

Zur Chemie des „Dinaphthyldichinhydrone“

Helga Wittmann* und Heinz Jeller

Institut für Organische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 9. Januar 1980. Angenommen 13. März 1980)

The Chemistry of „Dinaphthyldiquinhydrone“

„Dinaphthyldiquinhydrone“ (**4**) first obtained by *Stenhouse* and *Groves*² reacts as well as 4,4'-bi-(1,2-naphthoquinone)¹ with aniline and substituted anilines to give anilinoquinones **2 a—h**. However, yields of **2** are considerable higher if **4** is used. The IR-Spectrum of **4** is very similar to that of 2,11-dihydroxy-3,10-perylenquinone, therefore we suggest for **4 a** the structure of a 3,3'-dihydroxy-4,4'-dioxo-1,1', 4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthylidene, at least in the solid state.

(*Keywords: Anilinoquinone; 3,3'-Dihydroxy-4,4'-dioxo-1,1', 4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthylidene; Dinaphthyldiquinhydrone*)

Einleitung

In der vorangegangenen Mitteilung¹ ist beschrieben worden, daß 4,4'-Bi-(1,2-naphthochinon) (**1**) mit verschiedenen primären aromatischen Aminen zu Anilinochinonen vom Typ **2** reagiert, von denen sich der Großteil zu Chinonanilen vom Typ **3** dehydrieren läßt. Nur 2,6-Dimethyl-, 2-Chlor-6-methyl- und 4-Bromanilin geben mit **1** unmittelbar die Chinonanile **3 i—k**, ohne daß intermediär die entsprechenden Anilinochinone nachweisbar gewesen wären.

Im Verlauf dieser Untersuchungen ist nun festgestellt worden, daß die Darstellung der Anilinochinone **2 a—h** ausgehend von „Dinaphthyldichinhydrone“² **4** mit höherer Ausbeute als bei Verwendung von **1** möglich ist (siehe Tab. 1). Mit den drei oben erwähnten substituierten Anilinen, die mit **1** unmittelbar zu **3 i—k** reagieren, findet dagegen beim Einsatz von **4** keine Bildung der entsprechenden Anile statt.

* Herrn Prof. Dr. G. Zigeuner in traditionsverbundener Freundschaft zum 60. Geburtstag gewidmet.

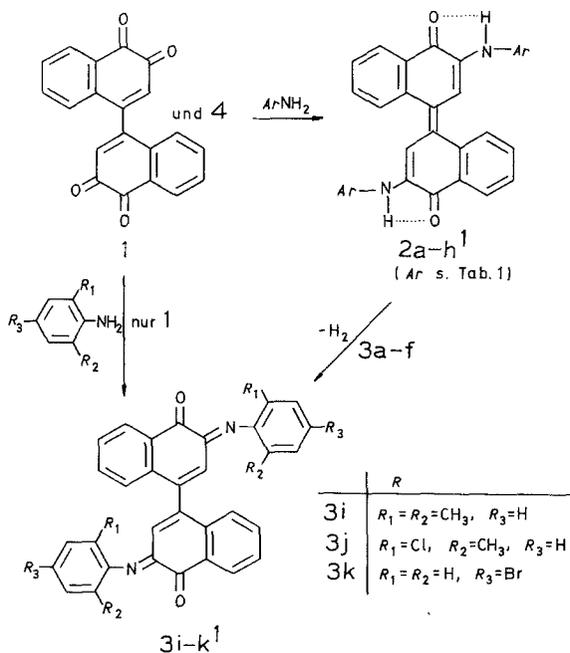


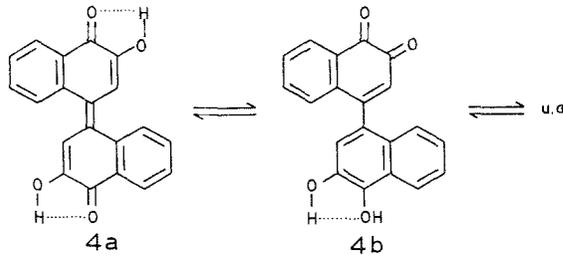
Tabelle 1. Vergleich der Ausbeuten an Anilinochinonen **2** aus der Reaktion von **4 a** bzw. **1**¹ mit diversen Anilinen

Anilino- chinon*	Ar	Ausbeute% d. Th.	
		aus 4 a	aus 1
2 a	Phenyl	92	62
2 b	<i>o</i> -Tolyl	67	54
2 c	<i>m</i> -Tolyl	95	77
2 d	<i>p</i> -Tolyl	82	72
2 e	2-Methoxyphenyl	78	72
2 f	4-Methoxyphenyl	92	75
2 g	4-Nitrophenyl	86	54
2 h	2,4-Dichlorphenyl	95	74

* Die Anilinochinone **2 a—h** sind mit jenen in der vorangegangenen Mitteilung¹ beschriebenen im Schmp. und Mischschmp. sowie IR-spektroskopisch identisch.

Für das von *Stenhouse* und *Groves*² durch Oxidation von 1,2-Naphthochinon erhaltene „Dinaphthylidichinhydron“ **4** stellen *Cassebaum* und *Langenbeck*³ die tautomeren Strukturen **4 a** und **b** sowie das entsprechende Chinhydrone zur Diskussion, mit deren Zuordnung sich

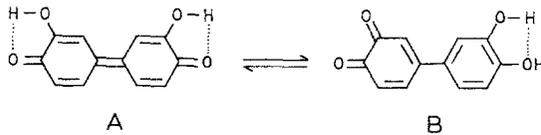
in der Folge besonders *Cassebaum*⁴ beschäftigt hat. Methylierungs- und Acetylierungsversuche verliefen unbefriedigend, erbrachten aber eine Stütze für **4 a** bzw. **4 b**. Mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig entstand das Diphenazin von **1**. Aus diesen Befunden zieht der Autor den Schluß, daß sich in Lösungen von **4** offenbar mehrere tautomere Formen im Gleichgewicht befinden sollten.



Auf Grund der Messung von Redox-Potentialen und Vergleich von UV-Spektren — aufgenommen in Chloroform und Methanol — und nicht zuletzt wegen der guten Dehydrasewirkung von **4** kommt *Cassebaum*⁴ jedoch zum Schluß, daß **4** 4-[3,4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-1,2 (**4 b**) ist.

Diskussion und Ergebnisse

Nach Untersuchungen von *Musso* und *Pietsch*⁵ am 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diphenochinon sollten die intramolekularen H-Brücken zwischen Chinoncarbonyl und benachbarter OH-Gruppe die *p*-Chinonstruktur **A** soweit stabilisieren, daß eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der *o*-chinoiden Form **B** erst beim Aufbrechen der H-Brücken in polaren Lösungsmitteln erfolgen sollte.



Im IR-Spektrum ist daher für die assoziierten OH-Gruppen der *p*-chinoiden Form **A** nur ein verbreitetes Signal bei 3400 cm^{-1} zu erwarten, während das tautomere **B** zwei scharfe Banden bei 3600 und 3550 cm^{-1} für die freie und die assoziierte OH-Gruppe aufweisen sollte. Dieser Befund⁵ und die unterschiedlichen Elektronenspektren in Dioxan bzw. Methanol haben ergeben, daß im unpolaren Lösungsmittel das Gleichgewicht praktisch auf seiten von Form **A** des Dihydroxydiphenochinon liegt, in Methanol dagegen Form **B** im Gleichgewicht

überwiegt. Auch bei den UV-Spektren⁴ von **4** sind Unterschiede je nach Lösungsmittel (Chloroform bzw. Methanol) erkennbar gewesen.

Das IR-Spektrum von **4** in KBr zeigt eine verbreitete OH-Bande bei 3350 cm⁻¹ und im Bereich der Carbonylstreckschwingung eine intensive Bande bei 1610 cm⁻¹. Vergleicht man die Bandenlage für OH und CO im IR-Spektrum von **4** mit — unter denselben Bedingungen von uns vermessenen — strukturell völlig analog gebauten *p*-chinoiden Hydroxychinonen wie 2,11-Dihydroxy-3,10-perylenchinon (3295 cm⁻¹ OH und 1610 CO), 2,3-Dihydroxy-1,4-naphthochinon (3330 OH und 1645 CO), 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diphenochinon⁵ oder denen der Anilinochinone¹ vom Typ **2** (NH je nach Anilinrest um 3300 und 1625—1610 cm⁻¹ CO), so ist die Übereinstimmung wohl nicht zu übersehen. Alle angeführten Vergleichsverbindungen können H-Brücken zwischen Chinoncarbonyl und benachbarter OH- bzw. NH-Gruppe ausbilden.

Weiters lassen sich noch folgende Kriterien, die für **4a** sprechen, heranziehen:

1. Eine zweite schwächere, kürzerwellige CO-Bande, wie sie für *o*-Chinone⁶ charakteristisch ist, scheint im IR-Spektrum von **4** nicht auf;

2. die bei **4**, dem Perylenchinon und den Anilinochinonen **2** auf fallend nach niedrigeren Frequenzen verschobene CO-Bandenlage, die nach Befunden von *Hadzi* und *Sheppard*⁷ an polycyclischen Chinonen dann feststellbar ist, wenn sich die Chinoncarbonyle an verschiedenen Ringen befinden;

3. die im vorliegenden Fall beobachtete und eingangs beschriebene Reaktion von **1** und **4** mit Anilinen zu den Anilinochinonen **2a—h**, die beim Einsatz von **4** durchwegs mit höheren Ausbeuten verläuft, sowie die Tatsache, daß im Falle von **4** im Gegensatz zu **1** keine direkte Bildung der Chinonanile **3i—k** erfolgt ist, könnte dahingehend interpretiert werden, daß die Umsetzung zu **2a—h** stets ausgehend von **4a** abläuft, durch 2,6-Dimethyl-, 2-Chlor-6-methyl- und 4-Bromanilin jedoch keine Reduktion von **1** zu **4** erfolgt. Ein *o*-Chinon **4b** sollte aber gegenüber **1** kein geändertes Reaktionsverhalten zeigen.

4. Auch das strukturell analoge 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon zeigt ein mit **4a** vergleichbares Reaktionsverhalten gegenüber Anilin⁸ und *o*-Phenylendiamin⁹, denn es wird ebenfalls 2-Anilino-1,4-naphthochinon bzw. ein Phenazin gebildet.

Daher ist der Schluß wohl naheliegend, daß für „Dinaphthylidichinon“ **4** nur in polaren Lösungsmitteln die von *Cassebaum*⁴ vertretene *o*-chinoide Form **4b** zutrifft, während im Kristall bzw. unpolaren Lösungsmitteln das Gleichgewicht auf seiten des 3,3'-Dihydroxy-4,4'-dioxo-1,1'-4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (**4a**) liegt. Im Vergleich mit analogen Hydroxychinonen stellt **4** also keine Ausnahme dar.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 421, als KBr-Preßlinge; (Prof. Dr. H. Sterk).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Anilinochinone 2 a—h¹

1,5 mmol **4** werden mit drei bis vier Äquivalenten des entsprechenden Anilins in der zum Lösen benötigten Menge Eisessig kurzzeitig erhitzt. Beim Abkühlen fallen **2 a—h** aus, deren Reinigung und Identifizierung nach Lit.¹ erfolgt.

Literatur

- ¹ H. Wittmann und H. Jeller, Mh. Chem. **111**, 199 (1980).
- ² J. Stenhouse und Ch. E. Groves, Liebigs Ann. Chem. **194**, 202 (1878).
- ³ H. Cassebaum und W. Langenbeck, Chem. Ber. **90**, 339 (1957).
- ⁴ H. Cassebaum, Chem. Ber. **90**, 1537 (1957).
- ⁵ H. Musso und H. Pietsch, Chem. Ber. **100**, 2854 (1967); siehe auch Houben-Weyl: Methoden der organ. Chemie, 4. Aufl., Band 7, Teil 3 b, Chinone, S. 189 ff., Diphenochinone.
- ⁶ W. Otting und G. Staiger, Chem. Ber. **88**, 828 (1955); siehe auch Houben-Weyl: l.c. S. 177 ff. und 184.
- ⁷ D. Hadzi und N. Sheppard, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5460 (1951).
- ⁸ C. Liebermann, Liebigs Ann. Chem. **211**, 82 (1882) und Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 1666 (1881).
- ⁹ F. Kehrman, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2451 (1890).