

# Darstellung gebromter $\alpha$ -Naphthochinone

## XVII. Mitteilung über Bromphenole

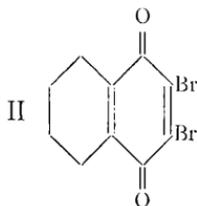
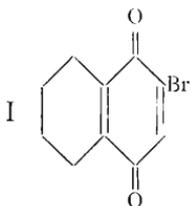
Von

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  $\alpha$ -Naphthols und mit den zugehörigen Bromnaphthochinonen angestellt. Bei der Bromierung des  $\alpha$ -Naphthols mit zwei Molen Brom entsteht das von Biedermann<sup>1</sup> 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- $\alpha$ -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  $\alpha$ -Naphtholmethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung gewinnen. Beim Eintragen des Dibrom- $\alpha$ -Naphtholmethyläthers in rauchende Salpetersäure resultiert ein prächtig krystallisierter, gelber Körper, der jedoch stickstofffrei ist und sich als das 2-Brom-1,4-Naphthochinon (I)



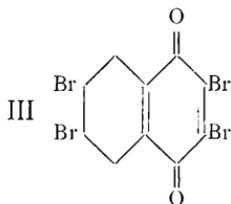
erwies. In unserem Falle ist somit bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf das 2,4-Dibrom-1-methoxynaphthalin das Methyl der Methoxylgruppe zu  $\text{CO}_2$  verbrannt worden, während das zum Methoxyl paraständige Bromatom unter Ersatz durch ein Sauerstoffatom eliminiert worden ist, wodurch die Chinonbildung ermöglicht wurde. Das 2-Brom-1,4-naphthochinon ist zuerst von

Zinke und Schmidt<sup>1</sup> 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 Schloßberg<sup>2</sup> 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 Miller<sup>3</sup> durch Bromierung von  $\alpha$ -Naphthochinon in Gegenwart von Jod dargestellt wurde.

Von höher substituierten Bromnaphthochinonen haben wir eine nähere Untersuchung des Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinons für wünschenswert erachtet. Das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon ist von Blümlein<sup>4</sup> aufgefunden worden, der auf folgendem Wege dazu gelangt ist:  $\alpha$ -Naphthol wurde durch Bromierung in Gegenwart von Aluminium in Pentabrom- $\alpha$ -Naphthol umgewandelt.

Die Oxydation des letzteren mit Salpetersäure führte unter Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Bromatoms und Ersatz desselben durch Sauerstoff zum Tetrabrom- $\alpha$ -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 Brück<sup>5</sup> einwandfrei festgestellt worden. Letzterer konnte nachweisen, daß die von Blümlein dargestellte Dibromphthalsäure identisch ist mit der von Juvalta<sup>6</sup>



<sup>1</sup> Berl. Ber., 27, 2758 (1894).

Berl. Ber., 32, 546, 2095 (1899).

<sup>3</sup> *ж* 16, 419.

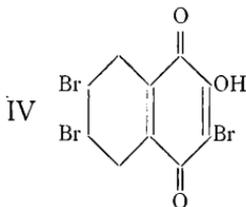
<sup>4</sup> Berl. Ber., 17, 2486 (1884).

<sup>5</sup> Berl. Ber., 34, 274 (1901).

<sup>6</sup> D. R. P. 50177, Kl. 22 (1889).

beschriebenen, welche die 4,5-Dibromphthalsäure ist. Es kommt somit dem Tetrabrom- $\alpha$ -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- $\alpha$ -Naphthochinons auszuführen. Diese Annahme hat für uns noch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, als wir nach der Vorschrift Blümleins das Tetrabrom- $\alpha$ -Naphthochinon darzustellen versucht hatten. Die Ausbeuten waren dabei spärlich und wir waren bereits im Begriffe, die Versuche mit dem Tetrabrom- $\alpha$ -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  $\alpha$ -Naphthol beim Übergießen mit überschüssigem Brom eine braune, feste Masse gibt, die ohne weitere Reinigung bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure das Tetrabrom- $\alpha$ -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- $\alpha$ -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- $\alpha$ -Naphthochinon. Der Schmelzpunkt lag bei  $290^{\circ}$ , somit um  $25^{\circ}$  höher als der von Blümlein mit  $265^{\circ}$  angegebene. Wir haben gefunden, daß das Tetrabrom- $\alpha$ -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,







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 CO <sub>2</sub> und 0·67 mg H <sub>2</sub> O. |
| II. 3·768 mg  | 0·096 cm <sup>3</sup> trockenen N; <i>t</i> = 16°; 717 mm Hg.        |
| III. 0·1887 g | 0·2199 g AgBr (Baubigny-Chavanne).                                   |
| IV. 0·1777 g  | 0·2069 g AgBr  |

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>N: C 39·52<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 1·66<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, N 2·88<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, Br 49·34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>;  
 gef.: I. C 39·87<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H 2·05<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; II. N 2·84<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; III. Br 49·59<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; IV. Br 49·55<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Der Schmelzpunkt liegt bei 245° Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 65<sup>0</sup>/<sub>0</sub> der Theorie.

---

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: [134\\_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Kohn Moritz, Schwarz Lilly

Artikel/Article: [Darstellung gebromter a-Naphthochinone. XVII. Mitteilung über Bromphenole. 347-353](#)