

# Über das chinoide Oxydationsprodukt des Benzal-di- $\beta$ -naphthols

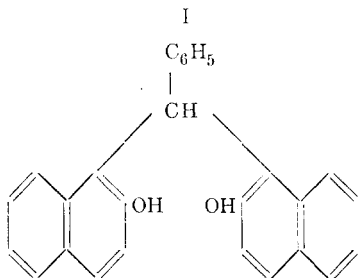
Von

Moritz Kohn und Lilly Schwarz

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1925)

Vor etwa acht Jahren haben M. Kohn und A. Ostersetzer<sup>1</sup> die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über das chinoide Oxydationsprodukt des Methylen-di- $\beta$ -naphthols mitgeteilt. Unabhängig von den genannten Autoren hatten sich auch Pummerer und Cherbouliez<sup>2</sup> mit dem chinoiden Oxydationsprodukt des Methylen-di- $\beta$ -naphthols, das sie als Dehydromethylen-di- $\beta$ -naphthol bezeichnen, beschäftigt. Sie erhielten durch Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin, ebenso wie M. Kohn und A. Ostersetzer, nur ein Monophenylhydrazon  $C_{27}H_{20}ON_2$ . Während Kohn und Ostersetzer dem Oxydationsprodukt des Methylen-di- $\beta$ -naphthols eine orthochinoide Formulierung geben, entschieden sich Pummerer und Cherbouliez für die Struktur eines zyklischen Chinoläthers. Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob auch dem Methylen-di- $\beta$ -naphthol analog konstituierte Verbindungen instande sind, bei der Oxydation Dehydrokörper zu liefern und ob die Reaktionen solcher Dehydrokörper sich mit der von Kohn und Ostersetzer aufgestellten Formulierung des chinoiden Oxydationsproduktes des Methylen-di- $\beta$ -naphthols in Einklang bringen lassen. Als geeignetes Ausgangsmaterial für solche Studien ist uns das Benzal-di- $\beta$ -naphthol  $C_{27}H_{20}O_2$  (I)



erschienen, welches Hewitt und Turner<sup>3</sup> vor 24 Jahren durch Kondensation von einem Mol Benzaldehyd mit zwei Molen  $\beta$ -Naphthol dargestellt haben. Die genannten Autoren haben wohl Versuche über

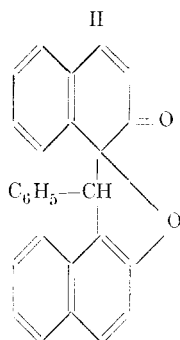
<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie, 39, 299 (1918).

<sup>2</sup> Berl. Ber., 47, 2957 (1914).

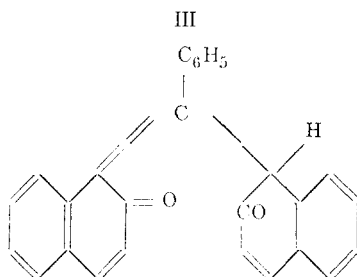
<sup>3</sup> Berl. Ber., 34, 202 (1901).

die Oxydation ihres Benzal-di- $\beta$ -naphthols angekündigt; da aber weder von ihrer, noch von anderer Seite Mitteilungen über diesen Gegenstand bis jetzt erfolgten, haben wir keinerlei Bedenken getragen, zum Zwecke der Fortsetzung der Arbeit von M. Kohn und A. Ostersetzer derartige Versuche wieder aufzunehmen.

Schon unsere ersten Versuche haben uns gelehrt, daß das Benzal-di- $\beta$ -naphthol von oxydierenden Agentien viel schwerer angegriffen wird als das Methylen-di- $\beta$ -naphthol. Der Grund hiefür mag in der im Vergleiche zum Methylen-di- $\beta$ -naphthol viel geringeren Löslichkeit des Benzal-di- $\beta$ -naphthols liegen. Als brauchbares Oxydationsverfahren können wir die wiederholte Behandlung des Benzal-di- $\beta$ -naphthols mit kalter, frisch dargestellter, überschüssiger, alkalischer Hypobromitlösung empfehlen. Die Analysen des gelben Oxydationsproduktes haben zu der Formel  $C_{27}H_{18}O_2$  geführt. Es liegt also ebenfalls ein Dehydrokörper vor. Im Sinne der Auffassung von Pummerer und Cherbouliez müßte derselbe (II)

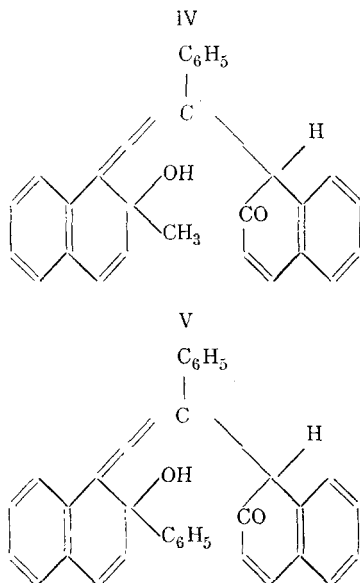


im Sinne der Auffassung von M. Kohn und A. Ostersetzer (III)



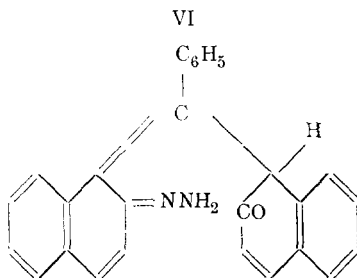
geschrieben werden. Bei der Untersuchung des chinoiden Oxydationsproduktes hat sich herausgestellt, daß es sich dem Dehydrokörper des Methylen-di- $\beta$ -naphthols wohl insofern ähnlich verhält, als es sich ebenfalls mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung leicht

wieder zum Benzal-di- $\beta$ -naphthol reduzieren läßt und nur je ein Molekül Organomagnesiumverbindung,  $MgJCH_3$ , beziehungsweise  $MgBrC_6H_5$ , zu addieren vermag, indem die weißen Verbindungen  $C_{28}H_{22}O_2$ , beziehungsweise  $C_{33}H_{24}O_2$  gebildet werden, welchen im Sinne der Auffassung von M. Kohn und A. Osterseher die Struktur (IV und V)



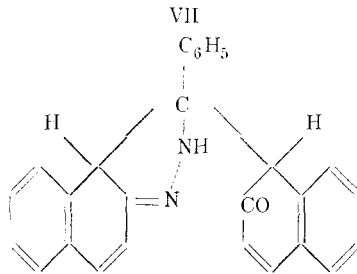
zukommt.

Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Essigsäure entsteht ein prächtig kristallisierter roter Farbstoff von bronzartigem Schimmer. Die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, daß er aus einem Molekül Hydrazin und einem Molekül Chinon unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist. Daß es sich nicht um das normale Hydrazon (VI)

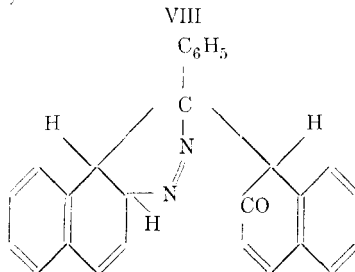


handeln kann, ist von vornherein wahrscheinlich, wird aber zur Gewißheit durch das Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Die

Substanz kann mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht werden und bleibt dabei völlig unverändert. Ein normales Hydrazone (VI) könnte sich aber unter Bildung eines Pyrazolinringes (VII)



umlagern. Auch diese Auffassung ist jedoch nicht haltbar im Hinblick auf die bereits erwähnte Passivität gegen Essigsäureanhydrid. Es wäre nicht einzusehen, warum die Imidogruppe, die in den Pyrazolinen leicht acetylierbar ist, gerade hier der Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid widerstehen sollte. Wohl aber könnte statt des Pyrazolinkörpers durch Bindungswechsel auch die zyklische Azoverbindung (VIII)



sich bilden. Mit dieser Auffassung steht in vollem Einklang nicht nur die Indifferenz der Substanz gegenüber Essigsäureanhydrid, sondern auch die prächtig rote Farbe.

### Chinoides Oxydationsprodukt des Benzal-di- $\beta$ -naphthols.

(Dehydrobenzal-di- $\beta$ -naphthol)  $C_{27}H_{18}O_2$ .

Eine Reihe von Vorversuchen hat ergeben, daß das rohe Benzal-di- $\beta$ -naphthol, wie es nach der Vorschrift von Hewitt und Turner erhalten wird, sich nicht für die Oxydation eignet. Es muß hierfür durch Umkrystallisieren gereinigtes Benzal-di- $\beta$ -naphthol verwendet werden. Trotzdem Hewitt und Turner die Substanz als in Alkohol unlöslich bezeichnen, fanden wir, daß sich Alkohol als Krystallisationsmittel sehr gut eignet, da die Substanz daraus rein weiß ausfällt.

Als gutes Oxydationsmittel erwies sich eine frisch bereitete, kalte Lösung von Brom in Kalilauge. Ein Mol Benzal-di- $\beta$ -naphthol

würde zur Oxydation ein Atom Sauerstoff, also eine Auflösung von zwei Atomen Brom in Kalilauge benötigen. Für unsere Versuche haben wir die sechsfache der theoretisch erforderlichen Menge, also die sechs Sauerstoffatomen entsprechende Menge von Bromlauge benützt. Im folgenden ist das Oxydationsverfahren angeführt, welches sich nach zahlreichen Versuchen als brauchbar erwiesen hat:

In einer Stöpselflasche werden 37·6 g aus Alkohol umkrystallisiertes, fein gepulvertes Benzal-di- $\beta$ -naphthol mit so viel 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Kalilauge versetzt, bis ein dicker Brei entsteht und sodann eine kalt bereitete Lösung von 12 g Brom in 100 cm<sup>3</sup> 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>iger Kalilauge hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf zehn Minuten geschüttelt, wobei es sich unter Erwärmung gelb färbt. Es wird noch dreimal in der gleichen Weise mit Bromlauge behandelt und eine Stunde geschüttelt. Das Oxydationsprodukt wird jetzt abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und noch weitere vier Male in der eben beschriebenen Weise mit Bromlauge versetzt. Das neuerlich abgesaugte Reaktionsprodukt wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert. Da das Oxydationsprodukt in den genannten Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich ist als das Ausgangsmaterial, bleiben die geringen Anteile des letzteren ungelöst zurück. Das Chinon wird bereits nach zweimaligem Umlösen aus Eisessig, woraus es beim Erkalten als dichter Krystallbrei von zitronengelber Farbe ausfällt, rein erhalten. Bei mikroskopischer Betrachtung zeigen sich die Krystalle als gut ausgebildete Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216° (korr.). Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz ergaben:

0·1627 g Substanz gaben 0·5163 g CO<sub>2</sub> und 0·0715 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>: C 86·60<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 4·85<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;

gef.: C 86·55<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 4·92<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

### Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf das Chinon C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>.

20 g reines, fein gepulvertes, trockenes Chinon werden in 60 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers suspendiert und mit einer aus 22·6 g Jodmethyl und 3·9 g Magnesium (drei Mole auf ein Mol Chinon) bereiteten ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung versetzt. Da die Reaktion unter stürmischem Aufsieden verläuft, wird der Kolben in kaltem Wasser gekühlt. Nach Beendigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelinde gekocht. Die gebildete Magnesiumdoppelverbindung zersetzt man durch Eingießen in kaltes Wasser und Zufügen einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus wenig Aceton oder Benzol umgelöst. Man erhält so die Substanz (IV) als wollige, rein weiße Krystallmasse. Unter dem Mikroskop sieht man dünne, lange Nadeln. Schmelzpunkt 226 bis

227°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 90% der Theorie. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

0·1465 g Substanz gaben 0·4657 g CO<sub>2</sub> und 0·0800 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>: C 86·12%, H 5·68%;

gef.: C 86·69%, H 6·11%.

### Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Chinon C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>.

8·5 g reines, fein gepulvertes, trockenes Chinon werden in 30 cm<sup>3</sup> absoluten Äthers suspendiert und mit einer aus 9·4 g Brombenzol und 1·5 g Magnesium (drei Mole auf ein Mol Chinon) bereiteten Grignardlösung versetzt. Man verfährt dabei in der bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid angegebenen Weise. Nach dem Verjagen des Äthers entfernt man das im Rückstand als Nebenprodukt enthaltene Diphenyl durch Abblasen mit Wasserdampf. Hierauf wird das trockene, gepulverte Rohprodukt aus wenig Benzol, unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz (V) krystallisiert in farblosen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 278°. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

0·1511 g Substanz gaben 0·4834 g CO<sub>2</sub> und 0·0753 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>33</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: C 87·58%, H 5·35%;

gef.: C 87·25%, H 5·58%.

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 90% der Theorie.

### Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Chinon C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> in essigsaurer Lösung.

10 g reines, pulverisiertes Chinon werden in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol suspendiert. Hierzu gibt man eine mit 50%iger Essigsäure stark angesäuerte Lösung von 6 g Hydrazinhydrat. Man erwärmt in einem Kolben unter Rückflußkühlung sechs Stunden in einem auf 70° erhitzten Wasserbad. Schon beim Zusetzen der essigsäuren Hydrazinlösung färbt sich die Suspension dunkelgelb, wird aber allmählich orange und schließlich hochrot. Während der Dauer der Reaktion wird der Kolben mehrmals umgeschüttelt und das eventuell an der Wand desselben haftende Chinon mit einem Glasstabe verrührt. Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit wird der Kolbeninhalt erkalten gelassen und der entstandene, dicke, tiefrote Krystallbrei an der Pumpe abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Die Substanz (VIII) ist in heißem Eisessig ziemlich leicht löslich und fällt beim Erkalten des Lösungsmittels in roten, bronzeartig schimmernden, dünnen Nadeln aus. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz lieferten:

I. 0·1497 g Substanz gaben 0·4569 g CO<sub>2</sub> und 0·0726 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·1892 g » » 0·5777 g CO<sub>2</sub> » 0·0893 g H<sub>2</sub>O.

III. 3·890 mg » » 11·850 mg CO<sub>2</sub> » 1·90 mg H<sub>2</sub>O.

- IV. 11.49 *mg* Substanz gaben 0.755 *cm*<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 16^\circ$ ; 720 *mm* Hg.  
 V. 0.0735 *g* » » 4.8 *cm*<sup>3</sup> N über 33%iger Lauge;  $t = 20^\circ$ ; 762 *mm* Hg.  
 VI. 10.070 *mg* » » 0.666 *cm*<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 21^\circ$ ; 720 *mm* Hg.  
 VII. 2.826 *mg* » » 0.174 *cm*<sup>3</sup> trockenen N;  $t = 17^\circ$ ; 747 *mm* Hg.

Ber. für  $C_{27}H_{20}ON_2$ : C 83.48%, H 5.19%, N 7.22%;  
 gef.: I. C 83.24%, H 5.43%; II. C 83.27%, H 5.28%; III. C 83.09%,  
 H 5.47%; IV. N 7.35%; V. N 7.52%; VI. N 7.28%; VII. N 7.12%.

Die Mikromolekulargewichtsbestimmungen nach Rast lieferten:

- I. 0.295 *mg* Substanz in 3.788 *mg* Kampfer gelöst gaben eine Depression von  $8.5^\circ$ .  
 II. 0.412 *mg* » » 4.400 *mg* » » » » » » 10.5°.

Ber. für  $C_{27}H_{20}ON_2$ : M 388;  
 gef.: I. M 367; II. M 358.

Der Schmelzpunkt liegt bei  $182^\circ$ . Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 60 bis 70% der Theorie.

Wir behalten uns vor, über die Reduktion dieser Substanz in einiger Zeit zu berichten.