

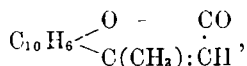
203. A. Bacovescu: Über eine Kondensation der α - und β -Naphthole mit Acetessigester.

[Laboratorium für analytische Chemie der Universität Bukarest.]

(Eingegangen am 25. April 1910.)

Die Synthese des Methyl-cumarins durch Kondensation von Acetessigester mit Phenolen gelang zuerst v. Pechmann¹⁾, der als kondensierendes Agens konzentrierte Schwefelsäure benutzte. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, kaum 3 %.

In ähnlicher Weise erhielt Kurt Bartsch²⁾ u. a. das β -Methyl- α -naphthocumarin:



als er auf ein äquimolekulares Gemisch von α -Naphthol und Acetessigester 3 Moleküle konzentrierter Schwefelsäure einwirken ließ.

Durch dieses Verfahren wird die Ausbeute erheblich gesteigert, nämlich auf 25—30 %.

Diese ungünstige Ausbeute ist wahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben, daß die Schwefelsäure mit den anwesenden Phenolen zu Sulfosäuren zusammentritt, wodurch ihre entwässernde Wirkung geschwächt wird.

F. Peters und H. Simonis³⁾, die die von Bistrzycki⁴⁾ zur Kondensation der Mandelsäure mit Phenolen angewandte, der Formel $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechende, verdünntere Säure benutzten, erzielten beim Pechmannschen Methylcumarin eine 21-prozentige Ausbeute.

Um die den Hauptverlauf der Reaktion schädigende, sekundäre sulfierende Wirkung der Schwefelsäure aufzuheben, ohne gleichzeitig ihre entwässernde Kraft herabzumindern, habe ich zur Kondensation der α - und β -Naphthole mit Acetessigester ein Gemenge gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure (1.84) und absoluten Äthers angewandt und dadurch nicht nur die Ausbeute am Kondensationsprodukt des α -Naphthols wesentlich erhöht, sondern auch die bisher unbekannt Kondensation des β -Naphthols mit Acetessigester erreicht.

Kondensation des β -Naphthols mit Acetessigester.

Ein äquimolekulares Gemenge frisch destillierten β -Naphthols und Acetessigesters wurde in einen trocknen, 500 cem großen Kolben, der 45 cem absoluten Äther enthält, eingetragen.

¹⁾ Diese Berichte **16**, 212 [1883]; **34**, 421 [1901].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1966 [1903].

³⁾ Diese Berichte **41**, 830, 1830 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **28**, 989 [1895]; **30**, 128 [1897].

Nach eingetretener Lösung wurden in den mit Eis gekühlten Kolben unter fortwährendem Schütteln 45 ccm Schwefelsäure (D = 1.84) eingetropft.

Die Hauptreaktion verläuft in etwa einer Stunde, dann wird das Reaktionsgemisch einige Zeit bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

In den ersten 24 Stunden wird keine wesentliche Veränderung bemerkbar. Einige Kubikzentimeter des Gemisches, die nach Ablauf dieser Zeit in Wasser eingetragen wurden, sonderten sich in zwei klare Schichten, von denen die untere schwach gelb, die obere rot gefärbt war, und diese enthielt das gesamte Ausgangsmaterial.

Nach weiteren 24 Stunden machte sich jedoch bei Wiederholung des Versuches an der Trennungsoberfläche beider Schichten ein weißer Ring bemerkbar, der aus dem in Äther unlöslichen Kondensationsprodukt des β -Naphthols bestand.

Die Ausscheidung desselben erreicht nach 20 Tagen ihr Maximum, dann wird das Ganze in Wasser eingetragen, tüchtig geschüttelt und einige Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

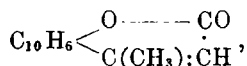
Die ätherische Schicht enthält die Suspension des Kondensationsproduktes. Sie wird mit einer kleinen Portion Alkohol geschüttelt und alsdann filtriert.

Es scheidet sich auf diese Weise ein weiß-rötlicher Körper aus, der in Äther beinahe unlöslich, in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure löslich ist und aus heißem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert. Schmp. 182–183°. Die Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. Wenn sie auf dem Wasserbade erhitzt wird, macht sich jedoch ein schwach aromatischer Geruch bemerkbar. Ihre Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure zeigen stark blaue Fluoreszenz, eine Eigenheit, die in vermindertem Grade auch die alkoholischen aufweisen. Der Körper ist in konzentrierter Kali- und Natronlauge löslich. Ausbeute 30 %.

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.00, H 4.76.

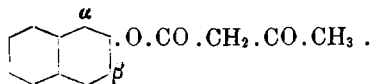
G.f. » 80.24, » 5.22.

Obige Analysenwerte stimmen gleichzeitig mit der Formel des folgenden Methylcumarins überein:



Leider gelang es mir nicht, die genaue Konstitutionsformel dieser Substanz zu ermitteln, da die Art der Kupplung einer zweifachen Deutung unterliegt.

Es tritt nämlich zunächst ein Molekül β -Naphthol mit einem Molekül Acetessigesters zu Acetessigsäure- β -naphthylester zusammen, dessen Formel zweifellos folgende ist:



Die weitere Kupplung zum Cumarinringe kann jedoch ebenso gut in α - wie in β - erfolgen.

Einige Oxydationsversuche, die die Erzielung der entsprechenden Oxy-naphthocarbonsäuren erstrebten, mißlangen, da die zu weit fortgeschrittene Oxydation lediglich Oxalsäure und andere, nicht näher erforschte Nebenprodukte ergab.

Diese Oxy-säuren wären aber die wichtigsten Anhaltspunkte zur Ermittlung der Konstitutionsformel obiger Substanz.

Dibrom-methylnaphthocumarin.

0.50 g obiger Substanz werden in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Lösung ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom, in doppelter Menge als die berechnete, eingetragen.

Das Additionsprodukt ist rot und in Schwefelkohlenstoff teilweise löslich. Es verliert jedoch leicht Bromwasserstoff und geht in das Mono-

bromsubstitutionsprodukt über: $C_{10}H_6 \begin{matrix} O & CO \\ & \diagdown \\ & C:CB_r \\ & \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$, das schwach gelb

ist und aus Alkohol und Essigsäure in Nadeln krystallisiert. Schmp. 148°.

$C_{14}H_9O_2Br$. Ber. Br 27.68. Gef. Br 28.31.

Nitro-methylnaphthocumarin.

1 g Substanz wurde in beinahe 20 ccm rauchender Salpetersäure, die frei von nitrosen Dämpfen war, gelöst.

Nach einer halben Stunde wurde das Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen. Es erzeugt hier in einen gelben Niederschlag, der aus Essigsäure in feinen Nadeln krystallisiert, mit etwa 20-prozentiger Ausbeute. Schmp. 258°.

Als ich das gleiche Kondensationsverfahren auf das Gemenge von α -Naphthol und Acetessigester übertrug, erhielt ich das von Kurt Bartsch dargestellte, obenerwähnte β -Methyl- α -naphthocumarin, jedoch mit 60-prozentiger Ausbeute.

Im Gegensatz zum β -Naphthol wird die Kondensation des α -Naphthols in ätherischer Lösung mit Acetessigester auch durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure erzielt.