

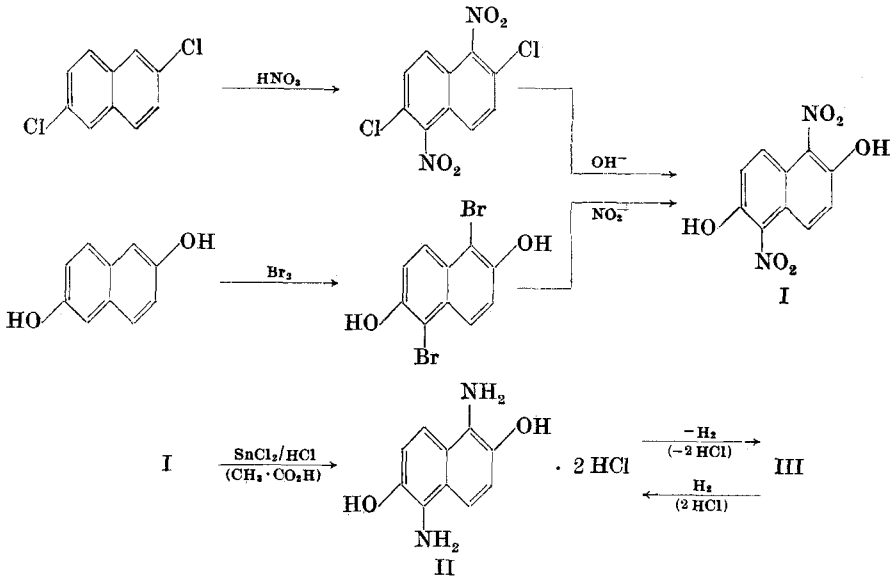
# Über 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin

Von HEINZ PAUL und GERHARD ZIMMER

## Inhaltsübersicht

Es werden Möglichkeiten zur Herstellung von 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin-dihydrochlorid beschrieben, und es wird sein Verhalten gegenüber einigen Dehydrierungsmitteln untersucht.

Die Darstellung des 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin-dihydrochlorides (II) wurde auf folgenden Wegen vorgenommen:



I. 2.6-Dichlornaphthalin, das aus dem nach KOELSCH<sup>1)</sup> leicht erhältlichen 2-Hydroxy-6-bromnaphthalin durch Umsatz mit Phosphorpentachlorid nach FRANZEN u. STÄUBLE<sup>2)</sup> zugänglich ist, wird nach PIGGOT u. SLINGER<sup>3)</sup> mit Salpetersäure unterhalb von 15 °C zum 1.5-Dinitro-2.6-dichlornaphthalin mit 60% Ausbeute nitriert. Durch Hydrolyse mit

<sup>1)</sup> C. F. KOELSCH, in Org. Syntheses **20**, 18 (1940).

<sup>2)</sup> H. FRANZEN u. G. STÄUBLE, J. prakt. Chem. **103**, 370 (1922).

<sup>3)</sup> H. A. PIGGOTT u. F. H. SLINGER, J. chem. Soc. [London] **1952**, 259.

15proz. Natronlauge unter Zusatz von KupferI-chlorid im Bombenrohr erhält man das 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin (I) in einer Ausbeute von 29% d. Th.

Diese geringe Ausbeute war für uns Veranlassung, nach einem weiteren Wege zur Darstellung dieses Zwischenproduktes zu suchen.

II. Durch Alkalischemelze von Schäffersalz ist 2.6-Dihydroxynaphthalin leicht zugänglich, das nach CHAKRAVARTI u. PASUPATI<sup>4)</sup> in Eisessig zum 1.5-Dibrom-2.6-dihydroxynaphthalin bromiert wird. Durch Umlösen aus Dioxan ist es sehr leicht in Form farbloser Prismen erhältlich, die an der Luft violett werden.

Nach DAHMER<sup>5)</sup> wird das 1-ständige Bromatom im 1.6-Dibrom-2-hydroxynaphthalin in Eisessig durch Natriumnitrit glatt gegen die Nitrogruppe ausgetauscht. Gleichermäßen stellten FRANZEN u. STÄUBLE<sup>2)</sup> aus dem 1.3.6-Tribrom-2-hydroxynaphthalin das 1-Nitro-3.6-dibrom-2-hydroxynaphthalin her.

In Analogie zu diesen Beispielen gelang es uns unter Einhaltung bestimmter Bedingungen die Bromatome im 1.5-Dibrom-2.6-dihydroxynaphthalin mit Natriumnitrit durch Nitrogruppen zu substituieren. Die Ausbeute an 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin (I) beträgt 75% d. Th. Die gelben Blättchen oder Nadeln sind in verd. Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich und werden mit Säuren unverändert wieder ausgefällt. Sie sind löslich in Äthanol, Äther und Dioxan, schwer löslich in Benzol und unlöslich in Chloroform oder Wasser.

Zur erfolgreichen Reduktion dieser Nitroverbindung wurde ein Verfahren von THIELE u. DIMROTH<sup>6)</sup> gewählt, das ein leicht oxydables o-Aminonaphtholsystem durch Salzbildung beständig macht. Dazu kocht man das 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin (I) in einer Lösung von ZinnII-chlorid in Eisessig, die mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Man kann ein farbloses, zinnhaltiges Kristallisat isolieren, das durch einfaches Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure zinnfrei das hellgraue 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin-dihydrochlorid (II) liefert. Es ist gut wasserlöslich und seine wässrige Lösung wird an der Luft sofort blau. Ein in die Lösung getauchtes Stück Baumwollstoff färbt sich beim Verhängen an der Luft ebenfalls blau. Durch die hohe Oxydationsanfälligkeit war die Aufarbeitung einer an sich erfolgreichen katalytischen Hydrierung des 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalins in Gegenwart von RANEY-Nickel bei 18 °C und Normaldruck in Dimethylformamid selbst

<sup>4)</sup> S. N. CHAKRAVARTI u. V. PASUPATI, J. chem. Soc. [London] **1937**, 1861.

<sup>5)</sup> G. DAHMER, Liebigs Ann. Chem. **333**, 369 (1904).

<sup>6)</sup> J. THIELE u. O. DIMROTH, Liebigs Ann. Chem. **305**, 102 (1899); O. DIMROTH, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1534 (1917).

unter Stickstoff oder nach Einleiten von Chlorwasserstoffgas wenig günstig. Die freie Hydroxybase konnte von uns bisher nicht analysenrein isoliert werden.

Weitere Versuchsreihen, das Salz oder die freie Base II über andere Zwischenprodukte herzustellen, schlugen fehl, so z. B. die Nitrierung des 2.6-Dihydroxynaphthalins, die — in Analogie zur Darstellung des 1.8-Dinitro-2.7-dihydroxynaphthalins durch KAUFLE<sup>7)</sup> und BRÄUER<sup>7)</sup> — direkt zum 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin führen sollte.

Eine andere naheliegende Möglichkeit zur Bereitung von II ist die reduktive Spaltung eines von KAUFLE<sup>7)</sup> und BRÄUER<sup>7)</sup> durch Kupplung von Phenyl diazoniumchlorid mit 2.6-Dihydroxynaphthalin erhaltenen Bis-azofarbstoffes. Es gelang uns trotz Variation der Bedingungen nicht, diesen Farbstoff erneut darzustellen.

Das 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin-dihydrochlorid (II) diente uns als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Versuchen, die es zum Ziel hatten, das u. W. bisher unbekannte, doppelt orthochinoide System eines 1.2.5.6-Tetra-oxo-naphthalins resp. eines seiner Derivate darzustellen.

Die Dehydrierung von II mit Luftsauerstoff, mit EisenIII-chlorid nach KEHRMANN<sup>8)</sup>, am besten jedoch mit Kaliumnitroso-disulfonat nach TEUBER<sup>9)</sup>, liefert einen blauschwarzen, kristallinen Stoff (III) mit bronzefarbenem Oberflächenglanz, der nach dem letzten Verfahren recht rein erhältlich ist. Es hat keine Oxydation bis zum 1.2.5.6-Tetra-oxo-naphthalin stattgefunden, sondern sie ist bei einem stickstoffhaltigen Zwischenprodukt stehen geblieben. Die völlige Reinigung von III erwies sich bisher als unmöglich, da der empfindliche Stoff beim Umkristallisieren Veränderungen erfährt, die sich bei der Analyse vornehmlich im Sinken des Stickstoffwertes ausdrücken.

Versuche zur Chromatographie von III an Aluminiumoxyd zeigten, daß sich ein Farblack bildete, der mit keinem der üblichen Lösungsmittel ohne Zersetzung eluiert werden konnte. Im Papierchromatogramm läßt III nur eine einheitliche blauviolette Zone erkennen (Dimethylformamid/Wasser/Äthanol, 1 : 1 : 2).

Wegen der schwankenden Analysenwerte konnten wir III keine verbindliche Summenformel zuweisen. Sein Molgewicht ist in Dimethylsulfoxyd zu 170 und 176 bestimmt worden. Nach der schnell verlaufenden katalytischen Hydrierung in Gegenwart von RANEY-Nickel nimmt III 1 Mol Wasserstoff auf unter Rückbildung des 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalins, das man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Reduk-

<sup>7)</sup> F. KAUFLE<sup>7)</sup> u. E. BRÄUER, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3275 (1907).

<sup>8)</sup> F. KEHRMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1962 (1907).

<sup>9)</sup> H. J. TEUBER u. N. GÖTZ, Chem. Ber. **87**, 1236 (1954).

tionslösung isolieren kann. Der Stoff III hat danach die Zusammensetzung  $C_{10}H_8N_2O_2$ . Bemerkenswert ist die Leichtigkeit, mit der die Bildung und Reduktion dieses farbigen Stoffes verlaufen, sowie die Eigenschaft, mit Diazomethan in Äther nicht zu reagieren. Man erhält III quantitativ zurück, wenn man ihn fünf Tage lang in ätherischer Diazomethanlösung gerührt hat.

III ist gegen Wasser relativ beständig, gegen Säuren und Basen unbeständig, wird schwarz und verharzt, ist nahezu unlöslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Cyclohexan, sehr schwer löslich in Aceton (purpurfarben), wenig löslich in Äthanol und Methanol (blauviolett), gut löslich in Dimethylformamid (blauviolett), m-Kresol (blau) und Dimethylsulfoxyd (rotviolett).

Der Solvatochromieeffekt deutet auf die polaren Eigenschaften des Farbstoffes hin ( $\lambda_{\max}$  600 m $\mu$  in m-Kresol,  $\lambda_{\max}$  580 m $\mu$  in Methanol).

Die Messung der paramagnetischen Elektronenresonanz schließt den Radikalcharakter von III mit Sicherheit aus.

Die Struktur eines doppelten oder halbseitigen „Chinonimins“ läßt sich mit dem Verhalten und der Farbe sowie sonstigen Eigenschaften von III nicht vereinbaren.

## Beschreibung der Versuche

### I. 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin (I)

1 g 1.5-Dinitro-2.6-dichlornaphthalin wurde im Bombenrohr mit 15 ml 15proz. Natronlauge unter Zusatz von 0,3 g Kupfer(I)-chlorid 5 Std. auf 150° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, der braune Niederschlag von I abgesaugt und aus Dioxan zu gelben Nadeln umkristallisiert. Schmp. 209° (Zers.), Ausbeute: 0,25 g (29% d. Th.).

$C_{10}H_6N_2O_6$ (250,2)	ber. C 48,01	H 2,41	N 11,20
	gef. C 48,81	H 2,95	N 10,97

### II. 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin (I)

10 g rohes 1.5-Dibrom-2.6-dihydroxynaphthalin werden in 120 ml siedendem Dioxan unter Zusatz von Aktivkohle gelöst und durch ein Faltenfilter gegeben. Das Filtrat wird unter Schütteln rasch abgekühlt, um möglichst kleine Kristalle zu erhalten. In die Suspension werden 4,8 g gepulvertes Natriumnitrit gegeben und unter kräftigem Rühren 40 ml Eisessig zugetropft. Es wird 30 Min. nachgerührt, I wird abgesaugt und mit Eisessig sowie Wasser gewaschen, Rohausbeute: 3,6 g. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zusatz von Wasser noch eine zweite, etwas dunklere Fraktion I erhalten. Gesamtrohausbeute: 5,9 g, (75% d. Th.). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz von Aktivkohle; gelbe Nadeln oder Blättchen, Schmp. 212° (Zers., Dunkelfärbung ab 200°).

$C_{10}H_6N_2O_6$ (250,2)	ber. C 48,01	H 2,41	N 11,20
	gef. C 48,31	H 2,46	N 10,72

**1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin-dihydrochlorid (II)**

a) Reduktionslösung. 226 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml Eisessig durch Einleiten von 100 g Chlorwasserstoffgas gelöst und mit Eisessig auf 500 ml aufgefüllt. Nach einigen Tagen wird gegebenenfalls von einem geringfügigen Schlamm abdekantiert.

b) Reduktion. 5 g 1.5-Dinitro-2.6-dihydroxynaphthalin werden mit 50 ml Reduktionslösung versetzt und langsam am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach etwa 15 Min. scheiden sich gelbbraune Kristalle ab. Zu diesem Zeitpunkt werden 30 ml konz. Salzsäure zugegeben und das Erhitzen 5 Min. lang fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit Eisessig bis zum Farbloswerden des Filtrates gewaschen. Das gelbbraune Rohprodukt wird in siedend heißem, mit einigen Tropfen verd. Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, kurz mit Aktivkohle aufgeköcht und filtriert. Zu dem heißen Filtrat wird unter Rühren gerade soviel konz. Salzsäure gegeben, bis die Kristallisation einsetzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und das gelblichgraue Produkt auf Ton getrocknet; Ausbeute: 4,2 g (80% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (263,1)	ber.	C 45,65	H 4,60	N 10,64	Cl 26,95
	gef.	C 45,65	H 4,76	N 10,48	Cl 26,90

**Farbstoff III durch Dehydrierung von II mit Frémys Salz**

2,63 g II werden in 500 ml Wasser gelöst. Die Lösung wird dabei schwach blau. Bei 0–5° wird unter Rühren die Lösung von 12 g Kalium-nitrosodisulfonat und 1,5 g Natriumacetat in 500 ml Wasser zugetropft. Der sich bildende feinkristalline blaue Niederschlag wird abfiltriert. Eine Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus 200 ml warmem Dimethylformamid, indem die filtrierte Lösung des Farbstoffs mit 500 ml siedendem Wasser versetzt wird. Nach dem Abkühlen können kleine dunkelbronzefarbene Kristalle gewonnen werden, die bis zum Farbloswerden des Filtrates mit Wasser gewaschen werden; Ausbeute: 1,5 g. Der Farbstoff III schmilzt nicht bis 320°, zersetzt sich jedoch dabei.

[Analysen für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (188,2)]	ber.	C 63,82	H 4,28	N 14,89
	gef.	C 63,63	H 4,49	N 14,17
		63,42	4,14	14,15
		62,95	4,14	13,90

**Hydrierung des Farbstoffs III zum 1.5-Diamino-2.6-dihydroxy-naphthalin und Überführung in II**

10 ml Dimethylformamid wurden in Gegenwart von RANEY-Nickel vorhydriert, bis kein Wasserstoff mehr verbraucht wurde. Dann wurden 50 mg Farbstoff III zugegeben und die Hydrierung durchgeführt. Bei der nach 10 Min. eingetretenen Entfärbung kommt die Reaktion nach Verbrauch von 7 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (entspr. 1 Mol) zum Stillstand. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators unter Ausschluß von Luft konnte bei schnellem Arbeiten das 1.5-Diamino-2.6-dihydroxynaphthalin durch Zusatz von konz. Salzsäure in Form seines Dihydrochlorides (II) isoliert werden; Ausbeute: 47 mg (67% d. Th.).

Bei der quantitativen Hydrierung<sup>10)</sup> in Anlehnung an WEYGAND und WERNER<sup>11)</sup> wurde ebenfalls die Aufnahme von einem Mol Wasserstoff beobachtet:

<sup>10)</sup> Für die Durchführung der Hydrierungen danken wir Frau Chem. Ing. ERIKA MANTEY.

<sup>11)</sup> C. WEYGAND u. A. WERNER, J. prakt. Chem. (2) **149**, 330 (1937).

Substanz	Formel	Molgewicht	Einwaage	Katalysator	Lösungsmittel
III	$C_{10}H_8N_2O_2$	188,2	3,2 mg	PtO <sub>2</sub>	Methanol
III	$C_{10}H_8N_2O_2$	188,2	4,0 mg	PtO <sub>2</sub>	Methanol

v (ml)	t°	p (mm)	gef.	ber.	$\Delta$ in %
0,44	24,5	772	1,07	1	+7
0,56	24,5	767	1,08	1	+8

Berlin, II. Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1962.