

247. Alfred Rieche und Elfriede Frühwald: Phthaloyl- β -naphthol, ein Fall von *peri*-Kondensation des Phthalsäure-anhydrids.

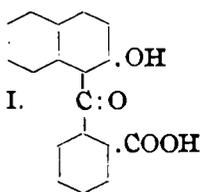
[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Mai 1931.)

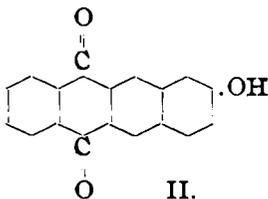
Die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit Naphthalin-Derivaten verläuft im allgemeinen in 2 Stufen: Zuerst lagert sich unter Aufspaltung des Anhydrids der Phthalsäurerest an, wobei die entsprechende Ketonensäure gebildet wird. In einer zweiten Reaktionsstufe tritt unter Wasser-Abspaltung Ringschluß zum Anthrachinonkern ein. So liefert α -Naphthol zuerst α -Oxynaphthoyl-benzoesäure, dann α -Naphthacenchinon¹⁾. Beim β -Naphthol gelingt diese Reaktion nicht, die β -Oxynaphthoyl-benzoesäure (I) kann auf dem üblichen Wege nicht gewonnen werden. Da sie nach der Untersuchung von Rieche und Jungholt²⁾ im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren durch oxydativen Abbau des β -Binaphthols ebenfalls nicht erhältlich ist, scheint diese Säure überhaupt noch nicht zu existieren.

Beim längeren Behandeln von Phthalsäure-anhydrid mit β -Naphthol in konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure bei 160–165° tritt Kondensation zu einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung ein vom Schmp. 196°³⁾. Die Farbwerke vorm. Friedr. Bayer & Co. haben ein Kondensationsprodukt von Phthalsäure-anhydrid mit β -Naphthol mittels Aluminiumchlorid-Schmelze erhalten und als „Oxy-naphthanthrachinon“ beschrieben⁴⁾. Wir konnten feststellen, daß dieses identisch mit dem von uns im Schwefelsäure-Borsäure-Gemisch erhaltenen Kondensationsprodukt ist.

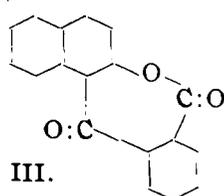
Die Verbindung ist recht beständig, löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und kann sogar unzersetzt destilliert werden. Die Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung stimmen tatsächlich auf Oxy-naphthanthrachinon, also die Formel $C_{18}H_{10}O_3$. Dennoch kann kein Oxy-naphthanthrachinon (II) vorliegen, da sich die Verbindung nicht verküpen läßt. Mit Hydrosulfit und Natronlauge geht sie nicht in Lösung und ist überhaupt sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Auch müßte ein Oxy-naphthanthrachinon, bei welchem die α -Stellung neben der OH-Gruppe unbesetzt ist (II), mit Diazoniumsalzen kuppeln. Kupplungsversuche verliefen aber völlig negativ, desgleichen auch die Versuche, nach den sonst bei Naphthanthrachinonen üblichen Methoden des oxydativen Abbaus, zu Anthrachinon-carbonsäuren zu gelangen.



I. o' - β -Oxy- α -naphthoyl-benzoesäure



II.



III.

Lacton der Oxynaphthoyl-benzoesäure

¹⁾ Deichler u. Weizmann, B. **36**, 547 [1903].

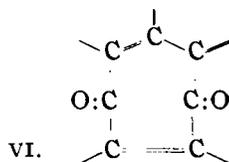
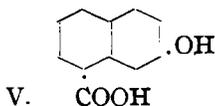
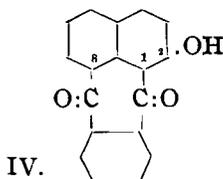
²⁾ B. **64**, 578 [1931].

³⁾ K. Jungholt, Dissertat., Erlangen 1929.

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 298 345; Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XIII, 390 [1917].

Ein Naphthanthrachinon kann also keinesfalls vorliegen. Dagegen wäre es aber möglich, daß der Körper das Lacton der Oxy-naphthoylbenzoesäure (III) darstellt. Hiergegen spricht jedoch eindeutig der Verlauf der Acylierung. Die Verbindung bildet nämlich ein ganz normales Acetyl- bzw. Benzoylderivat, ohne daß durch den Eintritt des Acylrestes eine Carboxylgruppe in Freiheit gesetzt würde. Die quantitative Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin ergibt die Anwesenheit nur einer Oxygruppe.

Wie durch Abbauersuche bewiesen werden konnte, ist die gelbe Verbindung *peri*-(1.8)-Phthaloyl-2-naphthol (IV). Es ist also durch *peri*-Kondensation des Phthalsäure-anhydrids ein cyclisches Diketon



entstanden, dessen Carbonylgruppen Glieder eines Sieben-Ringes sind. Die Richtigkeit dieser Formulierung geht einmal aus der Alkali-Spaltung hervor, die zur 7-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure (V) führt, sowie der sehr bemerkenswerten Herausspaltung einer CO-Gruppe aus dem Siebenring durch Alkali unter Ring-Verengerung und Bildung einer Verbindung, die nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ein Oxybenzanthron sein könnte.

Abbau und Konstitutions-Beweis durch Alkali-Schmelze: Der Verlauf der Spaltung durch schmelzendes Alkali hängt in hohem Grade von den angewandten Bedingungen ab. Mit Ätzkali geht die Spaltung gleich bis zum β -Naphthol. Mit Ätznatron tritt unterhalb 240° keine Reaktion, oberhalb 280° ebenfalls Bildung von β -Naphthol ein. Als wir aber Ätznatron in einem Temperatur-Bereich von $240-280^{\circ}$ in Anwendung brachten, erhielten wir beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser eine stark grün fluoreszierende Lösung, aus der sich beim Ansäuern eine Säure ausschied. Diese Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig und Chlorbenzol bei $252-253^{\circ}$, kuppelte mit Diazobenzol-sulfonsäure zu einem roten Farbstoff und wurde auf Grund der Angaben von Royle und Schedler⁵⁾ als 7-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure erkannt. Charakteristisch ist die bläustichig-grüne Fluorescenz in alkalischer Lösung und das Acetylderivat vom Schmp. $222-223^{\circ}$. Die nach dem Verfahren der genannten Autoren zum Vergleich aus 1-Amino-naphthalin-7-sulfonsäure hergestellte Oxy-naphthalin-carbonsäure erwies sich als identisch mit unserer Abbausäure. Ein Diketon der Formel IV könnte bei der Alkali-Schmelze auch 2-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure liefern, doch ist diese Säure unter den Bedingungen der Schmelze nicht beständig und liefert unter CO_2 -Abspaltung β -Naphthol. Die Spaltung des Phthaloyl- β -naphthols mit verd. Alkalien ist der Gegenstand einer Untersuchung, über die demnächst gesondert berichtet werden wird.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 1640 [1923].

Schlußbetrachtung: Bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit β -Naphthol reagiert letzteres, wie zu erwarten, in seiner α -Stellung. Zunächst wird sich Oxy-naphthoyl-benzoesäure bilden, die aber sofort unter Wasser-Abspaltung weiter reagiert. Nun entsteht aber nicht Naphthanthrachinon, da ja die *o*-Stellung besetzt ist, sondern der Ringschluß erfolgt in *peri*-Stellung, so daß sich Phthaloyl- β -naphthol bildet. Die unseres Wissens hier zum ersten Male beobachtete *peri*-Kondensation des Phthalsäure-anhydrids kommt auch bei verschiedenen Derivaten des β -Naphthols in Frage⁶⁾.

Für die Anschauungen über die Verküppbarkeit chinoider Verbindungen ist Phthaloyl-naphthol von einem gewissen theoretischen Interesse: Hier ist es zum erstenmal gelungen, einen Körper darzustellen, der innerhalb eines Ringes zwei Carbonylgruppen zwischen aromatische Reste eingebettet trägt, ohne daß ein chinoides System dabei zustandekommt (VI). Mit der Nicht-Verküppbarkeit dieses Körpers ist jetzt der experimentelle Beweis für die übliche Annahme erbracht, daß ein aromatischer Ring mit zwei Carbonylgruppen nur dann fähig ist, mit Reduktionsmitteln unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen eine lösliche Leukoverbindung zu liefern, wenn die beiden Carbonylgruppen in einen lückenlosen Ring von konjugierten Doppelbindungen eingegliedert sind.

Beschreibung der Versuche.

peri-(1.8)-Phthaloyl-2-naphthol⁸⁾ (IV).

20 g β -Naphthol, 20 g Phthalsäure-anhydrid, 100 ccm konz. Schwefelsäure und 20 g Borsäure werden in einem Kolben mit Steigrohr 6 Stdn. im Ölbad auf 160–165° erhitzt. Die grüne Lösung wird dann unter Umrühren in viel Eiswasser eingegossen und der entstehende Niederschlag abgesaugt und gut ausgewaschen. Dann wird er in Wasser aufgeschlämmt und mit Sodalösung versetzt, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr auftritt und die Lösung eine geringe Gelbfärbung annimmt. Dabei geht die überschüssige Phthalsäure in Lösung. Nach dem Absaugen und Trocknen wird abwechselnd aus Eisessig und Chlor-benzol umkrystallisiert. Gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 196°. *peri*-Phthaloyl- β -naphthol löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Grün übergeht. In heißem Alkali ist es mäßig löslich und fällt beim Ansäuern unverändert aus. Der Körper verändert sich beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge nicht. Phenyl-hydrazin, sowie Brom in Eisessig reagieren nicht. Die Ausbeute ist bei dieser Darstellungsweise schlecht. Besser stellt man die Verbindung nach der für „Oxy-naphthanthrachinon“ gegebenen Vorschrift der Farbwerke vorm. Friedr. Bayer & Co. her⁴⁾.

6.350 mg Sbst.: 18.315 mg CO₂, 2.100 mg H₂O. — Mol.-Gew. (ebullioskopisch nach der Mikro-methode von A. Rieche): 0.0161 g Sbst. (in 4.424 g Chlor-benzol, K = 4370): $\Delta T = 0.063^\circ$.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 78.86, H 3.65, Mol.-Gew. 274.
Gef. „ 78.69, „ 3.70, „ 265.

⁶⁾ So erhielten wir aus 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure: *peri*-(1.8)-Phthaloyl-2-naphthol-3-carbonsäure. Wir möchten uns die weitere Untersuchung dieser Kondensationsreaktion und der Spaltreaktion mit Alkali vorbehalten.

Durch Erwärmen der Substanz mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin auf dem Wasserbade erhält man das farblose Acetylderivat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 216° schmilzt.

6.193 mg Sbst.: 17.269 mg CO₂, 2.195 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O₄. Ber. C 75.94, H 3.91. Gef. C 76.08, H 3.96.

In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid wird das Benzoylderivat C₂₂H₁₄O₄ vom Schmp. 213° erhalten.

Abbau des *peri*-(1.8)-Phthaloyl-2-naphthols zu 7-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure: 2 g Substanz werden mit 6 g fein gepulvertem Ätznatron innig verrieben und mit wenig Wasser zu einer dicken Paste angerührt. Diese bringt man in ein Rundkölbchen von etwa 25 ccml Inhalt, welches zur Hälfte in ein Metallbad eintaucht; die Temperatur des Bades wird im Verlaufe von 45 Min. langsam von 240° auf 280° gesteigert. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit kochendem Wasser ausgezogen, wobei man stark grüne Fluoreszenz beobachten kann, vom Rückstand abfiltriert und angesäuert. Die ausfallende rohe Säure von fahlgelber Farbe schmilzt bei 248—249°. Sie wird aus Chlor-benzol umkrystallisiert, wonach sie nahezu farblos erscheint und bei 252—253° schmilzt.

6.009 mg Sbst.: 15.328 mg CO₂, 2.368 mg H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.20, H 4.29. Gef. C 69.60, H 4.41.

Das Acetylderivat wurde dargestellt durch Lösen der Substanz in wenig Essigsäure-anhydrid, Zugabe eines Tropfens Pyridin und kurzes Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade. Das beim Erkalten auskrystallisierende Produkt wurde aus heißem Alkohol, in dem es spielend leicht löslich ist, umkrystallisiert und zeigte den Schmp. von 222—223°.

248. M. H. Palomaa und Runar Jansson: Studien über ätherartige Verbindungen, V¹⁾. Mittel.: Synthese der Mono-äther einiger höherer diprimärer Glykole.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 5. Mai 1931.)

Die höheren Glieder der Äther-alkohol-Reihe R.O.[CH₂]_n.OH oder die Monoäther der höheren normalen diprimären Glykole sind von n = 4 ab bisher schwer zugängliche Körper gewesen und dementsprechend selten dargestellt worden. v. Braun, Deutsch und Schmatloch²⁾ haben den Monophenyl-äther des Hexamethylenglykols, C₆H₅.O.[CH₂]₆.OH, aus ε-Phenoxyamyl-magnesiumjodid und Trioxymethylen in einer Ausbeute von 40% erhalten. Die analoge Synthese des Heptamethylenglykol-monophenyl-äthers mit Hilfe von Äthylen-chlorhydrin führte dagegen nicht zum Ziel, und auch die Synthese des Pentamethylenglykol-äthers durch Einwirkung von Sauerstoff fiel weniger günstig aus. Dionneau³⁾ hat den Monomethyl-äther des Hexamethylenglykols durch Behandeln des Dimethyläthers mit Bromwasserstoff unrein und in schlechter Ausbeute gewonnen. Marvel und Tanenbaum⁴⁾ stellten den Monophenyl-äther des Tetramethylenglykols,

¹⁾ IV. Mittel.: M. H. Palomaa u. Arno Kenetti, B. **64**, 797 [1931].

²⁾ B. **45**, 1246 [1912]: „Über neue Anwendungen der Grignardschen Reaktion.“

³⁾ Ann. Chim. Phys. [9] **3**, 228 [1914].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2648 [1922]; vergl. auch Hill u. Hibbert, *ibid.* **45**, 3130 [1923]; Albert, B. **42**, 548 [1909].