sorgfältige Messung vieler Spektren.

Beschreibung der Versuche

Schmp. wurden unter dem Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt und sind korrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 421 Gerät in 10^{-2} bis 10^{-3} m bzw. gesättigten CCl_4 -Lösungen in 5-cm-Küvetten mit möglichst kleiner Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen, wobei mit reinem Lösungsmittel kompensiert wurde. Zur partiellen Deuterierung wurden die Lösungen und das Lösungsmittel im Vergleichsstrahlengang mit ca. 40-, 60- und 95proz. D_2O geschüttelt^{23,24}. Zur Eichung diente Polystyrol und die OH-Bande vom Phenol. Meßfehler $\pm 1/\text{cm}$, Reproduzierbarkeit $\pm 0.5/\text{cm}$, Intensitätsangaben innerhalb eines Spektrums $\pm 2\%$. Alle Substanzen wurden vor der Messung durch Umkristallisieren und wenn möglich durch Sublimation i. Vak. oder Hochvak. gereinigt.

8-Nitro-naphthol-(1) (4): 940 mg *8-Nitro-naphthylamin-(1)* wurden in 5 ccm 50proz. Schwefelsäure bei 0° mit 350 mg *Natriumnitrit* in wenig Wasser tropfenweise versetzt. Nach beendeter Diazotierung gab man 550 mg Natriumtetrafluoroborat in möglichst wenig Wasser zu, saugte den Niederschlag ab und wusch mit verd. Natriumtetrafluoroborat-Lösung nach. Anschließend wurde das rosabraune Diazoniumsalz in einer Lösung von 60 g Kupferniträt in 100 ccm Wasser suspendiert, unter Rühren mit ca. 100 mg *Kupfer(1)-oxid* und 100 mg *Kupferpulver* versetzt und der Ansatz bei Raumtemp. gerührt, bis die N_2 -Entwicklung nach ca. 6 Std. abgeklungen war. Dann nahm man das abgeschiedene braune Produkt in Benzol auf und chromatographierte an SiO_2 (0.08 mm Merck) mit Benzol. Nach einer geringen gelben, roten und zwei braunen Zonen wurde mit Benzol/Chloroform (1:1) 4 als hellgelbe Zone isoliert. Abdampfen und Umkristallisieren lieferten 300 mg (32%) tiefgelbe Nadeln vom Schmp. $133-134^\circ$ (Benzol) (Lit.¹³): $130-133^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$ (189.2) Ber. C 63.49 H 3.73 N 7.41 Gef. C 63.47 H 3.75 N 7.59
Mol.-Gew. 189 (massenspektrometr.)

Wurde die diazotierte Lösung wie üblich in heißer 40proz. Schwefelsäure verkocht, so konnten bei der Chromatographie des Benzolextraktes 22.1 mg *Naphthazarin* (Schmp. $220-225^\circ$) und 10 mg *Juglon* (Schmp. $162-164^\circ$) isoliert und durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum identifiziert werden.

3-Nitro-naphthol-(2) (1): 47.5 mg *3-Nitro-naphthylamin-(2)* wurden analog diazotiert und verkocht. Bei der Chromatographie mit Benzol an SiO_2 erhielt man aus der schnellaufenden orangefarbenen Zone nach Sublimation i. Hochvak. bei 80° 12 mg (25%) orangefarbene Kristalle, die im Schmp. $103-104^\circ$ (Benzol/Cyclohexan) und IR-Spektrum mit einer authentischen Probe²⁵ übereinstimmten.

²³) H. Musso und I. Seeger, Chem. Ber. **93**, 796 (1969).

²⁴) H. Hoyer, Mh. Chem. **90**, 357 (1959).

²⁵) D. Woodcock und D. R. Clifford, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4139.