

Darstellung gebromter α -Naphthochinone

XVII. Mitteilung über Bromphenole

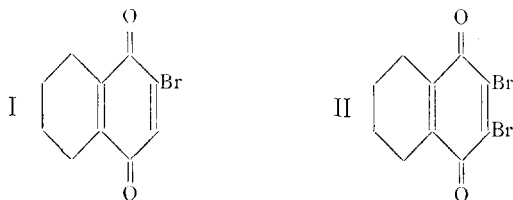
Von

Moritz Kohn und Lilly Schwarz

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1925)

Anschließend an die im hiesigen Laboratorium in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten über Halogenphenole und Halogenchinone haben wir eine Reihe von Versuchen mit Bromsubstitutionsprodukten des α -Naphthols und mit den zugehörigen Bromnaphthochinonen angestellt. Bei der Bromierung des α -Naphthols mit zwei Molen Brom entsteht das von Biedermann¹ aufgefundene 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin. Wir hatten die Absicht, das 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin mit Kali und Dimethylsulfat in den Methyläther überzuführen und diesen der Nitrierung zu unterwerfen. Aber dabei hat sich ergeben, daß der bei der Einwirkung von Lauge auf das Dibrom- α -Naphthol entstehende blaue Farbstoff, um dessen Aufklärung sich bereits mehrere Forscher vergeblich bemüht hatten, die Methylierung unmöglich macht. Hingegen konnten wir den Methyläther in fast theoretischer Ausbeute durch Bromierung des α -Naphtholmethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung gewinnen. Beim Eintragen des Dibrom- α -Naphtholmethyläthers in rauchende Salpetersäure resultiert ein prächtig krystallisierter, gelber Körper, der jedoch stickstofffrei ist und sich als das 2-Brom-1,4-Naphthochinon (I)



erwies. In unserem Falle ist somit bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das 2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalin das Methyl der Methoxygruppe zu CO_2 verbrannt worden, während das zum Methoxyl paraständige Bromatom unter Ersatz durch ein Sauerstoffatom eliminiert worden ist, wodurch die Chinonbildung ermöglicht wurde. Das 2-Brom-1,4-naphthochinon ist zuerst von

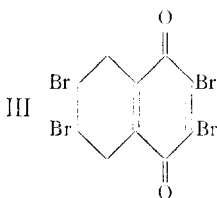
¹ Berl. Ber., 6, 1119 (1873).

Zinke und Schmidt¹ beschrieben worden, welche letzteres durch Kochen von Naphthochinondibromid mit Eisessig und Natriumacetat dargestellt hatten. Beim Studium der einschlägigen Literatur haben wir ferner gefunden, daß Angaben über die Einwirkung von Salpetersäure auf das 2,4-Dibrom-1-oxynaphthalin bereits vorliegen. Liebermann und Schloßberg² sind so ebenfalls zum 2-Brom-1,4-naphthochinon gelangt, welches jedoch mit Dinaphthochinon verunreinigt war, während bei unserem Verfahren, der Oxydation des 2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalins mit Salpetersäure keinerlei Nebenprodukte beobachtet werden konnten, weshalb letzterer Weg eine sichere und ergiebige Methode zur Gewinnung des 2-Brom-1,4-naphthochinons (I) bietet.

Bei der Bromierung des 2-Brom-1,4-naphthochinons durch Übergießen mit überschüssigem Brom tritt nur ein Bromatom ein. Das dabei entstehende Reaktionsprodukt ist, wie aus seinen Eigenschaften hervorgeht, das 2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon (II), welches zuerst von Miller³ durch Bromierung von α -Naphthochinon in Gegenwart von Jod dargestellt wurde.

Von höher substituierten Bromnaphthochinonen haben wir eine nähere Untersuchung des Tetrabrom- α -Naphthochinons für wünschenswert erachtet. Das Tetrabrom- α -Naphthochinon ist von Blümlein⁴ aufgefunden worden, der auf folgendem Wege dazu gelangt ist: α -Naphthol wurde durch Bromierung in Gegenwart von Aluminium in Pentabrom- α -Naphthol umgewandelt.

Die Oxydation des letzteren mit Salpetersäure führte unter Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Bromatoms und Ersatz desselben durch Sauerstoff zum Tetrabrom- α -Naphthochinon. Blümlein konnte durch Oxydation des Chinons eine Dibromphthalsäure erhalten. Daraus geht hervor, daß zwei Bromatome im chinoiden Benzolkern sich befinden müssen. Die Stellung der Bromatome in der Dibromphthalsäure ist erst später durch Brück⁵ einwandfrei festgestellt worden. Letzterer konnte nachweisen, daß die von Blümlein dargestellte Dibromphthalsäure identisch ist mit der von Juvalta⁶



¹ Berl. Ber., 27, 2758 (1894).

² Berl. Ber., 32, 546, 2095 (1899).

³ *z.* 16, 419.

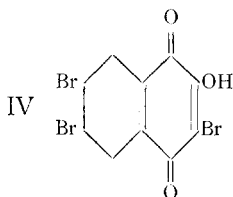
⁴ Berl. Ber., 17, 2486 (1884).

⁵ Berl. Ber., 34, 274 (1901).

⁶ D. R. P. 50177, Kl. 22 (1889).

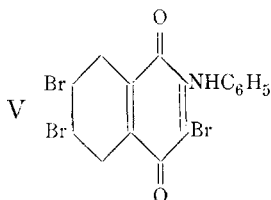
beschriebenen, welche die 4,5-Dibromphthalsäure ist. Es kommt somit dem Tetrabrom- α -Naphthochinon die Struktur (III) zu.

In der Arbeit Blümlein's findet sich nur das 2,3,6,7-Tetrabrom-1,4-naphthochinon beschrieben. Hingegen ist es als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Verbindungen bisher nicht benützt worden. Man kann daher wohl zu der Vermutung gelangen, daß der Materialmangel den Autor verhindert hat, irgend welche Umsetzungen des Tetrabrom- α -Naphthochinons auszuführen. Diese Annahme hat für uns noch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, als wir nach der Vorschrift Blümleins das Tetrabrom- α -Naphthochinon darzustellen versucht hatten. Die Ausbeuten waren dabei spärlich und wir waren bereits im Begriffe, die Versuche mit dem Tetrabrom- α -Naphthochinon aus diesem Grunde aufzugeben, als wir auf den Gedanken kamen, das Aluminium durch Eisenpulver bei der Bromierung zu ersetzen. Es hat sich so ergeben, daß mit kleinen Mengen Eisenpulver verriebenes α -Naphthol beim Übergießen mit überschüssigem Brom eine braune, feste Masse gibt, die ohne weitere Reinigung bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure das Tetrabrom- α -Naphthochinon in befriedigender Ausbeute liefert. Nach den Angaben Blümlein's ist es notwendig, das in Gegenwart von Aluminium gewonnene Bromierungsprodukt durch Extrahieren mit Cumol und Entfernung des Cumols mit Äther zu reinigen. Erst dann kann das Pentabrom- α -Naphthol zum Chinon oxydiert werden. Die Eisenmethode hat es uns ermöglicht, ausreichende Mengen dieses interessanten Chinons (III) zu bereiten und es näher zu untersuchen. Das so hergestellte Präparat war, wie die vollständigen Analysen zeigten, ganz reines Tetrabrom- α -Naphthochinon. Der Schmelzpunkt lag bei 290°, somit um 25° höher als der von Blümlein mit 265° angegebene. Wir haben gefunden, daß das Tetrabrom- α -Naphthochinon von Lauge schon in der Kälte angegriffen wird. Die Masse erstarrt zu einem prächtig roten Kalisalz. Die Zerlegung des letzteren mit Säure gibt ein neues gelbes Chinon, dessen Analysen lehren, daß nur ein Bromatom ausgetreten und durch Hydroxyl ersetzt worden ist. Da aus allen bei der Einwirkung von Alkalien auf Halogenchinone gemachten Beobachtungen hervorgeht, daß die Austauschbarkeit der Halogenatome durch die benachbarte Carbonylgruppe ermöglicht wird, sind wir genötigt, das neue Chinon als 3,6,7-Tribrom-2-oxy-1,4-naphthochinon (IV)



aufzufassen. Das Tribromoxychinon (IV) ist eine starke Säure, welche mit Anilin ein gut krystallisiertes, ziemlich beständiges, rotes Anilinsalz,

$C_{10}H_3O_3Br_3 \cdot NH_2C_6H_5$, liefert. Das Tetrabrom- α -Naphthochinon reagiert auch mit Anilin unter Austritt von einem Bromatom in Form von Bromwasserstoff. Der Körper hat auf Grund der Analysen die Zusammensetzung $C_{16}H_8O_2NBr_3$ und ist somit das 3, 6, 7-Tribrom-2-anilido-1, 4-naphthochinon (V).



Methyläther des 2, 4-Dibrom- α -Naphthols.

(2, 4-Dibrom-1-methoxynaphthalin.)

5 g α -Naphtholmethyläther werden in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in einem Weithalskolben mit 6·2 g Brom, welches in 10 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst ist, tropfenweise versetzt. Man läßt eine Stunde stehen und destilliert dann den Tetrachlorkohlenstoff ab. Das zurückbleibende, anfangs ölige Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Nach dem Umlösen aus Alkohol erhält man den Methyläther in weißen Krystallen, welche sich unter dem Mikroskop als büschelig angeordnete Nadeln erweisen. Der Schmelzpunkt liegt bei 54 bis 55°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 80% der Theorie. Die Brombestimmungen nach Baubigny-Chavanne lieferten:

I. 0·2655 g Substanz gaben 0·3121 g Ag Br.

II. 0·2942 g » » 0·3471 g Ag Br.

Ber. für $C_{11}H_8OBr_2$: Br 50·600%;

gef.: I. Br 50·030%; II. 50·210%.

Oxydation des 2, 4-Dibrom-1-methoxynaphthalins zum 2-Brom-1, 4-naphthochinon.

6 g Methyläther werden in 20 cm^3 rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1·52) unter Umschwenken eingetragen und das Reaktionsgemisch hierauf bis zur Lösung des Methyläthers schwach erwärmt. Es tritt stürmische Reaktion ein. Man gießt dann unter Umrühren in 500 cm^3 Wasser, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt, welcher abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen wird. Nach dem Trocknen wird das Chinon aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in gelben Nadeln vom

Schmelzpunkt 132° (korr.). Zinke und Schmidt¹ geben dafür den Schmelzpunkt 130° an. Ausbeute an reiner Substanz etwa 60% der Theorie.

Bromierung des 2-Brom-1, 4-naphthochinons (I).

In einer Porzellanschale wird gepulvertes 2-Brom-1, 4-Naphthochinon mit überschüssigem Brom übergossen. Es tritt unter Aufkochen Reaktion ein. Man verdampft das Brom auf dem Wasserbade und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig um. Man erhält so das 2,3-Dibrom-1, 4-Naphthochinon in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 218° . Miller² gibt hiefür den gleichen Schmelzpunkt an. Ausbeute an reiner Substanz 70 bis 75% der Theorie.

Darstellung des 2, 3, 6, 7-Tetrabrom-1, 4-naphthochinons (III).

10 g α -Naphthol werden mit 0·7 g Eisenpulver innig verrieben und hierauf in einem durch Wasser gekühlten, starkwandigen, zylindrischen Gefäß mit 75 g Brom versetzt. (55·5 g Brom theoretisch erforderlich.) Das Brom wird aus einem Tropftrichter langsam unter Umrühren zufließen gelassen. Die Reaktion tritt sofort unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Sobald alles Brom zugesetzt ist, wird das Rohprodukt mit einem Spatel aus dem Gefäß herausgenommen und unter dem Abzug fein pulverisiert. Dann wird die Substanz zur Entfernung des Bromwasserstoffes und des überschüssigen Broms eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist ein zimtbraunes Pulver. Das rohe 2, 3, 4, 6, 7-Pentabrom-1-oxynaphthalin wird hierauf in 120 cm^3 rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1·52) in kleinen Anteilen eingetragen und bis zur Entwicklung rotbrauner Dämpfe über kleiner Flamme erhitzt. Dann wird unter Umrühren langsam in zwei Liter Wasser gegossen. Der gelbe, flockige Niederschlag wird zehn Minuten absitzen gelassen, dekantiert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Hierauf wird der Niederschlag auf dem Filter mit Alkohol, Äther und zuletzt mit Petroläther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol unter Zusatz von Tierkohle wird die Substanz in gelben Blättern erhalten. Das zur Analyse verwendete Chinon wurde in siedendem Benzol unter Zusatz von etwas Tierkohle nochmals gelöst und nach dem Filtrieren mit Petroläther gefällt. Es krystallisiert in schwefelgelben, glänzenden, schuppigen Krystallen vom Schmelzpunkt 290° . Ausbeute an analysenreiner Substanz 40% der Theorie. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

- I. 4·154 mg Substanz gaben 3·875 mg CO_2 und 0·240 mg H_2O .
II. 3·576 mg > > 2·408 mg Br.

¹ A. a. O.

² A. a. O.

Ber. für $C_{10}H_2O_2Br_4$: C 25·340%, H 0·430%; Br 67·480%;
gef.: I. C 25·440%, H 0·650%; II. Br 67·340%.

3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinon (IV).

5 g Tetrabromnaphthochinon werden in einem Weithalskölbchen mit 15 cm³ Alkohol befeuchtet und 20 cm³ 20 prozentige Kalilauge zugesetzt. Es bildet sich sofort ein feurigroter Krystallbrei, welcher das schwer lösliche Kalisalz des 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinons darstellt. Um die Reaktion zu beenden, wird der Kolben eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten zersetzt man das gebildete Kalisalz mit 20 prozentiger Schwefelsäure, filtriert den gelben Niederschlag ab und wäscht ihn viermal mit Wasser nach. Das über Schwefelsäure getrocknete Rohprodukt wird nach zweimaligem Umlösen aus wenig Essigsäureäthylester analysenrein erhalten. Das Chinon krystallisiert daraus in kurzen, dunkelgelben Prismen vom Schmelzpunkt 253 bis 254°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 40% der Theorie. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

I. 4·342 mg Substanz gaben 4·630 mg CO₂ und 0·370 mg H₂O.
II. 0·1758 g > > 0·2396 g AgBr (Baubigny-Chavanne).
III. 0·1772 g > > 0·2421 g AgBr > >

Ber. für $C_{10}H_3O_3Br_3$: B 29·220%, H 0·740%, Br 58·360%;
gef.: I. C 29·080%, H 0·950%; II. Br 58·000%; III. Br 58·140%.

Anilinsalz des 3, 6, 7-Tribrom-2-oxy-1, 4-naphthochinons.

2 g trockenes, reines Tribromoxynaphthochinon werden in einem Kölbchen mit 1·4 g frisch destilliertem Anilin verrieben und eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste Krystallmasse mit wenig Alkohol versetzt, abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol erhält man das Anilinsalz in dunkelroten, derben Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 188 bis 189°. Ausbeute an reiner Substanz 60% der Theorie. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

I. 4·156 mg Substanz gaben 5·840 mg CO₂ und 0·810 mg H₂O.
II. 3·640 mg > > 0·10 cm³ trockenen N; *t* = 17°; 717 mm Hg.

Ber. für $C_{16}H_{10}O_3NBr_3$: C 38·120%, H 2·000%, N 2·780%;
gef.: I. C 38·320%, H 2·180%; II. N 3·050%.

3, 6, 7-Tribrom-2-anilido-1, 4-naphthochinon (V).

2·5 g Tetrabromnaphthochinon werden in einem Kölbchen mit 1·5 g frisch destilliertem Anilin übergossen, verrührt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man etwas Alkohol zu, saugt ab und wäscht den roten Krystallbrei mit

Alkohol nach. Man erhält nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig dunkelrote, unter dem Mikroskop als deutliche Prismen erscheinende Krystalle. Die Analysen der bei 120° getrockneten Substanz lieferten:

- I. 3·646 *mg* Substanz gaben 5·33 *mg* CO₂ und 0·67 *mg* H₂O.
 II. 3·768 *mg* » » 0·096 *cm*³ trockenen N; *t* = 16°; 717 *mm* Hg.
 III. 0·1887 *g* » » 0·2199 *g* AgBr (Baubigny-Chavanne).
 IV. 0·1777 *g* » » 0·2069 *g* AgBr » »

Ber. für C₁₆H₈O₂Br₃N: C 39·52⁰/₁₀, H 1·66⁰/₁₀, N 2·88⁰/₁₀, Br 49·34⁰/₁₀;
 gef.: I. C 39·87⁰/₁₀, H 2·05⁰/₁₀; II. N 2·84⁰/₁₀; III. Br 49·59⁰/₁₀; IV. Br 49·55⁰/₁₀.

Der Schmelzpunkt liegt bei 245°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 65⁰/₁₀ der Theorie.
