

Dimethylanilin-Salz: Auch sehr konzentrierte Lösungen des Dimethylanilins in Salzsäure oder Alkohol geben mit Nitro-indandion keinen Niederschlag. Das Salz wird auf folgende Weise hergestellt: Zur alkohol. Lösung des Nitro-indandions gibt man Dimethylanilin im Überschuß und fällt mit Äther aus. Blaßgelbe Krystalle. Schmp. 133°.

4.651 mg Sbst.: 0.369 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2$  (312.1). Ber. N 8.98. Gef. N 9.07.

Bei der Ausführung vorliegender Arbeit haben sich die HHrn. G. Berlin und A. Lode erfolgreich beteiligt. Ihnen sei bestens gedankt.

### 196. B. Eistert: Zur Synthese der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure und der Acyl-carbinole.

(Eingegangen am 2. April 1936.)

Vor kurzem wurde von H. Krzikalla und B. Eistert<sup>1)</sup> die Umwandlung der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (I) in das Anilid der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure (V) mit Hilfe des neuen Aufbauverfahrens homologer Carbonsäuren<sup>2)</sup> beschrieben. Die 3-Oxy-naphthoesäure-(2) wurde dabei zunächst in ihr acetyliertes Chlorid II übergeführt und dieses mittels Diazomethans in das Diazoketon III verwandelt; durch Eintragen des Diazoketons in siedendes Anilin entstand unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetylrestes das homologe Anilid V.

Durch Verseifung dieses Anilids mit Kalilauge und (wie jetzt festgestellt wurde, ungenügendes) Ansäuern wurde eine Verbindung erhalten, die als „Hydrat der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure“ beschrieben wurde. Diese Verbindung ist jedoch, wie hiermit richtig gestellt wird, in Wirklichkeit das saure Kaliumsalz dieser Säure, d. h. eine Molekülverbindung aus 1 Mol. 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure und 1 Mol. ihres normalen Kaliumsalzes. Der Irrtum wurde durch die sehr nahe liegenden Kohlenstoffwerte verursacht (gef. C 65.21; ber. C für Hydrat 65.42, für saures K-Salz 65.11). Durch stärkeres Ansäuern der alkalischen Verseifungslösung erhält man die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure selbst. Sie ist, im Gegensatz zu ihrem sauren Kaliumsalz, in Alkohol sehr leicht löslich; fügt man zur alkoholischen Lösung von 1 Mol. der Säure  $\frac{1}{2}$  Mol. alkoholische Kalilauge hinzu, so scheidet sich wieder das saure Kaliumsalz aus, wodurch die Zusammensetzung des letzteren bewiesen ist.

Zur präparativen Herstellung der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure (VII) führt man zweckmäßiger das Diazoketon III zunächst in den 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-essigsäure-äthylester (VI) über, indem man es mit Alkohol in Gegenwart von Silberoxyd behandelt. Der acetylierte Ester VI gibt beim Verseifen mit Alkali und Ansäuern mit Mineralsäure in guter Ausbeute die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure. Diese ist durch den leichten

<sup>1)</sup> H. Krzikalla u. B. Eistert, Journ. prakt. Chem. N. F. **143**, 50 [1935].

<sup>2)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet A 69062; B. **68**, 200, 2392 [1935].

Übergang in ihr Lacton, das 5.6-Benzo-cumaranon-(2) (VIII), charakterisiert, welches bereits beim Erhitzen der Säure auf höhere Temperatur, besser beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid, entsteht.

Behandelt man das Diazoketon III in alkoholischer Lösung bzw. Suspension bei 60—70° mit Anilin in Gegenwart von Silberoxyd, so entsteht 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-essigsäure-anilid (IV). Bei dieser milden Form der Überführung in das homologe Anilid wird die Acetylgruppe also nicht abgespalten, im Gegensatz zu der oben erwähnten Behandlung von III mit siedendem Anilin. Die Acetylverbindung IV ist durch wäßriges Alkali leicht zu V verseifbar, wie sie andererseits auch aus V mittels Essigsäure-anhydrids erhältlich ist. Das acetyl-freie 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure-anilid (V) entsteht auch beim Behandeln des acetylierten Esters IV mit siedendem Anilin.

Durch die vorstehend mitgeteilten ergänzenden Versuche werden die in der angezogenen Mitteilung<sup>1)</sup> angestellten Folgerungen nicht berührt.

In einer soeben erschienenen Arbeit beschreiben Langenbeck und Baehren<sup>2)</sup> ohne jede Bezugnahme erneut die bereits von uns<sup>1)</sup> benützte Reaktionsfolge I → II → III. Ihre Angaben hierüber bedürfen der Richtigstellung insofern, als das 3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-chlorid (II) durchaus nicht „ziemlich unbeständig“ ist. Ein nach unseren Angaben mittels Thionylchlorids hergestelltes Präparat<sup>4)</sup> erwies sich vielmehr als jahrelang haltbar. Für das Diazoketon III geben die genannten Autoren einen Schmelzpunkt von 120—121° an, während diese Verbindung in Wirklichkeit bei dieser, u. U. auch bei etwas höherer Temperatur lebhaftere Zersetzung erleidet (wir gaben seinerzeit 122—123° als Zersetzungspunkt an).

Übrigens läßt sich entgegen den Angaben von Langenbeck und Baehren auch die 1-Oxy-naphthoesäure-(2) sehr leicht in ihre Acetyl-Verbindung und in deren Chlorid umwandeln. Die Vermutung, es „liege hier offenbar ein neuer Fall von sterischer Hinderung vor“, ist also abwegig, und die angezweifelte Angaben älterer Autoren treffen zu (s. Schluß des Versuchsteils).

Langenbeck und Baehren stellen aus dem Diazoketon III durch Zersetzung mit Eisessig bzw. verdünnter Essigsäure in der Wärme das 3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol (IX) und dessen Acetyl-Verbindung (X) her. Wenn sie sagen, sie hätten somit „ein allgemeines Verfahren ausgearbeitet, um kompliziertere und empfindliche Abkömmlinge des Benzoyl-carbinols darzustellen“, so ist dazu zu bemerken, daß diese gesamte Reaktionsfolge nicht neu ist, was aus ihren Ausführungen nicht klar hervorgeht. Die Synthese von Diazoketonen aus Säurechloriden wurde erstmalig von Arndt, Eistert und Partale<sup>5)</sup> beschrieben; bald darauf teilten Arndt und Amende<sup>6)</sup> mit, daß auf diesem Wege die Acyl-carbinole „erheblich bequemer zugänglich sind als bisher“. Schon viel früher hat L. Wolff<sup>7)</sup> die Zersetzung einiger, von ihm auf anderem Wege erhaltenen Diazoketone zu Acyl-carbinolen beschrieben. In der kürzlich gegebenen theoretischen Deutung der Bildung und Zersetzung der Diazoketone<sup>8)</sup> wurde auf diese Reak-

<sup>1)</sup> W. Langenbeck u. F. Baehren, B. **69**, 514 [1936].

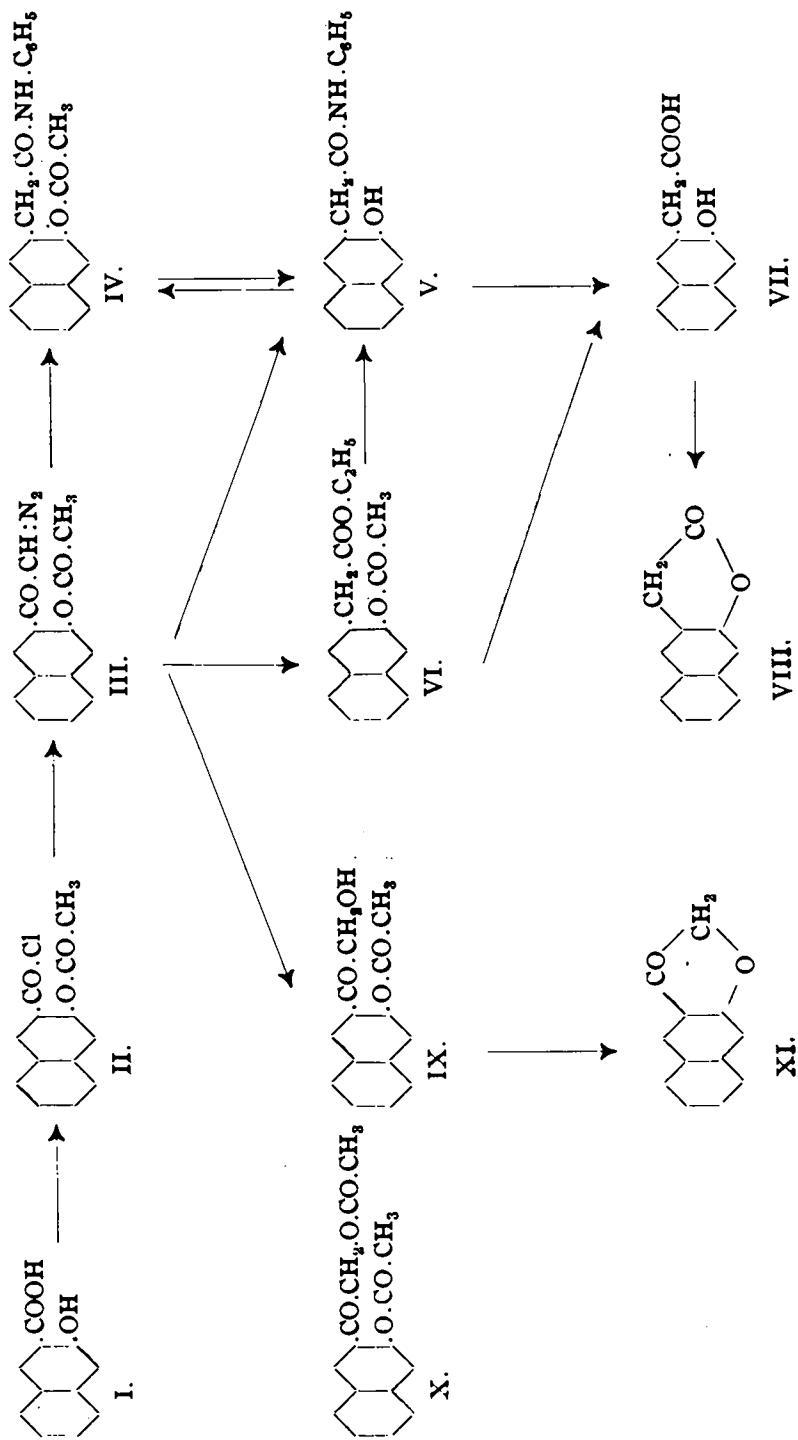
<sup>4)</sup> H. Krzikalla u. B. Eistert, a. a. O., S. 56, Fußnote.

<sup>5)</sup> F. Arndt, B. Eistert u. W. Partale, B. **60**, 1364 [1927].

<sup>6)</sup> F. Arndt u. J. Amende, B. **61**, 1123 [1928].

<sup>7)</sup> L. Wolff, A. **325**, 143 [1902].

<sup>8)</sup> B. Eistert, B. **68**, 208, 396 [1935].



tionen ausführlich eingegangen und ihre Allgemeingültigkeit betont. — Überdies bietet die von Langenbeck und Baehren vorgeschlagene Verwendung von kochender, verdünnter Essigsäure zur Zersetzung von Diazoketonen keinen ersichtlichen Vorteil gegenüber der sonst üblichen Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure in der Kälte. Man erhält vielmehr auf die letztgenannte Weise aus dem Diazoketon III sehr gute Ausbeuten an 3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol (IX). Die schlechten Ausbeuten bei Langenbeck und Baehren erklären sich vermutlich dadurch, daß beim Kochen großenteils Entacetylierung und Ringschluß zum 5.6-Benzocumaranon-(3) (XI), dem Isomeren des oben genannten Lactons VIII, erfolgt ist. Dieser Ringschluß tritt u. U. auch bei der Zersetzung des Diazoketons III mit verdünnter Schwefelsäure ein, nämlich dann, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Er findet aber offenbar z. T. auch beim Erhitzen des fertigen Carbinols IX statt, denn dieses besitzt entgegen den Angaben von Langenbeck und Baehren nicht einen scharfen „Schmelzpunkt 117°“, sondern zerfällt sich etwa zwischen 120° und 124°, je nach der Dauer und Geschwindigkeit des Erhitzens, in mehr oder weniger merklichem Ausmaß. — Was schließlich die Herstellung der Diacetyl-Verbindung X aus III und Eisessig betrifft, so wurde zwar schon mehrfach darauf hingewiesen, daß man aus Diazoketonen durch Zersetzung mit organischen Säuren unmittelbar die Acyl-carbinol-ester herstellen könne<sup>9)</sup>, doch fehlte m. W. hierfür bisher ein Beispiel im Schrifttum. Für diesen Teil der Synthese von Benzoylcarbinol-Derivaten hätten dann Langenbeck und Baehren erstmalig ein Beispiel veröffentlicht.

### Beschreibung der Versuche.

3-Acetoxy-naphthyl-(2)-essigsäure-äthylester (VI): Frisch gefälltes und gewaschenes Silberoxyd (aus 70 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung) wird mit Alkoholangepastet und in 500 ccm gewöhnlichem Alkohol suspendiert. Unter Rühren trägt man bei etwa 60° portionsweise 100 g 3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-diazomethan (III)<sup>1)</sup> ein, wobei jedesmal heftige Stickstoffentwicklung erfolgt und nötigenfalls zu kühlen ist. Man kocht darauf mehrere Stdn. unter Rückfluß, bis eine Probe mit konz. Salzsäure keinen Stickstoff mehr entwickelt, versetzt mit Tierkohle, filtriert und verdampft den Alkohol. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Dickes, gelbes Öl, Sdp.<sub>4</sub> 187—189°.

$C_{16}H_{14}O_4$ . Ber. C 70.56, H 5.93. Gef. C 70.62, H 5.77.

3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure (VII): Bei kurzem Kochen des eben beschriebenen Esters mit 2-n. Natronlauge tritt klare Lösung ein. Beim Ansäuern mit Salzsäure erhält man die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure, welche aus viel Wasser Blättchen vom Schmp. 178—180° (unt. Zers.) bildet. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol.

$C_{13}H_{10}O_4$ . Ber. C 71.25, H 4.99. Gef. C 70.98, H 5.04.

Zur präparativen Herstellung der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure ist es nicht erforderlich, den acetylierten Ester zu destillieren. Man erwärmt das

<sup>9)</sup> In verschiedenen Vorträgen F. Arndts und des Verfassers, u. a. im Dezember 1928 im Bonner Kolloquium. S. auch den allgemeinen Hinweis B. 68, 213 [1935].

Rohprodukt mit Natronlauge bis zur klaren Lösung und säuert mit Salzsäure an. Ausbeute 70—73 g rohe Säure (aus 100 g Diazoketon).

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, besser beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid, entsteht 5.6-Benzocumaranon-(2) (VIII): 10 g 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure werden mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Nach dem Erkalten zersetzt man mit Wasser und krystallisiert aus Alkohol um. Fast farblose Blättchen von schwach zimtartigem Geruch, Schmp. 128°.

$C_{12}H_8O_2$ . Ber. C 78.23, H 4.38. Gef. C 78.04, H 4.33.

Das Produkt ist identisch mit dem früher<sup>1)</sup> beschriebenen Präparat.

Saures Kaliumsalz der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure (früher<sup>1)</sup> beschrieben als „3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure-Hydrat“): Entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol. 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure in Alkohol mit 0.5 Mol. alkohol. Kalilauge, bzw. beim Ansäuern einer Lösung von 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure in Kalilauge mit Essigsäure oder mit wenig Salzsäure. Aus Alkohol große Blättchen vom Zers.-Pkt. 243—244°.

$C_{11}H_{10}O_3 + KC_{11}H_9O_3$ . Ber. C 65.11, H 4.33, K 8.84.  
Gef. „ 65.15, „ 4.60, „ 8.6.

Beim Kochen mit Wasser tritt Hydrolyse zu 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure ein (Schmp. 179—180° unt. Zers.).

3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure-anilid (V): Entsteht, wie früher<sup>1)</sup> beschrieben, durch Kochen des Diazoketons III mit Anilin. Man kann es auch aus dem Ester VI herstellen: 20 g 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-essigsäure-äthylester werden mit 25 g Anilin 5 Min. gekocht. Dabei entweicht Alkohol. Die Masse erstarrt beim Erkalten. Man verdünnt mit Methanol, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig. Kryställchen vom Schmp. 220—222°, die reines 3-Oxy-naphthyl-(2)-acetanilid darstellen. Durch Verseifen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salzsäure erhält man die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure, durch Verseifen mit Kalilauge und Ansäuern mit Essigsäure entsteht ihr saures Kaliumsalz.

#### 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-essigsäure-anilid (IV):

a) 5 g 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure-anilid werden 1 Min. mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht. Beim Erkalten und Anreiben krystallisiert die Acetylverbindung aus. Aus Alkohol zu Drusen vereinigte Nadelchen vom Schmp. 196°.

$C_{20}H_{17}O_3N$ . Ber. C 75.20, H 5.37, N 4.39.  
Gef. „ 75.07, „ 5.66, „ 4.64.

b) Man suspendiert 10 g 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-diazomethan in 100 ccm Alkohol, versetzt mit 15 g Anilin und 6 ccm 10-proz. Silbernitrat-Lösung, gibt noch 2 ccm 1-proz. Natronlauge hinzu und erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade. Dann wird mit Tierkohle versetzt, filtriert und mit Wasser ausgefällt. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält das gleiche Produkt wie bei a).

Durch kurzes Erwärmen mit 2-n. Natronlauge erhält man wieder das acetylfreie Produkt, durch längeres Kochen die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure.

3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-carbinol (IX): 5 g Diazoketon III werden in 50 ccm Dioxan suspendiert. Man versetzt unter gutem Rühren mit 10 ccm 2-n. Schwefelsäure und läßt unter Wasserkühlung 2 Stdn. rühren. Das Diazoketon geht unter Stickstoffentwicklung in Lösung, und das Dioxan färbt sich intensiv gelb. Die durch Wasser ausgefällte, zunächst ölige Masse wird beim Anreiben und Kühlen fest. Man krystallisiert aus Methanol um. Derbe, intensiv gelbe Krystalle, die, je nach der Dauer und Geschwindigkeit des Erhitzens, zwischen etwa 120—124° (unt. gering. Zers.) schmelzen. Ausbeute 3.9 g. Ammoniakalische Silber-Lösung wird durch das Carbinol in der Wärme reduziert.

$C_{14}H_{12}O_4$ . Ber. C 68.82, H 4.96<sup>10)</sup>. Gef. C 69.13, H 4.87.

5.6-Benzo-cumaranon-(3) (XI): 5 g Diazoketon III werden mit 20 ccm Alkohol und 5 ccm 2-n. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Es entweicht Stickstoff und Essigsäure-äthylester. Beim Erkalten krystallisiert das bereits früher<sup>1)</sup> beschriebene Produkt größtenteils aus. Die gleiche Substanz wurde auch beim Kochen des Carbinols IX in Alkohol unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Salzsäure erhalten.

1-Acetoxy-naphthoesäure-(2): 1 Teil techn. 1-Oxy-naphthoesäure-(2) wird mit 2 Teilen Eisessig und 1 Teil Essigsäure-anhydrid unter öfterem Umschütteln etwa 5 Stdn. a. d. Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen saugt man ab, wäscht mit Benzol und trocknet. Ausbeute fast quantitativ. Aus Benzol Nadelchen, Schmp. 158°<sup>11)</sup>.

$C_{13}H_{10}O_4$ . Ber. C 67.83, H 4.38. Gef. C 68.02, H 4.35.

1-Acetoxy-naphthoyl-(2)-chlorid: Aus der rohen acetylierten Säure in Benzin mit Thionylchlorid bei 80—90°. Schwer löslich in kaltem Benzin, leichter in Benzol. Schmp. 113—114° (unt. allmähl. Zers.).

$C_{13}H_9O_2Cl$ . Ber. Cl 14.27. Gef. Cl 14.5.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

<sup>10)</sup> Bei Langenbeck u. Baehren steht hier irrtümlich: „H 5.32“. Ihr gefundener Wert (H 5.14) ist in jedem Falle richtig.

<sup>11)</sup> R. Schmitt u. E. Burkard, B. 20, 2700 [1887]; H. Weil u. W. Heerdt, B. 55, 227 [1922]. Lediglich S. Jacobson u. B. Ghosh, Journ. chem. Soc. London 107, 432 [1915], scheinen „keine reinen Stoffe in Händen gehabt zu haben“.