

KFK-211

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

Januar 1964

KFK 211

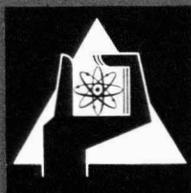
Strahlenchemisches Laboratorium

5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho [1.2-b:2'.3'-d] furan

5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho [1.2-b:2'.3'-d] furan
als Radikalfänger bei der γ -Radiolyse von organischen Lösungsmitteln

Derivate des o-Diphenochinons

Dietrich Schulte-Frohlinde, Friedrich Erhardt



*Geellschaft für Kernforschung
Zentrum für Kernforschung
1. Jan 1964*

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

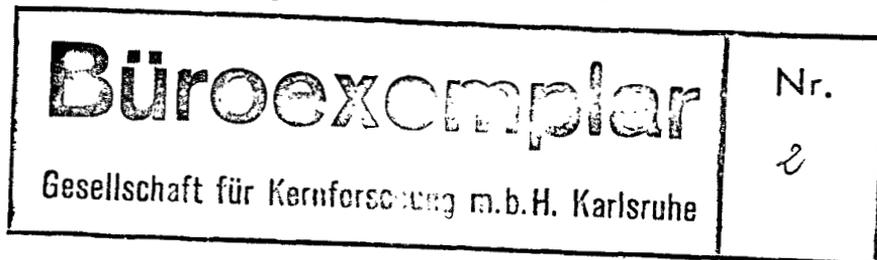
5.12-DIPHENYL-7-OXYL-DINAPHTHO[1.2-*b*:2'.3'-*d*]FURAN

Ein stabiles Radikal der Aroxyreihe

von DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDRICH ERHARDT

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium

Liebigs Ann. Chem. 671, 84–87 (1964)



VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.

Zentralbücherei

1. Juli 1964

5.12-DIPHENYL-7-OXYL-DINAPHTHO[1.2-*b*: 2'.3'-*d*]FURAN

Ein stabiles Radikal der Aroxylreihe

VON DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDRICH ERHARDT *

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium

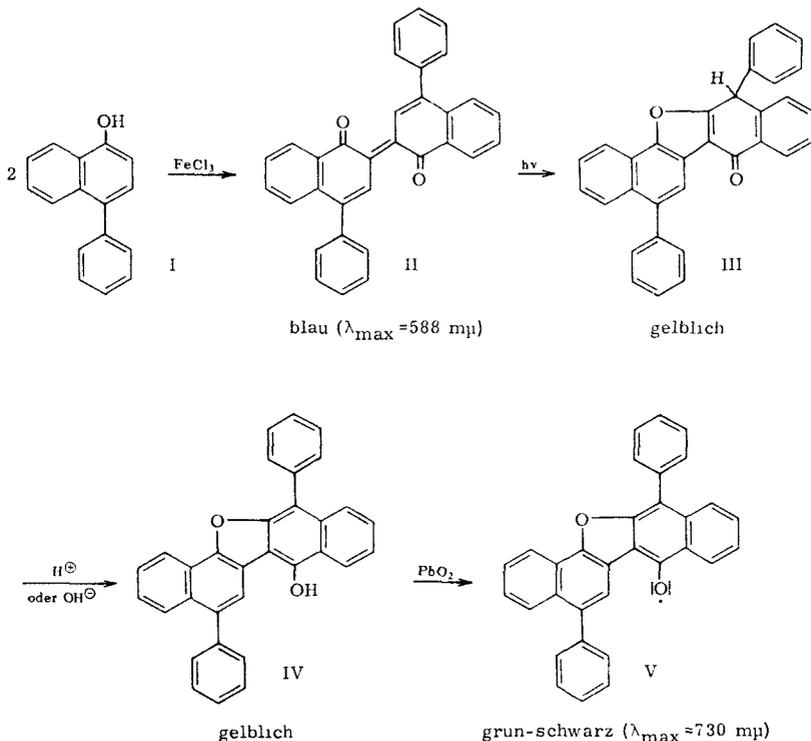
Eingegangen am 25. März 1963

Darstellung und Eigenschaften eines neuen stabilen Aroxylradikals werden beschrieben.

Die Darstellung des Ausgangsproduktes IV erfolgt durch Oxydieren von I mit Eisen(III)-chlorid, Bestrahlen von II mit sichtbarem Licht und anschließendes Enolisieren von III mit alkalischem Alkohol. Der Verlauf der Photocyclisierung wurde am

*) F. ERHARDT, Dissertation Techn. Hochschule Karlsruhe 1962.

Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigoid bereits früher beschrieben^{1,2)}. Durch Oxydation von IV mit Bleidioxyd in Benzol entsteht das in Lösung grüne und in kristallisiertem Zustand schwarze Aroxyradikal 5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan (V):



Paramagnetische Spinresonanzmessungen nach der Doppelhohlraummethode³⁾ haben für das Aroxyradikal im kristallisierten Zustand 15% Radikalcharakter ergeben. In Lösung ergibt sich ein Radikalgehalt von 90% durch Titrieren mit Hydrochinon. Dabei bildet sich IV quantitativ zurück, wie spektroskopisch nachgewiesen wurde. Das Radikal ist in festem Zustand gegen Sauerstoff stabil. In einer 10^{-4} m Lösung in Benzol zersetzte sich das Aroxyradikal in einer Stunde in Anwesenheit von Luft zu 38% und unter gereinigtem Stickstoff zu 3.5%.

1) D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Chem. Ber. **93**, 2880 (1960).

2) D. SCHULTE-FROHLINDE und L. KLASINC, Chem. Ber. **94**, 2382 (1961).

3) W. KÖHNLEIN und A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **15b**, 138 (1960).

Der molare Extinktionskoeffizient ist im Bereich von 10^{-6} bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l von der Konzentration unabhängig. In diesem Konzentrationsbereich ist das Radikal offenbar vollständig monomer. Bei höheren Konzentrationen tritt Zersetzung unter Bildung

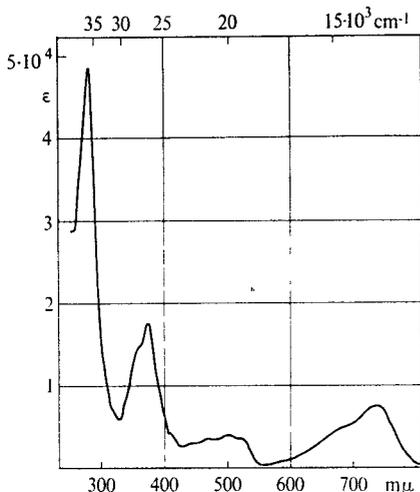


Abbildung 1

Absorptionsspektrum des 5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furans in Tetrachlorkohlenstoff (90% Radikalgehalt, molarer Extinktionskoeffizient nicht korrigiert)

polymerer Produkte ein. Im Dissoziationsgrad und in der Sauerstoffempfindlichkeit scheint das Aroxylradikal V eine Mittelstellung zwischen dem Triphenyl-phenoxy⁴⁾ und dem Tri-tert.-butyl-phenoxy⁵⁾ einzunehmen. Ein Dinaphthopyranoxyl hat RIECHE⁶⁾ beschrieben.

Beim Belichten des Radikals V in sauerstofffreier Benzol/Isopropanol (6:4)-Lösung erfolgt mit kleiner Quantenausbeute Photoreduktion zu IV. Das Aroxylradikal verhält sich damit photochemisch wie das Stickstoffradikal α,α' -Diphenyl-pikryl-hydrazyl⁷⁾. Das Radikal V eignet sich wegen seiner Reaktionsfähigkeit zur quantitativen Bestimmung strahlenchemischer Radikalausbeuten⁸⁾.

Herrn Prof. W. SEELMANN-EGGEBERT danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. W. KÖHNLEIN vom Institut für Strahlenbiologie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, danken wir für die Durchführung der ESR-Messungen.

4) K. DIMROTH, F. KALK und G. NEUBAUER, Chem. Ber. **90**, 2058 (1957).

5) E. MÜLLER und K. LEY, Chem. Ber. **87**, 922 (1954).

6) A. RIECHE, B. ELSCHNER und M. LANDBECK, Angew. Chem. **72**, 385 (1961).

7) St. GOLDSCHMIDT, Chem. Ber. **55**, 628 (1922).

8) D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Liebigs Ann. Chem. **671**, 88 (1964), nachstehend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1-Hydroxy-4-phenyl-naphthalin (I). — Durch Sulfonieren von *1-Phenyl-naphthalin* mit *Chlorsulfonsäure* in Tetrachlorkohlenstoff und Kalischmelze des sulfonierten Produkts. Weiße Kristalle, Schmp. 138°⁹⁾.

Bis-[4-phenyl-naphthalin-(2)]-indigoid (II). — 5 g *4-Phenyl-naphthol-(1)* in 100 ccm 80-proz. Äthanol werden rasch in eine Lösung von 17 g $FeCl_3$ in 100 ccm 80-proz. Äthanol eingerührt. Der blau-violette Niederschlag wird nach 15 Min. abgesaugt, mit Wasser, Methanol und Petroläther gewaschen und durch Chromatographie in benzolischer Lösung an Kieselgel im Dunkeln gereinigt. Braun-violette, metallisch glänzende, verfilzte, kleine Kristalle. Schmp. 266°. Ausbeute 3.5 g (70%).

$C_{32}H_{20}O_2$ (436.5) Ber. C 88.05 H 4.62 Gef. C 87.97 H 4.95

5.12-Diphenyl-7-hydroxy-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan (IV). — Die photochemische Umlagerung von II erfolgt analog der des Bis-[4-methyl-naphthalin-(2)]-indigoids^{1, 2)}, doch können etwas konzentriertere Lösungen (bis 1 g/l) entfärbt werden, ohne daß thermische Nebenreaktionen stattfinden. 0.5 g II werden in 750 ccm Benzol gelöst und mit einer *Glühlampe* unter Durchleiten von Stickstoff belichtet. Nach Ausbelichten wird das Benzol abgedampft, der Rückstand in 200 ccm Alkohol aufgenommen und mit 2 ccm 1*n* KOH versetzt. Die Lösung wird heiß filtriert, mit HCl angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Das Produkt ist oxydationsempfindlich. Ausbeute 90 bis 100%, gelblich weiße Kristalle; Zers.-P. ab 113°.

$C_{32}H_{20}O_2$ (436.5) Ber. C 88.05 H 4.62 Gef. C 87.3 H 4.93

5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho[1.2-b:2'.3'-d]furan (V). — 200 ccm Benzol (p. a.) und 4 g *Bleidi oxyd* werden 40 Min. lang mit reinstem Stickstoff entlüftet, mit 100 mg IV versetzt, weitere 5 Min. Stickstoff durchgeleitet und 30 Min. geschüttelt. Die Lösung wird unter Sauerstoffausschluß filtriert, das Benzol in einem Rotationsverdampfer bei ca. 40° i. Vak. bis auf etwa 10 ccm abgedampft und 200 ccm mit Stickstoff entlüftetes Benzin (bis 40°) zugegeben. Nach Durchleiten eines kräftigen Stickstoffstroms (2 Min.) wird abgesaugt, das Filtrat bis auf ca. 50 ccm eingengt und der schwarze Niederschlag abgesaugt. Weitere Reinigungsversuche blieben ohne Erfolg. Mikrokristalline, grünschwarze Kristalle. Schmp. ab 192°. Ausbeute 50 mg (50%).

$C_{32}H_{19}O_2$ (435.5) Ber. C 88.3 H 4.37 Gef. C 87.43 H 4.55

Das Aroxyradikal ist wenig löslich in Alkohol, Petroläther und Cyclohexan, löslich in aromatischen Lösungsmitteln.

Titration mit Hydrochinon: Entlüftete Lösungen des Radikals V in Benzol-Aceton wurden mit steigenden Mengen Hydrochinon versetzt. Die Entfärbung der Radikallösung wurde spektroskopisch gemessen. Das Absorptionsspektrum der entfärbten Lösung entspricht zu $100 \pm 5\%$ demjenigen von IV.

⁹⁾ O. KRUBER und A. RAETHEL, Chem. Ber. 86, 366 (1953).

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

5.12-DIPHENYL-7-OXYL-DINAPHTHO[1.2-*b*:2'.3'-*d*]FURAN
ALS RADIKALFÄNGER BEI DER γ -RADIOLYSE VON
ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

von DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDRICH ERHARDT

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium

Liebigs Ann. Chem. 671, 88–92 (1964)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

5.12-DIPHENYL-7-OXYL-DINAPHTHO[1.2-*b*:2'.3'-*d*]FURAN ALS RADIKALFÄNGER BEI DER γ -RADIOLYSE VON ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN

VON DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDRICH ERHARDT

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium

Eingegangen am 25. März 1963

Die Radikalfänger-Eigenschaften eines Sauerstoff- und eines Stickstoffradikals
werden verglichen.

Bei der Co-60- γ -Radiolyse von organischen Lösungsmitteln bilden sich kurzlebige freie Radikale. Durch Zugabe von reaktionsfähigen Substanzen in geringer Konzentration können die gebildeten Radikale abgefangen und quantitativ bestimmt werden¹⁾. Als Radikalfänger fanden bisher vor allem Diphenyl-pikrylhydrazyl²⁾, Jod³⁾, Chinon⁴⁾ und Eisen(III)-chlorid⁵⁾ Verwendung. Wir haben die Radikalfänger-Eigenschaften des Sauerstoffradikals 5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan (im folgenden Dinaphthofuranoxyl genannt) mit denen des Stickstoffradikals α - α -Diphenyl-pikrylhydrazyl (DPPH) verglichen.

Als Strahlenquelle diente eine 5500 Curie Co-60- γ -Quelle der Firma ATOMIC ENERGY OF CANADA LTD., Modell „Gammacell-220“. Die Dosisleistung betrug zur Zeit der Messung $4.33 \cdot 10^5$ r/Stde.

5.12-Diphenyl-7-oxyl-dinaphtho[1.2-*b*:2'.3'-*d*]furan wurde wie in der voranstehenden Arbeit beschrieben *) dargestellt. Das Diphenyl-pikrylhydrazyl (DPPH) wurde von der Firma FLUKA bezogen (molarer Extinktionskoeffizient $\log \epsilon_{530} = 4.16$). Die Lösungsmittel hatten den Reinheitsgrad „für UV-Spektroskopie“ oder p. a. (MERCK und FLUKA).

Der Umsatz der als Fänger zugesetzten tieffarbigen Radikale wurde lichtelektrisch durch Messen der Extinktion der langwelligsten Bande verfolgt. Als Meßgerät diente ein Spektralphotometer PMQ II von ZEISS, Oberkochen. Bestrahlt wurde in 1-cm-Quarzküvetten, deren Lichtdurchlässigkeit durch die Einwirkung von γ -Strahlen nur geringfügig verändert wurde. Durch eine stets gleichzeitig mitbestrahlte Vergleichsküvette wurden Durchlässigkeitsände-

*) D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, Liebigs Ann. Chem. **671**, 84 (1964), voranstehend.

1) R. H. SCHULER, J. physic. Chem. **62**, 37 (1958).

2) L. BOUBY und A. CHAPIRO, J. Chim. physique **52**, 645 (1952) [C. A. **50**, 15244 (1956)].

3) E. N. WEBER, P. L. FORSYTH und R. H. SCHULER, Rad. Res. **3**, 68 (1955) [C. A. **50**, 77 (1956)].

4) G. E. ADAMS, J. H. BAXENDALE und R. D. SEDGWICK, J. physic. Chem. **63**, 854 (1959).

5) E. A. CHERNIAK, E. COLLINSON, F. S. DAINTON und G. M. MEABURN, Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 54.

rungen bei den Extinktionsmessungen kompensiert. Durch Einleiten von Stickstoff wurden die Lösungen von Sauerstoff weitgehend befreit. Die Reinigung des Stickstoffs erfolgte über einen BTS-Katalysator der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK.

Das Dinaphthofuranoxyl-Radikal entfärbt sich durch die Reaktion mit radiolytisch gebildeten Radikalen vollständig. Das Spektrum nach erfolgter Entfärbung entspricht in wasserstoffhaltigen und halogenfreien Lösungsmitteln dem Reduktionsprodukt des Radikals, dem entsprechenden Phenol. Das abgefangene Radikal wird somit von der Radikalstelle am Sauerstoff des Dinaphthofuranoxyl-Radikals aufgenommen. In halogenhaltigen Lösungsmitteln dagegen entstehen unter Entfärbung auch chinolartige Produkte, wie spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Die Dosisabhängigkeit der Entfärbung der grünen Lösungen des Dinaphthofuranoxyls ist von 0. Ordnung (Abb. 1).

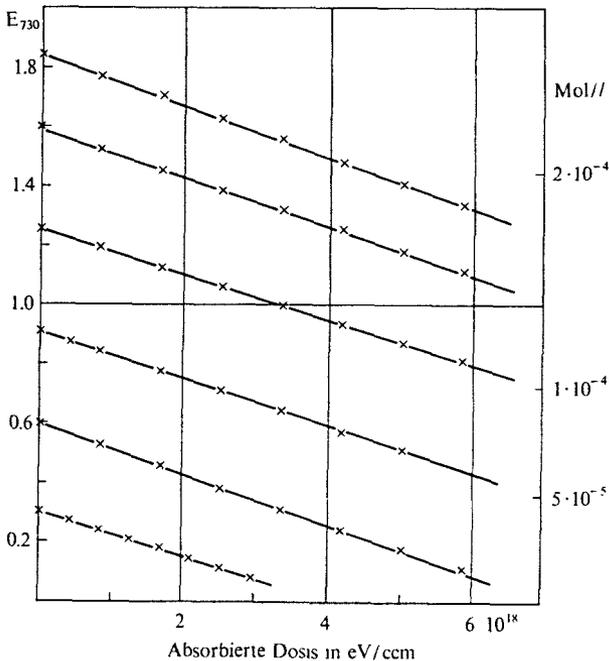


Abbildung 1. Dosisabhängigkeit der Entfärbung von Dinaphthofuranoxyl bei verschiedenen Konzentrationen in Benzol unter Sauerstoffausschluß. — Ordinate: Extinktion bei $\lambda = 730 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon_M = 3.90$), Abszisse: absorbierte Dosis in eV/cm, Strahlenart: Co-60- γ , Dosisleistung: $4.3 \cdot 10^{17} \text{ eV}/(\text{ccm} \cdot \text{Min.}) (\text{H}_2\text{O})$

Die Halbwertsdosis, d. h. diejenige Dosis, nach deren Absorption die Hälfte des zugesetzten Fängers verbraucht ist, hängt linear von der Konzentration ab (Abb. 2).

Die G-Werte*) der Entfärbung des Fängerradikals ($G_{(E)}$) sind im Bereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $3 \cdot 10^{-4}$ Mol// von der Konzentration des Fängers unabhängig. Daraus folgt, daß ein stets gleicher Bruchteil aller in der Zeiteinheit gebildeten Radikale mit dem

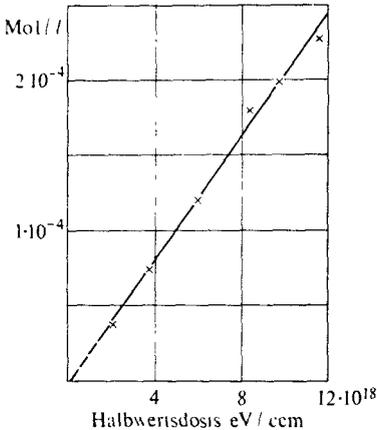


Abbildung 2
Halbwertsdosen der Entfärbung
von Dinaphthofuranoxyl in Benzol
unter Sauerstoffausschluß
in Abhängigkeit von der
Konzentration.
Strahlenart: Co-60- γ , Dosisleistung:
 $4.3 \cdot 10^{17} eV/(ccm \cdot Min.)$

Fänger reagiert. Nach der Radikal-Diffusions-Theorie^{6,7)} besteht dieser Bruchteil aus allen Radikalen, die den Rekombinations- und Disproportionierungs-Reaktionen in der Spur entkommen und genügend reaktionsfähig sind, um mit dem Fänger zu reagieren. Im Folgenden werden unter den strahlenchemisch gebildeten Radikalen nur die außerhalb der Spur frei in der Lösung diffundierenden Radikale verstanden.

In Tabelle 1 sind die in verschiedenen Lösungsmitteln mit Dinaphthofuranoxyl und DPPH als Radikalfänger erhaltenen $G_{(E)}$ -Werte aufgetragen. Während aliphatische Lösungsmittel in der Regel große $G_{(E)}$ -Werte besitzen, zeigen aromatische, um den Faktor 3—4 kleinere Werte. Die größere Stabilität von Aromaten ist mit Jod als Radikalfänger bereits von WEBER, FORSYTH und SCHULER³⁾ beobachtet worden.

Wenn alle in der Lösung diffundierten Radikale mit dem Fänger reagieren, so sind die G-Werte der Entfärbung des Fängers ($G_{(E)}$) ein Maß für die Zahl aller gebildeten freien Radikale ($G_{(R)}$).

Zur Klärung der Frage, ob von den $G_{(E)}$ - auf die $G_{(R)}$ -Werte geschlossen werden darf, kann der Vergleich zwischen zwei verschiedenen Radikalfängern herangezogen werden. Wenn beide Radikalfänger alle Radikale abfangen würden, so sollten sich ihre $G_{(E)}$ -Werte nicht unterscheiden. Tatsächlich werden mit Dinaphthofuranoxyl und mit DPPH in organischen Lösungsmitteln, die weder Schwefel noch Halogene

*) Der G-Wert ist die Zahl der umgesetzten Moleküle pro 100 eV absorbierte Strahlenenergie.

6) A. KUPPERMANN, in M. HAISSINSKY, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 5. Serie, S. 85, Masson et Cie., Paris 1961.

7) A. KUPPERMANN und G. G. BELFORD, *J. chem. Physics* 36, 1412 (1962).

Tabelle 1. $G_{(E)}$ -Werte der Entfärbung von Dinaphthofuranoxyl und DPPH in verschiedenen Lösungsmitteln unter Sauerstoffausschluß. Konzentration an Radikalfänger: $1.2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Strahlenart: Co-60- γ , Dosisleistung: $4.3 \cdot 10^{17}$ eV/(ccm · Min.)

Lösungsmittel	Aroxyl	DPPH
Aceton	4.9	4.7
Benzol	0.9	0.6
Toluol	1.5	0.97
<i>m</i> -Xylol	1.5	1.0
<i>o</i> -Xylol	1.7	1.1
<i>p</i> -Xylol	2.3	2.0
1-Methyl-naphthalin	0.37	0.44
Äthylacetat	4.8	4.0
Nitrobenzol	0.9	0.64
Schwefelkohlenstoff	1.9	0.63
Chlorbenzol	9.6	3.4
1-Chlor-naphthalin	1.7	0.62
Brombenzol	7.1	3.1
1-Brom-naphthalin	2.4	1.3
Tetrachlorkohlenstoff	9.1	4.0
Chloroform	15.0	5.5
Methanol	—	5.4
Äthylbromid	5.2	—
Benzylalkohol	4.1	—

enthalten, ähnliche Werte erhalten (Tab. 1). Jedoch sind die DPPH-Werte in der Regel etwas kleiner. Da die Kinetik der Entfärbung der DPPH-Lösungen ebenfalls von der 0. Ordnung ist, ist als Ursache für die gefundene geringe Differenz die unterschiedliche Reaktivität des Fängers gegenüber verschiedenen in der Lösung vorhandenen Radikalen anzunehmen. Offenbar ist das weniger stabile aber dafür reaktionsfähigere Aroxyl ein etwas besserer Radikalfänger als DPPH.

Ein auffälliger Unterschied der mit beiden Radikalfängern gemessenen $G_{(E)}$ -Werte tritt in halogenhaltigen Lösungsmitteln auf. Das Dinaphthofuranoxyl zeigt 2–3fach größere $G_{(E)}$ -Werte als DPPH. Die Ursache des Unterschieds ist nicht geklärt. Der mit DPPH für Chlorbenzol gefundene Wert $G_{(E)} = 3.4$ entspricht innerhalb der Fehlergrenze dem von WENDENBURG und HENGLEIN⁸⁾ für die Zahl der primären Radikale aus der Radiolyse des Chlorbenzols erhaltenen Wert von 3.6. Ähnliches gilt auch für den Vergleich mit der aus den G-Werten von SWANE und Mitarbeitern⁹⁾ für die Radiolyseprodukte des Brombenzols abgeschätzte Zahl der primär gebildeten Radikale. Der mit Dinaphthofuranoxyl erhaltene Wert erscheint zu hoch. Die Ursache ist möglicherweise eine Reaktion des Dinaphthofuranoxyls mit gebildeten Halogenwasserstoffsäuren. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entfärben Dinaphthofuranoxyl

⁸⁾ J. WENDENBURG und A. HENGLEIN, persönliche Mitteilung.

⁹⁾ A. F. EVERARD, J. D. PARRACK, G. A. SWAN und P. S. TIMMONS, J. chem. Soc. [London] 1962, 905.

rasch. Andererseits ist aber der $G_{(E)}$ -Wert des DPPH von der Konzentration abhängig. Bei einer Konzentration von $1.2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l wird mit DPPH ein $G_{(E)}$ -Wert von 3.4 erhalten, bei einer Konzentration von $3.8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l jedoch bereits 7.0. Die Entfärbung des DPPH in Abhängigkeit von der Dosis verläuft hier infolgedessen auch nicht über den ganzen Dosisbereich nach der 0. Ordnung. Im Gegensatz zum Verhalten des Dinaphthofuranoxyls treten beim DPPH schon bei Entfärbungen über 50% Abweichungen von dem Reaktionsverlauf 0. Ordnung auf.

SONDERDRUCK AUS
JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

DERIVATE DES *o*-DIPHENOCHINONS

von DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDRICH ERHARDT

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium

Liebigs Ann. Chem. 671, 92–97 (1964)

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

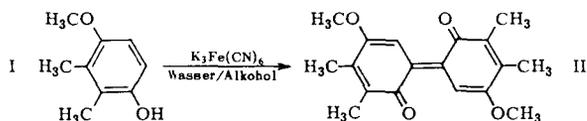
DERIVATE DES *o*-DIPHENOCHINONS

VON DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und FRIEDRICH ERHARDT

Aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe, Strahlenchemisches Laboratorium
Eingegangen am 25. März 1963

Die Darstellung von *o*-Diphenochinon-Derivaten wird beschrieben.

Wie bereits kurz mitgeteilt¹⁾, können kristallisierte Derivate des *o*-Diphenochinons durch Oxydation entsprechender *o*-Diphenole dargestellt werden, wenn nicht nur die 3.5.3'.5'-, sondern auch die 4.4'-Stellungen substituiert sind. Die Substitution in 4.4'-Stellung ist notwendig, weil sonst Polymerisationen eintreten.



Dargestellt wurden bisher 3.3'.4.4'-Tetramethyl-5.5'-dimethoxy-diphenochinon-(2.2') (II) und Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoid (III).

Die Struktur von II ergibt sich aus folgenden Befunden:

1. Die Elementaranalyse und das Molekulargewicht stimmen mit der Struktur II überein.
2. Die Titration von II mit Hydrochinon in Benzol/Aceton führt zum Diphenol unter Verbrauch von zwei Reduktionsäquivalenten.
3. II besitzt im IR-Spektrum eine Bande bei 1633 cm^{-1} . Die Frequenz dieser Bande stimmt mit der Lage der Carbonylfrequenz von *o*-Benzochinonen nahezu überein²⁾.

¹⁾ D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, *Angew. Chem.* **74**, 116 (1962).

²⁾ W. OTTING und G. STAIG, *Chem. Ber.* **88**, 828 (1955).

4. Das UV-Spektrum von II (Abb. 1) ähnelt dem des Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoids [$\lambda_{\max} = 281$ (4.45), 317 (4.16), 633 (4.29) $m\mu$ ($\log \epsilon$), in Benzol] und dem des Indigos [$\lambda_{\max} = 285$ (4.63), 445 (3.0), 610 (4.24) $m\mu$ ($\log \epsilon$), in Chloroform].

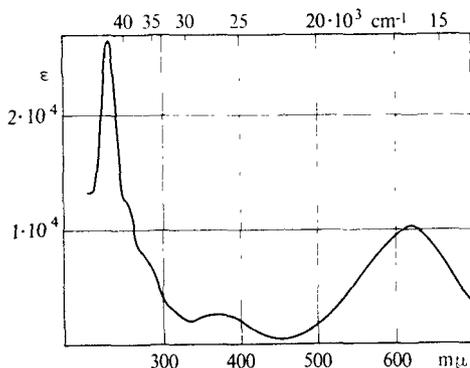


Abbildung 1. Absorptionsspektrum des 3.3'.4.4'-Tetramethyl-5.5'-dimethoxy-diphenochinons-(2.2') in Cyclohexan

5. Die Redoxpotentiale (π_0) der *o*-Diphenochinone liegen — wie erwartet — höher als die aller gemessenen Bis-[4-R-naphthalin-(2)]-indigoide³⁾. Polarographisch konnte 2.2'-Dihydroxy-3.3'.4.4'-tetramethyl-5.5'-dimethoxy-diphenyl-(1.1') anodisch nicht mehr oxydiert werden. Wird die farblose benzolische Lösung von 1.1'-Dihydroxy-4.4'-dibrom-dinaphthyl-(2.2') ($\pi_0 \sim 830$ mV) mit einer blauen benzolischen Lösung von II versetzt, so schlägt die Farbe in das Violett des Bis-[4-brom-naphthalin-(2)]-indigoids um. Für die Stabilität der *o*-Diphenochinone ist eine Substitution nur in den 3.3'.5.5'-Stellungen nicht ausreichend. Dies zeigt die Oxydation von 4-Methoxy-3-tert.-butyl-phenol mit Kaliumferricyanid. Sie ergibt nur einen wenig stabilen und nicht identifizierten Niederschlag⁴⁾. Die Oxydation von 4-Methoxy-2-tert.-butyl-phenol ergibt nur eine blaue Färbung⁵⁾.

Für die Stabilität der *o*-Diphenochinone ist außerdem die Anwesenheit einer Methoxygruppe im Molekül wesentlich. Dies zeigt die Oxydation von 4-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1). Sie führt zwar zu blauen Niederschlägen, die isolierte Substanz zersetzt sich jedoch bereits beim Trocknen. Die Methoxygruppe setzt offenbar das Redoxpotential des Chinons herab.

Im kristallisierten Zustand ist II an der Luft einige Monate haltbar. In unpolaren Lösungsmitteln dagegen zersetzt es sich bei ca. 10^{-4} Mol/l bereits in 24 Stunden, bei

3) F. ERHARDT, Dissertation Techn. Hochschule Karlsruhe 1962.

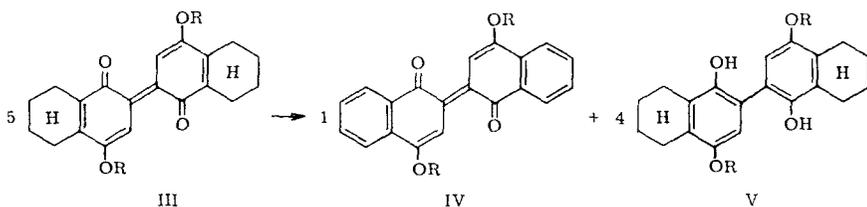
4) F. R. HEWGILL, J. chem. Soc. [London] 1962, 4987.

5) J. BALTES und F. VOLBERT, Fette, Seifen, Anstrichmittel 57, 660 (1955).

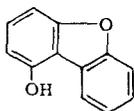
höheren Konzentrationen zunehmend rascher. Dabei erfolgt eine Polymerisation, wie das Ansteigen des kryoskopisch in Benzol (17.1 g/l) bestimmten Molekulargewichts als Funktion der Zeit zeigt:

Min.	0	7	25	41	58
Mol.-Gew. 300*)	328	405	498	831	

Das Diphenochinon III verhält sich in konzentrierter Lösung anders. Die Lösungen verändern sich auch, bleiben aber blau gefärbt. Überläßt man die Lösungen in Benzol 24 Stunden im Dunkeln sich selbst, so läßt sich anschließend Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoid (IV) nachweisen. Offenbar erfolgt Disproportionierung nach folgendem Schema:

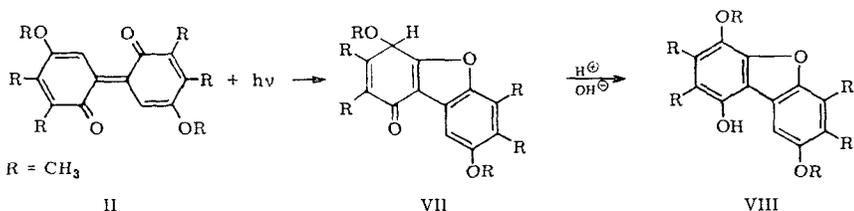


Ähnliche Dehydrierungsreaktionen mit Chinonen sind bekannt^{6,7)} und verlaufen leicht mit partiell hydrierten Aromaten.



VI

Belichten von II in unpolaren Lösungsmitteln führt mit kleiner Quantenausbeute (~ 0.001) über ein Zwischenprodukt zu einer Substanz mit dem Absorptionsspektrum des 4-Hydroxy-dibenzofurans (VI). Der Übergang vom Zwischenprodukt zum Endprodukt findet thermisch statt und kann durch Zugabe von Alkohol beschleunigt werden. Damit verhält sich II photochemisch wie die Bis-[4-R-naphthalin-(2)]-indigoide, für die der Verlauf der Photocyclisierung bewiesen werden konnte^{8,9)}. Wir nehmen deshalb an, daß die Photoreaktion von II über VII zu VIII führt.



*) Extrapolierter Wert.

6) O. DIMROTH, *Angew. Chem.* **46**, 571 (1933).

7) R. CRIEGEE, *Chem. Ber.* **69**, 2758 (1936).

8) D. SCHULTE-FROHLINDE und F. ERHARDT, *Chem. Ber.* **93**, 2880 (1960).

9) D. SCHULTE-FROHLINDE und L. KLASINC, *Chem. Ber.* **94**, 2382 (1961).

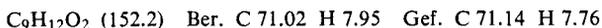
Wegen der sehr kleinen Quantenausbeuten war eine präparative Darstellung der Photoprodukte VII und VIII nicht möglich. In Analogie zum Einfluß der Substituenten auf die Quantenausbeuten der Photocyclisierung der Bis-[4-R-naphthalin-(2)]-indigoide ist die Anwesenheit der Methoxygruppe die Ursache für die geringe Quantenausbeute bei der Photoreaktion von II. Warum die Methoxygruppe die Quantenausbeute der Photoreaktion beeinflußt, ist noch ungeklärt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1) *2,3-Dimethyl-4-amino-phenol*. — Käufliches 2,3-Dimethyl-phenol wird nach SMITH und OPIE^{10, 11)} mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt und der Azofarbstoff in alkalischer Lösung mit Natriumdithionit zu 2,3-Dimethyl-4-amino-phenol reduziert. — Wegen der sehr schlechten Ausbeute an 2,3-Dimethyl-4-methoxy-phenol, zu der man gelangt, wenn man weiter nach SMITH und TESS arbeitet¹²⁾, wurde folgender Weg beschrieben:

2) *4-Hydroxy-2,3-dimethyl-benzol-diazoniumtetrafluoroborat-(1)*. — Rohes *2,3-Dimethyl-4-amino-phenol* (42.7 g) wird in 250 ccm 35–38-proz. HBF₄ (MERCK) unter den üblichen Bedingungen mit 24 g *Natriumnitrit* in 50 ccm Wasser diazotiert, der Kristallbrei bei Raumtemperatur 30 Min. lang weitergerührt, scharf abgesaugt und mit wenig HBF₄ gewaschen. Der Kristallkuchen wird in 400 ccm Methanol auf dem Wasserbad gelöst, vom Unlöslichen heiß abgesaugt und das Filtrat in den Eisschrank gestellt. Das abgesaugte Kristallisat wäscht man mit viel Äther. Weiße Kristalle. Ausbeute 49.2 g (67%).

3) *2,3-Dimethyl-4-methoxy-phenol*. — 15 g *Diazoniumsalz* werden in 900 ccm Methanol mit 10 ccm konz. *methanol. HCl* angesäuert und unter Durchleiten von Stickstoff und unter Wasserkühlung mit einer Tauchlampe (HANAU Q 81) 9 Stdn. belichtet. Die rote Lösung wird im Rotationsverdampfer (BÜCHI) auf ca. 20 ccm eingeengt und im Eisschrank bei –20° auskristallisiert. Der Kristallbrei wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus Benzin (50–70°) weiße Kristalle. Ausbeute 6 g. Schmp. 96° (Lit.¹²⁾ 95–97°).



4) *3,3'.4,4'-Tetramethyl-5,5'-dimethoxy-diphenochinon-(2,2')*. — a) *Rohprodukt*: 1 g *2,3-Dimethyl-4-methoxy-phenol* wird in 20 ccm Methanol gelöst, mit 10 ccm 1*n* KOH versetzt und in 5 g *K₃Fe(CN)₆* + 50 ccm 0.5*n* KOH rasch eingerührt. Es fällt ein dicker, flockiger, blauvioletter Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser, Methanol und Petroläther gewaschen wird. Ausbeute 0.9 g (90%).

Reindarstellung des Diphenochinons über das Diphenol:

b) *Gereinigtes Produkt*: 200 mg des *2,2'-Dihydroxy-3,3'.4,4'-tetramethyl-5,5'-dimethoxy-diphenyls-(1,1')* werden in 30 ccm Methanol heiß gelöst und nach Abkühlung zu 1.5 g *K₃Fe(CN)₆* in 150 ccm 0.2*n* KOH eingerührt. Die dunkelblauen Flocken werden über ein großes Filter abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und über P₂O₅ getrocknet. (Durch sehr rasches Um-

¹⁰⁾ L. I. SMITH und J. W. OPIE, J. org. Chemistry 6, 427 (1941).

¹¹⁾ L. I. SMITH, J. W. OPIE, ST. WAWZONEK und W. W. PRICKARD, J. org. Chemistry 4, 318 (1939).

¹²⁾ L. I. SMITH und R. W. H. TESS, J. Amer. chem. Soc. 66, 1523 (1944).

kristallisieren aus Benzol gelingt es, aus 1 g wenige mg des *o*-Diphenochinons in verfilzten Kristallnadeln zu erhalten.) Blauviolette Kristalle. Ausbeute 0.2 g (100%), Schmp. 118° (Zers.).

$C_{18}H_{20}O_4$ (300.3) Ber. C 71.98 H 6.71 O 21.31
Gef. 72.34 6.72 20.74 Mol.-Gew. 300

5) *2,2'-Dihydroxy-3,3',4,4'-tetramethyl-5,5'-dimethoxy-diphenyl-(1,1')*. — Das rohe Chinon wird mit *Dithionit* in Äthanol zum *o*-Diphenol reduziert. Aus Methanol nach Kochen mit Aktivkohle farblose Kristalle. Ausbeute 0.6 g (66%), Schmp. 180°.

$C_{18}H_{22}O_4$ (302.4) Ber. C 71.50 H 7.33 Gef. C 71.46 H 7.27 Mol.-Gew. 294

6) *5,6,7,8-Tetrahydro-4-methoxy-naphthol-(1)*. — Zu 6.5 g Natrium in ca. 200 ccm flüssigem Ammoniak gibt man 10 g *4-Methoxy-naphthol-(1)*. Das Ammoniak wird bei Raumtemperatur abgedampft und der Rückstand vorsichtig mit 100 ccm Wasser zersetzt. Mit 5 g Aktivkohle wurde zum Sieden erhitzt, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Weiße Kristalle (aus 800 ccm Benzol: Benzin = 1:7). Ausbeute 8 g (80%), Schmp. 117°.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.20 H 8.03

Das hydrierte *4-Methoxy-naphthol-(1)* läßt sich im Gegensatz zu *4-Methoxy-naphthol-(1)* mit $FeCl_3$ nicht mehr oxydieren.

7) *Bis-[5,6,7,8-tetrahydro-4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoid (III)*. — Darstellung analog der Oxydation des *2,3-Dimethyl-4-methoxy-phenols* (4a und 4b). Reinigung wie dort durch Reduktion zum *o*-Dinaphthol und Reoxydation.

1,1'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5,6,7,8,5',6',7',8'-octahydro-dinaphthyl-(2,2'). — Weiße Kristalle, Schmp. 211° (Zers.).

$C_{22}H_{26}O_4$ (354.4) Ber. C 74.55 H 7.39 Gef. C 74.87 H 7.12

Bis-[5,6,7,8-tetrahydro-4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoid. — Blauviolette Kristalle, Schmp. ab 150° (Zers.).

$C_{22}H_{24}O_4$ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 O 18.16 Gef. C 75.38 H 6.59 O 17.83

8) *4-Methyl-5,6,7,8-tetrahydro-naphthol-(1)*. — Darstellung analog 6) durch Hydrierung von *4-Methyl-naphthol-(1)* mit Natrium in flüssigem Ammoniak. Schmp. 90°.

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.44 H 8.7 Gef. C 81.28 H 8.86

9) Die Oxydation des *Tetrahydro-naphthols* zum *Bis-[5,6,7,8-tetrahydro-4-methyl-naphthalin-(2)]-indigoid* analog 7) lieferte blauviolette Niederschläge, die sich beim Lösen in Benzol, beim Waschen mit Alkohol oder beim Trocknen im Exsikkator rasch zersetzten.

10) *2-Methyl-4-methoxy-phenol*. — Darstellung aus *o*-Kresol analog 1) durch Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure, reduktive Spaltung zu *2-Methyl-4-amino-phenol*, Diazotierung und anschließende Photozersetzung zum *2-Methyl-4-methoxy-phenol*. Weiße Kristalle, Schmp. 70°.

$C_8H_{10}O_2$ (126.2) Ber. C 69.54 H 7.3 Gef. C 69.16 H 6.97

Versuche zur Darstellung von 3,3'-Dimethyl-5,5'-dimethoxy-diphenochinon-(2,2'). — Oxydation von *2-Methyl-4-methoxy-phenol* und Versuche zu dessen Reindarstellung wurden analog 4a) und 4b) durchgeführt, doch zeigen die blauen Niederschläge nur noch im lang-

welligen Bereich den Charakter der *o*-Diphenochinon-Spektren. Der kurzwellige Bereich unterhalb 400 m μ wird durch die Anwesenheit farbloser, im UV absorbierender Zersetzungsprodukte überdeckt. Weder reines *o*-Diphenochinon noch reines *o*-Diphenol konnten dargestellt werden.

11) *Disproportionierung des Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoids in 5 · 10⁻² molarer Lösung.* — 200 mg des *Diphenochinons* werden in 10 ccm *Benzol* gelöst und 24 Stdn. im Dunkeln stengelassen. Das *Benzol* wird abgedampft und der Rückstand mit *Natriumdithionit* in *Alkohol* reduziert und aus *Methanol* kristallisiert. Das Kristallisat stellt ein Gemisch aus *4.4'-Dimethoxy-dinaphthol-(1.1')* und *4.4'-Dimethoxy-5.6.7.8.5'.6'.7'.8'-octahydro-dinaphthol-(1.1')* dar. Löst man in 80 ccm *Äthanol*, fügt 20 ccm *Wasser* hinzu und vereinigt mit einer Lösung von 2 g *FeCl₃* in 20 ccm 80-proz. *Äthanol*, so flockt blaues *Bis-[4-methoxy-naphthalin-(2)]-indigoid* aus, das durch sein UV-Absorptionsspektrum charakterisiert wird. Das *Octahydro-dinaphthol* wird von *Fe³⁺*-Ionen nicht oxydiert und bleibt in Lösung.
