

Anilinochinone und Chinonanile aus 4,4'-Bi-(1,2-naphthochinon)

Helga Wittmann* und Heinz Jeller

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

(Eingegangen 20. September 1979. Angenommen 23. Oktober 1979)

Anilinoquinones and Quinoneaniles from 4,4'-Bi-(1,2-naphthoquinone)

4,4'-Bi-(1,2-naphthoquinone) (**1**) reacts with several aromatic amines to yield the anilino-quinones **2a-k**. Compound **2a** is characterized by the binaphthoquinone dioxime **6** and the semicarbazide **8**. The reductive benzoylation of **2a** gives the benzylester **5**. The aminoquinones **2a-g** can be oxidized yielding the quinone-aniles **3a-g**. IR and MS spectra of **2** and **3** are discussed.

[*Keywords: Anilinoquinone; 4,4'-Bi-(2-anilino-1-phenylcarbonyloxy-naphthaline); 4,4'-Bi-(1,2-naphthoquinone); Quinone aniles*]

Einleitung

Wie aus vorangegangenen Untersuchungen¹ bekannt ist, reagieren vicinale, cyclische Triketone mit Anilin bzw. substituierten Anilinen nicht zu *Schiffschen* Basen, sondern über primär gebildete „Halbaminale“ stets durch Ringschluß zu Phenoxazinderivaten. Dagegen berichten *Lantz* und *Wahl*² über die thermische Umwandlung von 1,2-Naphthochinon-anil, welches sie durch Dehydrierung von 1-Anilino-2-naphthol hergestellt haben, in das entsprechende Phenoxazin. Eigene experimentelle Untersuchungen, die nach den Angaben der genannten Autoren² durchgeführt wurden, konnten diesen Sachverhalt nicht bestätigen.

Daher haben wir versucht, ausgehend von 1,2-Naphthochinon selbst, mit Hilfe von Anilin das entsprechende Anil zu synthetisieren. Als Modellsubstanz ist das schon lange bekannte^{3,4} dimere Naphthochinon **1** gewählt worden, weil hier durch die besetzte 4-Position die von *Liebermann*⁵ und auch *Zincke*⁶ beschriebene Bildung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon-4-anil unterbunden sein sollte.

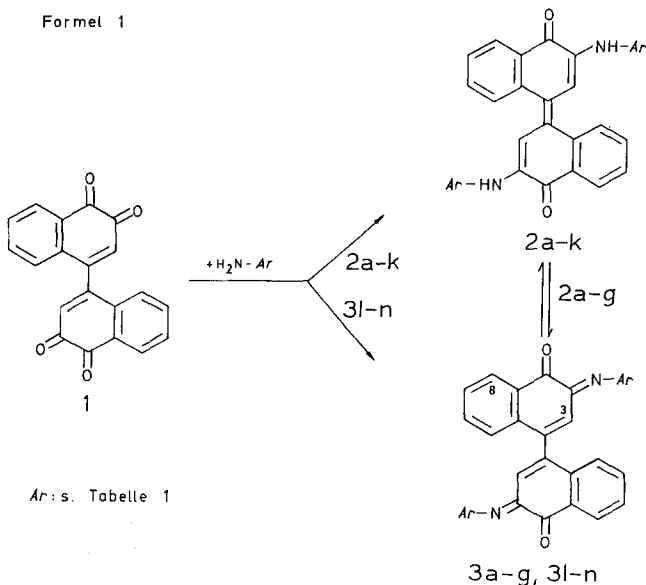
Schon Korn⁴ hat ein Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von dimerem Naphthochinon **1** mit Anilin in siedendem Ethanol erhalten. Er beschreibt es als dunkelrote, metallisch glänzende, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung und klassifiziert es als Dichinon-tetraanilid. Hier sollten also vier Äquivalente Anilin mit einem Äquivalent **1** reagiert haben.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß es bei den hier beschriebenen Versuchen niemals gelungen ist, das von Korn⁴ beschriebene Tetraanilid zu erhalten.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man **1** unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen — in der Hitze und bei 20°, in Ethanol oder Eisessig, sowie auch durch einfaches Verreiben der Reaktionspartner — mit Anilin um, so erhält man in jedem Fall eine Verbindung **2**, welche kein Tetraanilid⁴ darstellt. Wie die Elementaranalyse zeigt, reagiert **1** immer nur mit zwei Äquivalenten Anilin. **2** kristallisiert aus Nitrobenzol oder *DMF* in dunkelvioletten, metallisch glänzenden Nadeln und geht bei milder Oxidation leicht in das *o*-Chinondianil **3** über. Bei Anwendung stärkerer Oxidationsmittel, besonders in saurem Milieu, läßt sich DC-chromatographisch neben Zersetzungsprodukten die Ausgangsverbindung **1** nachweisen.

Auch substituierte Aniline und Aminopyridine gehen mit **1** Reaktionen ein, die zu den entsprechenden Verbindungen **2b–k** führen,



welche zum Großteil ebenfalls Oxidationsprodukte vom Typ **3** ergeben. Die Ausbeuten der Produkte vom Typ **2** liegen bei 54–86% d. Th.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, reagieren 2,6-Dimethyl-, 2-Chlor-6-methyl- und 4-Bromanilin mit **1** direkt zu den Anilen **3l–n**, ohne daß vorher die Bildung der Anilinoverbindung vom Typ **2** nachweisbar wäre. Auch die Oxidation der Produkte vom Typ **2** war nicht in allen Fällen möglich. **2h–k** gaben unter analogen Bedingungen kein Dehydrierungsprodukt.

Tabelle 1. Übersicht über die Aminochinone Typ **2** und die Chinonanile Typ **3**

Aromatisches Amin	Typ 2	Typ 3	Ar (Formelbild)
Anilin	2a	3a	Phenyl
<i>o</i> -Toluidin	2b	3b	<i>o</i> -Tolyl
<i>m</i> -Toluidin	2c	3c	<i>m</i> -Tolyl
<i>p</i> -Toluidin	2d	3d	<i>p</i> -Tolyl
<i>o</i> -Anisidin	2e	3e	2-Methoxy-phenyl
<i>p</i> -Anisidin	2f	3f	4-Methoxy-phenyl
4-Chloranilin	2g	3g	4-Chlorphenyl
4-Nitroanilin	2h	—	4-Nitrophenyl
2,4-Dichloranilin	2i	—	2,4-Dichlorphenyl
2-Aminopyridin	2j	—	2-Pyridyl
3-Aminopyridin	2k	—	3-Pyridyl
2,6-Dimethylanilin	—	3l	2,6-Dimethyl-phenyl
2-Chlor-6-methylanilin	—	3m	2-Chlor-6-methyl-phenyl
4-Bromanilin	—	3n	4-Bromphenyl

Die *o*-Chinonanile **3** sind im Gegensatz zu den Anilinoverbindungen **2** relativ leicht lösliche, rot gefärbte Verbindungen. Bei thermischer Belastung sowie bei längerem Stehen in gelöstem Zustand läßt sich eine teilweise Rückbildung zu den Anilinoverbindungen vom Typ **2** beobachten. Eine spontane Umwandlung von **3a** zu **2a** erfolgt z. B. in siedendem Butanol, wobei 40% an **2a** isolierbar ist. Ein DC-Chromatogramm der Mutterlauge zeigt das völlige Verschwinden von **3a** und den Fleck von **2a** neben Zersetzungsprodukten am Start.

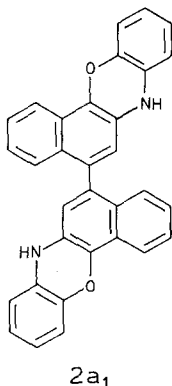
Während die Strukturzuordnung für die *o*-Chinonanile **3** auf Grund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten relativ problemlos war, gestaltete sich die Charakterisierung der Verbindungen vom Typ **2** wesentlich schwieriger.

Die IR-Spektren von **3a–g** bzw. **3l–n** weisen Carbonylbanden im Bereich 1685–1670 cm⁻¹, sowie Banden der gleichen Intensität bei 1595–1585 cm⁻¹ auf, die der C=C-Doppelbindung zugeordnet werden können. Das NMR-Spektrum von **3a** zeigt Banden bei 6,4(s) H-3 und 8,0–8,2 H-8 Naphtha-

linrest sowie 6,6—6,8 (d) H-2 und H-6 Anilin neben den arom. Protonen bei 6,9—7,4 ppm. In den Massenspektren sind außer den Molekülpeaks noch Ionen zu finden, die die Molmasse um zwei bis vier Einheiten übersteigen, welche entsprechend literaturbekannter Tatsachen^{7a,b} dem Hydrochinon zugeordnet werden müssen.

Die oben erwähnte leichte Überführbarkeit von **2 a** in **3 a** bzw. *vice versa* läßt für die Produkte **2** auf Grund der IR-spektroskopischen Daten Banden um 3315 s, 1615 m und 1575 s cm⁻¹ — die Formulierung als Aminoquinon **2 a** oder als Phenoxazin **2 a₁** zu. Auch die C—H—N-Werte sind mit den Summenformeln für **2 a** bzw. **2 a₁**, die sich nur um die Differenz von 2 H unterscheiden, verträglich.

Formel 2



Wir haben nun zunächst auf frühere Untersuchungen^{1b} zur Ringschlußreaktion bei cyclischen, vicinalen Triketonen zurückgegriffen, da im Hinblick auf die eingangs erwähnte Beobachtung von Lantz und Wahl² beim 1,2-Naphthochinonanil nicht auszuschließen war, daß auch 4,4'-Bi-(1,2-naphthochinon) (**1**) mit Anilin zu einem Phenoxazin **2 a₁** reagiert haben könnte.

Um Anhaltspunkte für den Mechanismus der thermischen Cyclisierung der „Halbaminale“ von vicinalen, cyclischen Triketonen zu erhalten, wurde damals* ein „Halbaminal“ durch Verreiben von 2,3-Dihydrophenalen-1,2,3-trion mit kerndeutertem *d*₅-Anilin bei 20° hergestellt und durch Erhitzen zum Phenoxazin ringgeschlossen. Das IR-Spektrum des deuterten Phenoxazins wies neben der NH-Bande bei 3300 eine intensive ND-Bande bei 2460 cm⁻¹ auf. Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale ließ darauf schließen, daß beim

* Bisher unveröffentlichte Ergebnisse aus der Dissertation H. Platzer, Universität Graz, 1970.

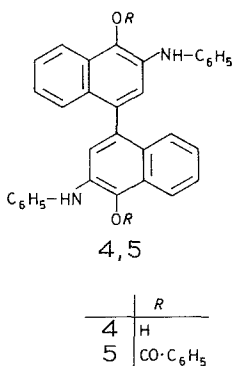
Ringschluß Deuterium von der *o*-Position des Anilins an den Stickstoff gewandert ist. Erst kürzlich abgeschlossene diesbezügliche Untersuchungen⁸ konnten diesen Sachverhalt erhärten, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Das IR-Spektrum eines in Analogie zu den eben genannten Versuchen aus **1** und *d*₅-Anilin erhaltenen Produktes **2** hat neben der NH-Bande bei 3315 cm⁻¹ kein Signal einer ND-Bande erkennen lassen. Ebenso haben die massenspektroskopischen Resultate keinerlei Hinweis auf eine Phenoxazinstruktur erbracht. Neben der Molmasse *m/e* 476, entsprechend dem *d*₅-Anilinochinon **2a** finden sich noch die überhöhten Massenzahlen *M*⁺ + 1, *M*⁺ + 2 und *M*⁺ + 3. Da einerseits kein Signal bei *m/e* 474, entsprechend *d*₅-**2a**₁ aufscheint und andererseits im Verlauf unserer langjährigen Beschäftigung mit cyclischen, vicinalen Triketonen¹ überhöhte Molmassen bei den entsprechenden Phenoxazinen niemals gefunden worden sind, hat sich die Phenoxazinstruktur **2a**₁ wohl als nicht zutreffend erwiesen.

Auch die nachstehend angeführten experimentellen Befunde sind mit **2a**₁ nicht in Einklang zu bringen, sondern erhärten vielmehr eine Strukturzuordnung als Anilinochinon **2a**.

2a läßt sich sowohl katalytisch mit H₂/Pd als auch durch Verküpen mit Natriumdithionit im alkalischen Milieu zum farblosen Hydrochinon **4** reduzieren. Bei der Hydrierung in essigsaurer Lösung scheidet

Formel 3

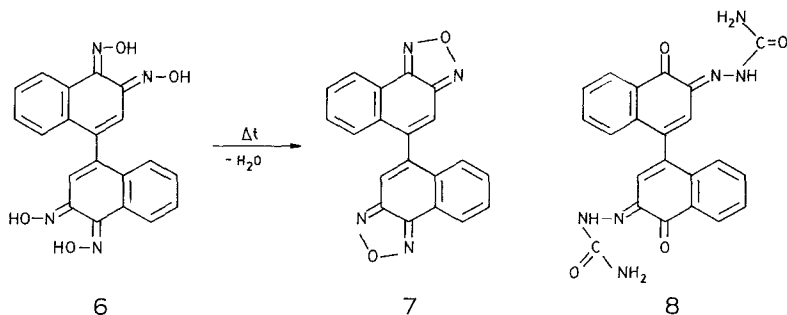


sich **4** in farblosen Nadeln ab, welche bei Luftzutritt alsbald wieder zum tiefgefärbten **2a** oxidiert werden. Ebenso verhält sich die Küpe bei Luftzutritt. Es ist bemerkenswert, daß die Oxidation von **4** durch Luftsauerstoff wiederum nur bis zum *p*-chinoiden Aminoquinon **2a** und nicht zum *o*-Chinoanil **3a** geht. Eine, analog dem Verfahren von Zinke⁹

vorgenommene reduktive Benzoylierung von **2a** führte zur Verbindung **5**, die auf Grund der Werte der Elementaranalyse sowie der IR-spektroskopischen Daten (siehe exper. Teil) als Benzoylester des Hydrochinons **4** formuliert werden muß.

Ferner ist es mit Hilfe von Hydroxylamin gelungen, aus **2a** das Tetra-oxim **6** mit 86proz. Ausbeute zu erhalten. **6** schmilzt bei 235° unter gleichzeitiger Wasserabspaltung und geht dabei in das gelbe Naphthofurazan **7** über. **7** bildet sich auch beim Erwärmen von **6** mit Polyphosphorsäure oder besser in alkoholischer Kalilauge. Die Bildung von Naphthofurazanen aus vicinalen Dioximen ist bereits am Beispiel des 1,2-Naphthochinondioxims¹⁰ beschrieben worden.

Formel 4



Mit Semicarbazid und **2a** entsteht durch Austausch des Anilinrestes das Disemicarbazon **8**, welches verküppbar ist und Baumwolle intensiv rot färbt.

Wie bei den Reaktionsprodukten **6** und **8** zu beobachten war, ist der Anilinrest der Aminochinone **2** leicht durch andere basische Reagenzien ersetzbar. Dieser Austausch vollzieht sich auch, wenn man z. B. **2a** mit anderen Anilinen im Überschuß in essigsaurer Lösung erhitzt.

Auf Grund der eben angeführten experimentellen Befunde läßt sich **2a** mit genügender Sicherheit als Aminochinon formulieren. Auch die IR-spektroskopischen Daten (Tab. 2) sind im Hinblick auf mehrere bekannte Tatsachen (vgl.¹¹) mit der Struktur eines Aminochinons verträglich.

Die IR-Spektren von **2a—k** zeigen um 3300 cm^{-1} eine scharfe Bande, die — der durch H-Brückenbindung erniedrigten — NH-Schwingung entspricht. Die Banden um $1625\text{—}1610\text{ cm}^{-1}$, welche von geringerer Intensität als jene um $1590\text{—}1565\text{ cm}^{-1}$ sind, können wohl in Analogie zu der für Chinone üblichen Interpretation^{7b, 11} der Chinonbande und letztere der C=C-Doppelbindung

zugeordnet werden. Eine solche Zuordnung steht auch im Einklang mit den IR-spektroskopischen Daten der Aminochinone **3** (siehe exper. Teil), die eine wesentlich höhere Carbonylbandenlage um 1680 cm^{-1} aufweisen; aber ebenfalls im Bereich um 1590 cm^{-1} Banden gleicher Intensität erkennen lassen, die der C=C-Doppelbindung zugeordnet worden sind.

Tabelle 2. IR-Spektren von **2 a—k** (KBr-Preßlinge; cm^{-1})

	NH	CO	C=C	NH
2 a	3315	1615	1575	1500
2 b	3355	1615	1575	1505
2 c	3300	1620	1575	1510
2 d	3295	1610	1565	1485
2 e	3300	1620	1585	1540
2 f	3280	1610	1570	1490
2 g	3275	1615	1570	1490
2 h	3280	1625	1590	1510
2 i	3340	1620	1580	1510
2 j	3300	1620	1590	1500
2 k	3320	1610	1580	1500

Wie weitere Untersuchungen zeigten, können die Aminochinone **2** auch ausgehend vom dimeren *o*-Hydroxynaphthochinon mit Anilinen in Ausbeuten zwischen 80—90% erhalten werden. Darüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Metallblock, nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; ^1H -NMR-Spektren: Varian HA-100D, innerer Standard *TMS*, δ in ppm; (Prof. Dr. H. Sterk*). — Massenspektren: AEI organic MS 20, 70 eV, 4,3 KVIP (Dr. G. Uray*).

3,3'-Dianilino-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2 a)

a) Ohne Lösungsmittel

1 g **1** wird mit 3 ml Anilin innig verrieben, 15 h bei 20° belassen und mit Benzol aufgenommen. Der filtrierte Niederschlag wird mehrmals mit Benzol gewaschen und aus *DMF* oder Nitrobenzol umkristallisiert. Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln, 0,8 g (54% d. Th.), Schmp. $224\text{--}226^\circ$.

$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 82,39, H 4,75, N 6,00.

Gef. C 82,43, H 4,81, N 6,05.

MS: m/e (%): 466 (M^+ , 100), 468 ($M + 2$, 55).

* Für die Messung und Auswertung der Spektren danken wir den genannten Herren aus unserem Institut.

b) *In Eisessig bei 20°*

0,2 g **1** in 2 ml Eisessig und 0,6 ml Anilin werden 5 h bei 20° gerührt. Man trennt den Niederschlag ab und wäscht gut mit Ethanol; 0,1 g (34% d. Th.).

c) *In siedendem Eisessig*

0,6 g **1** werden in 25 ml Eisessig zum Sieden gebracht, mit 1,8 ml Anilin versetzt und langsam abkühlen gelassen; 0,5 g (56% d. Th.).

d) *In Eisessig/Ethanol*

Analog c) aus 1,25 g **1** in einem Gemisch aus 25 ml Eisessig und 5 ml Ethanol mit 1,5 ml Anilin. 1,15 g (62% d. Th.).

e) *Aus 3a in Benzol*

0,3 g **3a** werden in 30 ml Benzol 1 h am Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen fällt **2a** langsam aus; 0,09 g (30% d. Th.).

f) *Aus 3a in n-Butanol*

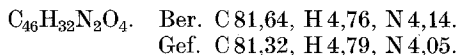
0,2 g **3a** werden in 20 ml *n*-Butanol zum Sieden gebracht. **2a** bildet sich spontan; 0,08 g (40% d. Th.).

*Reduktion von 2a*a) *Durch katalytische Hydrierung*

Bei der katalytischen Hydrierung von **2a** in Eisessig mit Pd/Aktivkohle (5% Pd) fällt das Hydrochinon **4** in farblosen Nadeln aus, die sich beim Absaugen an der Luft durch Reoxidation alsbald wieder in **2a** umwandeln.

b) *Durch Benzoylierung der Küpe von 2a*

0,35 g **2a** und 2 g Na₂S₂O₄ werden in 120 ml 2*N*-Natronlauge solange auf dem siedenden Wasserbad belassen, bis eine hellgelbe Lösung entstanden ist. Danach werden portionsweise 10 ml Benzoylchlorid zugefügt; anschließend läßt man abkühlen. Man reibt mit Ethanol/Aceton (1:2) an und kristallisiert 4,4'-*Bi*-(2-anilino-1-phenylcarbonyloxy-naphthalin) (**5**) aus Chlorbenzol um. Blaußgelbe, feine Nadelchen vom Schmp. 228—230°; 0,24 g (48% d. Th.).

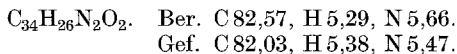


IR (KBr): 3370 (NH), 1720 cm⁻¹ (CO).

3,3'-Bis-(2-methylanilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (**2b**)

a) Aus 1 g **1** und 1,4 ml *o*-Toluidin in 20 ml Eisessig, 30 min bei 50°. Dunkelgrüne Nadeln aus Eisessig oder besser Xylol, Schmp. 223—224°; 0,86 g (54% d. Th.).

b) Ansatz wie unter a) zum Sieden gebracht und langsam abkühlen gelassen. 1,05 g (67% d. Th.).



MS: *m/e* (%): 494 (*M*⁺, 37), 496 (*M* + 2, 100).

3,3'-Bis-(3-methylanilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2c)

0,5 g **1** und 0,7 ml *m*-Toluidin werden in einem Gemisch von 30 ml Eisessig und 10 ml Ethanol zum Sieden gebracht und langsam abkühlen gelassen. Dunkelblaue Nadeln aus Xylol, Schmp. 220—221°; 0,61 g (77% d. Th.).

$C_{34}H_{26}N_2O_2$. Ber. C 82,57, H 5,29, N 5,66.
Gef. C 82,09, H 5,28, N 5,51.

3,3'-Bis-(4-methylanilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2d)

Man löst 1,5 g **1** und 1,4 g *p*-Toluidin in 40 ml heißem Eisessig und läßt 5 h bei 20° stehen. Dunkelgrüne Nadeln aus Benzol; Schmp. 232—233°; 1,7 g (72% d. Th.).

$C_{34}H_{26}N_2O_2$. Ber. C 82,57, H 5,29, N 5,66.
Gef. C 82,79, H 5,40, N 5,87.

3,3'-Bis-(2-methoxyanilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2e)

1 g **1** und 1 ml *o*-Anisidin werden in einem Gemisch von 15 ml Eisessig und 10 ml Ethanol solange erhitzt, bis die anfänglich orangerote Farbe in dunkelviolett umschlägt. Grüne Nadeln aus *DMF*; Schmp. 234—236°; 1,2 g (72% d. Th.).

$C_{34}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 77,55, H 4,97, N 5,32.
Gef. C 77,41, H 5,10, N 5,57.

MS: *m/e* (%): 526 (M^+ , 84), 528 ($M + 2$, 100).

3,3'-Bis-(4-methoxyanilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2f)

Man bringt 0,5 g **1** und 0,8 g *p*-Anisidin in 15 ml Eisessig kurz zum Sieden und überläßt danach 3 h sich selbst. Dunkelblaue Nadeln aus *DMF*; Schmp. 223—225°; 0,6 g (75% d. Th.).

$C_{34}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 77,55, H 4,97, N 5,32.
Gef. C 77,29, H 5,02, N 5,11.

3,3'-Bis-(4-chloranilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2g)

Aus 0,5 g **1** und 0,77 g *p*-Chloranilin in 20 ml Eisessig, 20 min am siedenden Wasserbad. Violette Nadeln aus Nitrobenzol; Schmp. über 320°; 0,73 g (86% d. Th.).

$C_{32}H_{20}Cl_2N_2O_2$. Ber. C 71,78, H 3,76, N 5,23, Cl 13,24.
Gef. C 71,87, H 3,87, N 5,27, Cl 13,20.

3,3'-Bis-(4-nitroanilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2h)

Aus 1 g **1** und 2 g *p*-Nitroanilin in 30 ml Eisessig, 45 min am Rückfluß. Braunviolette Nadeln aus DMF; Schmp. 287—290°; 1 g (54% d. Th.).

$C_{32}H_{20}N_4O_6$. Ber. C 69,06, H 3,62, N 10,07.
Gef. C 68,63, H 3,71, N 10,14.

MS: *m/e* (%): 556 (M^+ , 31), 558 ($M + 2$, 100).

3,3'-Bis-(2,4-dichloranilino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2i)

0,5 g **1** und 1 g 2,4-Dichloranilin werden in 15 ml Eisessig solange am Sieden gehalten, bis alles gelöst ist; dann läßt man einige Stunden stehen. Violette Nadeln aus Xylol/Nitrobenzol (1:3); Schmp. über 350°; 0,7 g (74% d. Th.).

$C_{32}H_{18}Cl_4N_2O_2$. Ber. C 63,60, H 3,00, N 4,63, Cl 23,47.
Gef. C 63,80, H 3,12, N 4,74, Cl 23,17.

3,3'-Bis-(2-pyridylamino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2j)

0,5 g **1** und 1,4 g 2-Aminopyridin werden in einem Gemisch von 30 ml Butanol und 10 ml Eisessig solange erhitzt, bis sich alles gelöst hat. Violette Nadeln aus Nitrobenzol, Schmp. 314—316°; 0,2 g (27% d. Th.).

$C_{30}H_{20}N_4O_2$. Ber. C 76,91, H 4,30, N 11,95.
Gef. C 76,59, H 4,36, N 11,60.

MS: *m/e* (%): 468 (M^+ , 23), 470 ($M + 2$, 3).

3,3'-Bis-(3-pyridylamino)-4,4'-dioxo-1,1',4,4'-tetrahydro-1,1'-binaphthyliden (2k)

Analog **2j** aus 0,5 g **1** und 1,4 g 3-Aminopyridin. Dunkelviolette Nadeln; Schmp. 240—245°; 0,5 g (67% d. Th.).

4,4'-Bi-[2-(2,6-dimethylphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (31)

Man erhitzt 1,6 g **1** und 1,8 ml 2,6-Dimethylanilin in 30 ml Eisessig rasch zum Sieden und läßt zum Erkalten stehen. Das Rohprodukt wird mehrmals mit Ethanol gewaschen und einige Male aus Pyridin/Wasser umgefällt. Hellrote Stäbchen; Schmp. 196—198°; 2,25 g (86% d. Th.).

$C_{36}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 83,05, H 5,41, N 5,38.
Gef. C 83,12, H 5,65, N 5,33.

IR (KBr): 1680 (CO), 1580 cm^{-1} (C=C).

MS: *m/e* (%): 520 (M^+ , 18), 522 ($M + 2$, 100), 524 ($M + 4$, 10).

4,4'-Bi-[2-(2-chlor-6-methylphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3m)

0,25 g **1** und 1,4 ml 2-Chlor-6-methylanilin werden in 15 ml Eisessig bis zur

Lösung auf 50° erwärmt und dann 12 h bei 20° belassen. Rote Säulen aus Acetonitril, Schmp. 180° (Zers.); 0,26 g (59% d. Th.).

$C_{34}H_{22}Cl_2N_2O_2$. Ber. C 72,74, H 3,95, N 4,99, Cl 12,63.

Gef. C 72,65, H 3,99, N 5,09, Cl 12,60.

IR (KBr): 1685 (CO), 1590 cm^{-1} (C=C).

4,4'-Bi-[2-(4-bromphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3 n)

0,5 g **1** und 1 g 4-Bromanilin werden in 30 ml Eisessig 2 h bei 20° gerührt. Das Rohprodukt wird gut mit Ethanol gewaschen und aus Dioxan oder DMF umkristallisiert. Ziegelrote Blättchen, Schmp. über 350°; 0,95 g (96% d. Th.).

$C_{32}H_{18}Br_2N_2O_2$. Ber. C 61,76, H 2,91, N 4,50, Br 25,68.

Gef. C 61,85, H 3,06, N 4,25, Br 25,40.

IR (KBr): 1670 (CO), 1580 cm^{-1} (C=C).

Oxidation der Anilinochinone 2 a—g zu den Chinonanilen 3 a—g

Allgemeine Vorschrift

Variante a): Die in DMF gelösten Anilinochinone werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 8proz. NaOCl-Lösung unter Rühren versetzt. Nach etwa 5 min. trennt man den Niederschlag ab, der gründlich zuerst mit Wasser, dann mit Ethanol gewaschen werden muß.

Variante b): Man löst das Aminochinon in DMF, versetzt mit etwas Na_2CO_3 und beläßt den Ansatz 24 h unter Rühren in einem offenen Gefäß. Danach wird filtriert und mit Wasser bis zur beginnenden Fällung versetzt.

4,4'-Bi-(2-phenylimino-1,2-dihydro-1-naphthalinon) (3 a)

Variante a): 1,15 g **2 a** in 50 ml DMF und 30 ml NaOCl-Lösung. Zur Reinigung wird aus DMF/Wasser umgefällt. Rote Stäbchen, Schmp. 194° (Zers.); 1 g (87% d. Th.).

$C_{32}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 82,74, H 4,34, N 6,03.

Gef. C 82,35, H 4,49, N 6,09.

IR (KBr): 1680 (CO), 1585 cm^{-1} (C=C). 100 MHz NMR ($CDCl_3$ /DMF): siehe S. 201, 202.

MS: m/e (%): 464 (M^+ , 100), 466 ($M + 2$, 18), 468 ($M + 4$, 20).

Variante b): 0,9 g **2 a** in 50 ml DMF und 0,5 g Na_2CO_3 . Ausb. 0,15 g (75% d. Th.).

4,4'-Bi-[2-(2-methylphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3 b)

Nach Variante a): 0,5 g **2 b** in 25 ml DMF mit 10 ml NaOCl-Lösung. Umfällen aus Pyridin/Wasser. Dunkelrote Stäbchen, Schmp. 180° (Zers.); 0,4 g (80% d. Th.).

$C_{34}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 82,91, H 4,91, N 5,68.

Gef. C 82,48, H 5,02, N 5,91.

IR (KBr): 1680 (CO), 1590 cm^{-1} (C=C).

MS: m/e (%): 492 (M^+ , 43), 494 ($M + 2$, 100), 496 ($M + 4$, 52).

4,4'-Bi-[2-(3-methylphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3c)

Nach Variante a): 0,6 g **2c** in 25 ml *DMF* mit 6 ml NaOCl-Lösung. Umfällen aus Pyridin/50proz. Ethanol bei 0°. Rote Blättchen, Schmp. 150° (Zers.); 0,37 g (63% d. Th.).

$C_{34}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 82,91, H 4,91, N 5,68.
Gef. C 82,07, H 5,01, N 6,02.

IR (KBr): 1680 (CO), 1590 cm^{-1} (C=C).

4,4'-Bi-[2-(4-methylphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3d)

Nach Variante a): 0,6 g **2d** in 20 ml *DMF* und 5 ml NaOCl-Lösung. Reinigung wie **3c**. Rote Blättchen, Schmp. 210° (Zers.); 0,5 g (86% d. Th.).

$C_{34}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 82,91, H 4,91, N 5,68.
Gef. C 82,37, H 5,00, N 5,86.

IR (KBr): 1680 (CO), 1590 cm^{-1} (C=C).

4,4'-Bi-[2-(2-methoxyphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3e)

Nach Variante a): 0,3 g **2e** in 25 ml *DMF* und 8 ml NaOCl-Lösung. Reinigung wie **3c**. Rote Stäbchen, Schmp. 145—147°; 0,12 g (40% d. Th.).

$C_{34}H_{24}N_2O_4$. Ber. C 77,85, H 4,61, N 5,34.
Gef. C 77,78, H 4,37, N 5,55.

IR (KBr): 1680 (CO), 1590 cm^{-1} (C=C).

4,4'-Bi-[2-(4-methoxyphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3f)

Nach Variante a): 0,25 g **2f** in 10 ml *DMF* und 6 ml NaOCl-Lösung. Umfällen aus Pyridin/Ligroin. Rote Blättchen, Schmp. 225° (Zers.). 0,22 g (88% d. Th.).

$C_{34}H_{24}N_2O_4$. Ber. C 77,85, H 4,61, N 5,34.
Gef. C 77,62, H 4,67, N 5,15.

IR (KBr): 1675 (CO), 1600 cm^{-1} (C=C).

4,4'-Bi-[2-(4-chlorphenyl-imino)-1,2-dihydro-1-naphthalinon] (3g)

Nach Variante a): 0,5 g **2g** in 20 ml *DMF* und 10 ml NaOCl-Lösung. Umfällen aus Pyridin/Ethanol. Dunkelrote Stäbchen, Schmp. 220° (Zers.); 0,33 g (66% d. Th.).

$C_{32}H_{18}Cl_2N_2O_2$. Ber. C 72,06, H 3,40, N 5,25, Cl 13,29.
Gef. C 71,86, H 3,55, N 5,55, Cl 13,09.

IR (KBr): 1670 (CO), 1580 cm^{-1} (C=C).

4,4'-Bi-(1,2-naphthochinon-dioxim) (6)

0,5 g **2a** und 0,75 g $NH_2OH \cdot HCl$ in einem Gemisch von 5 ml absol. Ethanol und 5 ml Pyridin werden 2 h am Rückfluß erhitzt. Gelbe Nadeln aus Pyridin, Schmp. 247—248°; 0,32 g (86% d. Th.).

$C_{20}H_{14}N_4O_4$. Ber. C 64,17, H 3,76, N 14,96.
Gef. C 64,18, H 3,82, N 14,72.

IR (KBr): 3 120 (OH), 1 620 cm^{-1} (C=N).

MS: m/e (%): 338 ($M - 2 \text{H}_2\text{O}$, 100).

5,5'-Bi-naphtho(1,2-c)furan (7)

0,4 g **6** und 0,8 g KOH werden in 20 ml absol. Ethanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man löst das Rohprodukt in DMF und behandelt mit Aktivkohle. Beim Versetzen des Filtrates mit Wasser fällt **7** in blaßgelben Nadeln aus. Schmp. 251—252°; 0,11 g (30% d. Th.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$. Ber. C 71,01, H 2,97, N 16,56.

Gef. C 69,47, H 3,24, N 16,32.

IR (KBr): 1 605 cm^{-1} (C=N).

MS: m/e (%): 338 (M^+ , 100).

4,4'-Bi-(1,2-naphthochinon-2-semicarbazon) (8)

0,5 g **2a** in 20 ml DMF werden mit einer Lösung von 0,5 g Semicarbazid · HCl in 5 ml Wasser versetzt und solange am Sieden gehalten, bis alles gelöst ist. Gelbe Nadeln aus Eisessig, die ab 75° in orange übergehen. Schmp. 270° (Zers.); 0,35 g (74% d. Th.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$. Ber. C 61,18, H 3,76, N 19,62.

Gef. C 60,59, H 3,89, N 19,37.

IR (KBr): 3 460—3 180 (NH), 1 700 und 1 600 cm^{-1} (CO).

Literatur

- ¹ a) H. Wittmann, H. Taleban und R. Herzog, Z. Naturforsch. **31 b**, 1407 (1976);
b) H. Wittmann, H. Platzer, H. Sterk, A. K. Müller und E. Ziegler, Mh. Chem. **103**, 1253 (1972).
- ² R. Lantz und A. Wahl, Bull. soc. chim. (France) **1935**, 488.
- ³ J. Stenhouse und Ch. E. Groves, Liebigs Ann. Chem. **194**, 202 (1878).
- ⁴ O. Korn, Ber. dtsh. chem. Ges. **17**, 3022 (1884).
- ⁵ C. Liebermann, Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 1314 (1881).
- ⁶ Th. Zincke, Ber. dtsh. chem. Ges. **15**, 481 (1882).
- ⁷ a) J. Heiss, K. P. Zeller und A. Rieker, Organic Mass Spectrometry **1969**, 1325; b) W. Schäfer und Ch. Falkner, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1809.
- ⁸ F. Günzl, Dissertation, Universität Graz, 1979.
- ⁹ A. Zinke, Mh. Chem. **51**, 216 (1929).
- ¹⁰ E. Beckmann und O. Liesch, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 8 (1929); Ch. Brömme, Ber. dtsh. Ges. **21**, 392 (1888).
- ¹¹ Houben-Weyl, Methoden der organ. Chemie, 4. Aufl., Band 7, 3a Chinone; S. 726; K. Wallenfels und W. Draber, Tetrahedron **20**, 1889 (1964); R. Ott, E. Pinler und P. Kajtna, Mh. Chem. **110**, 51 (1979).