

Zur Kenntnis des chinoiden Oxydations- produktes des Methylendi- β -naphthols

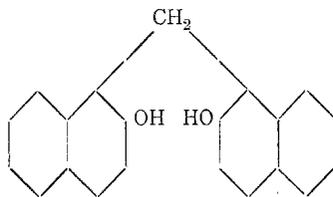
Von

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jänner 1918)

Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf alkalische
Lösungen des Methylendi- β -naphthols



führt zu einem gelben, chinonartigen Körper $C_{21}H_{14}O_2$,¹ welcher durch Reduktion wieder in Methylendi- β -naphthol umgewandelt wird und mit Hydroxylamin ein Anhydrid eines Monoxims liefert. Wir haben nunmehr zeigen können, daß auch durch andere Reaktionen sich nur eine Carbonylgruppe in dem chinoiden Oxydationsprodukt des Methylendi- β -naphthols nachweisen läßt. Denn sowohl bei der Einwirkung von überschüssigem Magnesiummethyljodid als auch bei der Einwirkung von überschüssigem Magnesiumphenylbromid wird bloß ein Molekül der organischen Magnesiumverbindung addiert. Bei

¹ Abel, Berl. Ber., 25, 3482.

der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chinon entsteht nur ein normal zusammengesetztes Monophenylhydrazon. Dasselbe ist zu einem weißen Dihydroprodukt reduzierbar.

Phenylhydrazon des Chinons $C_{21}H_{14}O_2$.

Eine alkoholische Lösung des Chinons wurde mit 2 Molen Phenylhydrazin versetzt, mit Essigsäure angesäuert und aufgekocht. Durch Verdünnen mit Wasser fällt rohes Phenylhydrazon aus, welches aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert.

I. 0·1423 g Substanz gaben 0·4349 g CO_2 und 0·0671 g H_2O .

II. 0·1904 g Substanz gaben 0·5837 g CO_2 und 0·0898 g H_2O .

Gef. C I 83·35, II 83·61; H I 5·27, II 5·27 $\frac{0}{0}$.

Ber. für $C_{27}H_{20}ON_2$ C 83·44, H 5·20 $\frac{0}{0}$.

Das Phenylhydrazon bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 153 bis 156°.

Dihydroprodukt des Phenylhydrazons.

Die heiße alkoholische Lösung des Phenylhydrazons wird mit Essigsäure angesäuert und Zinkstaub eingetragen. Man erhitzt, bis die gelbrote Farbe der Lösung in ein lichtiges Gelb übergegangen ist, filtriert vom überschüssigen Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat mit Wasser bis zur vollständigen Ausfällung des Rohproduktes. Man rührt tüchtig um und saugt die gelben Klumpen ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure. Die Substanz wird mit kochendem Benzol in Lösung gebracht. Beim Erkalten der heiß gesättigten benzolischen Lösung krystallisiert ein fast weißes Produkt aus, während die Mutterlauge durch verunreinigende Stoffe gelblich gefärbt ist. Man filtriert ab, krystallisiert neuerlich aus Benzol, eventuell aus Benzol-Ligroin um und erhält so nach dem Absaugen und Trocknen ein weißes, kreydiges Pulver.

I. 0·1625 g vakuumtrockener Substanz gaben 0·0852 g Wasser und 0·4963 g CO_2 .

II. 0·1736 g Substanz gaben 0·0913 g Wasser und 0·5311 g CO_2 .

Gef. C I 83·29, II 83·44; H I 5·86, II 5·88 $\frac{0}{0}$.

Ber. für $C_{27}H_{22}ON_2$ C 83·01, H 5·69 $\frac{0}{0}$.

Beim Erhitzen in der Kapillare färbt sich die Substanz erst gelblich, dann orangerot und schmilzt zwischen 133° bis 136° zu einer orangeroten Flüssigkeit. Es scheint, daß beim Erhitzen Oxydation erfolgt. Auch in feuchtem Zustande färbt sich die Substanz nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur orange gelb bis orangerot.

Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf das Chinon



Wegen der geringen Löslichkeit des Chinons in Äther verzichtet man auf vollständige Auflösung und läßt eine ätherische Suspension des Chinons in überschüssige Magnesiummethyljodidlösung einfließen. Es erfolgt Reaktion unter Aufsieden. Nachdem das Chinon eingetragen ist, wird der Kolbeninhalt noch ungefähr 15 Minuten im Sieden erhalten. Man zerlegt die gebildete Magnesiumdoppelverbindung durch Ausgießen auf Eisstücke und fügt zum Zwecke der Erzielung einer klaren Lösung verdünnte Essigsäure oder Chlorammon hinzu. Die ätherische Lösung wird, wenn Essigsäure verwendet wurde, mit Sodalösung zunächst gewaschen. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man einen sirupösen Rückstand, der allmählich zu einem aus krümmeligen Kryställchen bestehenden Brei erstarrt. Der Körper kann entweder aus Alkohol oder aus Ligroin umkrystallisiert werden.

- I. 0·1667 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·5112 g CO₂ und 0·0855 g H₂O.
- II. 0·1749 g Substanz gaben 0·5359 g CO₂ und 0·0918 g H₂O.
- III. 0·1549 g Substanz gaben 0·4745 g CO₂ und 0·0797 g H₂O.

Gef. C I 83·63, II 83·56, III 83·54; H I 5·73, II 5·87, III 5·75₁₀.

Ber. für C₂₂H₁₈O₂ C 84·03, H 5·78₁₀.

Ber. für C₂₃H₂₂O₂ C 83·58, H 6·72₁₀.

Diese Zahlen zeigen, daß der Körper C₂₂H₁₈O₂ vorliegt. Der Schmelzpunkt ist ein unscharfer. Um 135° erfolgt Erweichung, dann Schmelzung zu einer trüben Flüssigkeit, die um 145° klar wird. Die Substanz bildet kurze, dünne Nadeln.

Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Chinon $C_{21}H_{14}O_2$.

Nach beendeter Einwirkung der Grignardlösung kann mit Chlorammon oder mit verdünnter Essigsäure eine Zersetzung der Magnesiumverbindungen vorgenommen werden. In letzterem Falle wird die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt eine zähe Masse zurück, welche durch Verreiben mit Ligroin allmählich krystallinisch wird. Das Rohprodukt kann durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzol enthaltendem Ligroin gereinigt werden. Man erhält so ein sandiges, krystallinisches Pulver.

Will man das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisieren, so wird es zunächst anhaltend mit Wasserdampf behandelt, um Benzol und Diphenyl zu vertreiben. Der harzige Rückstand der Wasserdampfdestillation liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol krystallinische Ausscheidungen. Betrachtet man dieselben unter dem Mikroskop, so sieht man säulenförmige Kryställchen.

- I. 0·2068 g vakuumtrockene Substanz gaben 0·6529 g CO_2 und 0·0992 g H_2O .
 II. 0·1670 g Substanz gaben 0·5282 g CO_2 und 0·0820 g H_2O .
 III. 0·1573 g Substanz gaben 0·4944 g CO_2 und 0·0765 g H_2O .

Gef. C I 86·10, II 86·26, III 85·72; H I 5·36, II 5·49, III 5·44^{0/10}.

Ber. für $C_{27}H_{20}O_2$ C 86·12, H 5·36^{0/10}.

Ber. für $C_{33}H_{26}O_2$ C 87·17, H 5·78^{0/10}.

Der Schmelzpunkt dieser Substanz ist sehr unscharf. Sie erweicht bereits zwischen 130 und 140°; eine völlig klare Schmelze entsteht erst zwischen 165 bis 170°.

Methyläther des Methylendi- β -naphthols.

Man erhält den Methyläther beim Schütteln alkalischer wässriger Lösungen des Methylendi- β -naphthols mit Dimethylsulfat; doch ist die Ausbeute in diesem Falle gering. Größere Mengen können gewonnen werden, wenn man Lösungen des Methylendi- β -naphthols in alkoholischer Kalilauge mit der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt und sodann auf dem

Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erhitzt. Durch Verdünnen mit Wasser wird der rohe Methyläther ausgefällt, hierauf abgesaugt und zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit Kalilauge verrieben. Man saugt neuerlich ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisiert schließlich aus siedendem Alkohol um. Die Methoxybestimmungen wurden unter Anwendung von Phenol als Verdünnungsmittel¹ vorgenommen.

I. 0·3120 *g* vakuumtrockene Substanz gaben 0·4514 *g* AgJ.

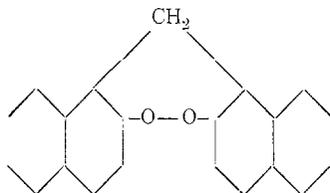
II. 0·2722 *g* Substanz gaben 0·3916 *g* AgJ.

Gef. OCH₃ I 19·12, II 19·01%.

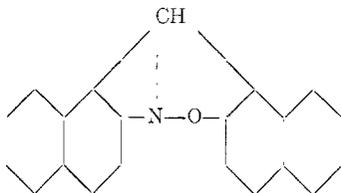
Ber. für C₂₃H₂₀O₂ OCH₃ 18·90%.

Der Methyläther bildet blätterige und tafelige Kryställchen. Der Schmelzpunkt ist 144 bis 147°.

Versucht man auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials sich eine Vorstellung über die Struktur des Chinons C₂₁H₁₄O₂ zu machen, so wird man zu dem Schlusse gedrängt, daß die von ihrem Entdecker Abel² der Substanz gegebene Formulierung als Superoxyd



wohl die Fähigkeit der glatten Umwandlung durch Reduktion zum Methylendi-β-naphtol gut erklären läßt. Hingegen ist Abel's Auffassung seines bereits eingangs erwähnten Oximhydrids

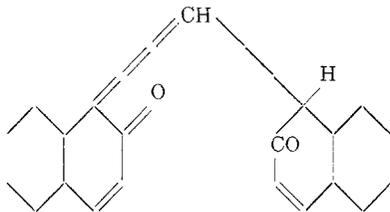


¹ Weishut, Monatshefte für Chemie, 33, 1165 u. f. (1912).

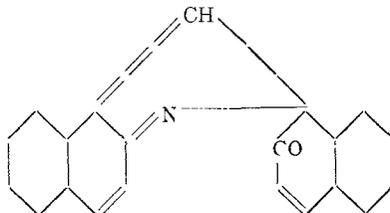
² A. a. O.

nicht sonderlich einleuchtend. Die Bildung des Monophenylhydrazons und die Existenz des Hydrierungsproduktes des Phenylhydrazons wäre gleichfalls kaum mit der Superoxydformel vereinbar.

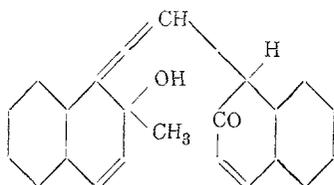
Die Reaktionsfähigkeit des Chinons mit einem Molekül Hydroxylamin, Phenylhydrazin sowie mit einem Molekül der Grignardlösungen fordert vielmehr die Aufstellung einer Strukturformel, in der eine durch die genannten Methoden nachweisbare Carbonylgruppe enthalten ist. Man könnte sich vorstellen, daß die Oxydation der alkalischen Lösungen des Methylendi- β -naphthols zum Chinon sich derart vollzieht, daß ein Wasserstoffatom der einen Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom der Methylengruppe entfernt werden, indem der eine Naphtalinkern orthochinoiden Charakter annimmt, während im zweiten Naphtalinkern gleichzeitig das phenolische Hydroxyl in die Ketoform sich umlagern würde. Man würde demnach das Chinon formulieren müssen als



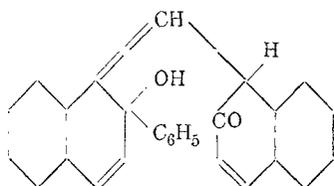
Die Annahme der Umlagerung des phenolischen Hydroxyls im zweiten Naphtalinkern erscheint geboten, da das Chinon sowie alle Derivate desselben ausgesprochene Alkaliunlöslichkeit zeigen. Die durch die Ketonreagentien nachweisbare Carbonylgruppe wäre die des orthochinoiden Naphtalinkernes, während die Carbonylgruppe im zweiten Naphtalinkern als indifferent betrachtet werden müßte. Die Konstitution des Abel'schen Oximanhydrids wäre im Sinne dieser Darlegungen



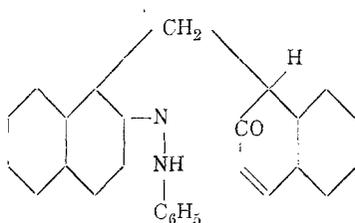
die Konstitution der aus dem Chinon durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid, beziehungsweise Magnesiumphenylbromid entstehenden Körper



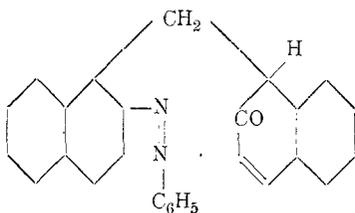
beziehungsweise



Auch die Existenz des hydrierten Phenylhydrazons wäre leicht verständlich, wenn man es als Hydrazoverbindung



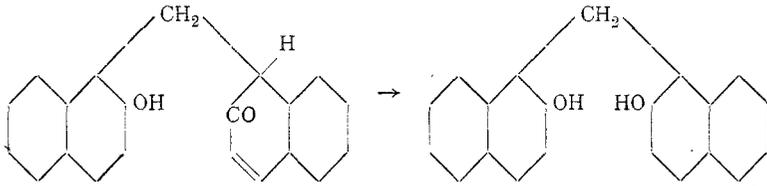
und Phenylhydrazon selbst als die zugehörige Azoverbindung



auffaßt.

Die leichte Reduzierbarkeit des Chinons in saurer Lösung zum Methylendi- β -naphthol müßte erklärt werden durch Hydrie-

rung des orthochinoiden Naphtalinkernes und Umlagerung des hypothetischen Zwischenproduktes:



Wir gedenken, wenn es die äußeren Umstände gestatten, die Arbeiten auf diesem Gebiete wiederum aufzunehmen, um uns mit der Frage nach der Struktur des chinoiden Oxydationsproduktes des Methylendi- β -naphtols neuerlich zu beschäftigen.
