

Das Semicarbazon bildet sich in Alkohol schon in der Kälte rasch; Schmp. aus Alkohol 214–216° (Zers.).

$C_{10}H_{11}O_3N_3$  (221.1) Ber. N 18.96 Gef. N 19.23.

Verwendet man zur Spaltung von IV stärkere, etwa  $n$  HJO<sub>4</sub>, so tritt in erheblichem Umfang Verharzung ein, und die Ausbeute an XI wird schlechter.

Isocumarin (XII). 1.) Aus XI durch Erhitzen: 0.2 g XI werden mit der gleichen Menge Kupferbronze in einem kleinen Destillierkölbchen im Metallbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 165° tritt Wasserabspaltung ein; eine Kohlendioxyd-Entwicklung ist in vorgelegtem Barytwasser nicht nachzuweisen. Man erhitzt noch 20 Min. auf 180°, löst den Kolbeninhalt nach dem Erkalten in Äther, filtriert vom Kupfer ab, schüttelt die Ätherlösung mit etwas 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung durch, trocknet über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Der Rückstand erstarrt zu Krystallen vom Rohschmp. 41–45° (Mischprobe).

2.) Aus XI mit verd. Salzsäure: 0.3 g XI werden mit 5 ccm 2*n* HCl 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die in der Hitze zunächst klare Lösung trübt sich bald und scheidet ein Öl ab, das nach dem Abkühlen beim Reiben kristallisiert. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und das bereits bei 42–45° schmelzende Rohprodukt aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Man erhält 0.2 g vom Schmp. 45–46° (Mischprobe).

$C_9H_6O_2$  (146.1) Ber. C 73.86 H 4.14 Gef. C 73.91 H 4.21.

Das erhaltene Isocumarin gibt keine Färbung mit Fuchsin-schwefliger Säure. Es löst sich in Natriumcarbonat-Lösung erst beim Erwärmen; die zunächst farblose Lösung färbt sich bald gelb. In Natronlauge löst es sich langsam schon bei Zimmertemperatur unter sofortiger Gelbfärbung.

3.) Ein Vergleichspräparat von Isocumarin wurde auf dem von E. Ochiai<sup>7)</sup> beschriebenen Weg aus  $\beta$ -Naphthochinon über das  $\beta$ -[2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäurelacton dargestellt; Schmp. 46°.

## 69. Friedrich Weygand, Klaus G. Kinkel und Diedrich Tietjen: Die Darstellung aromatischer *o*-Dialdehyde aus *o*-Dialkoholen über die cyclischen Selenigsäureester\*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. März 1950.)

*o*-Phthalalkohol gibt beim langsamen Erhitzen mit Selenioxyd den cyclischen Selenigsäureester, der bei der thermischen Zersetzung in *o*-Phthalaldehyd, Selen und Wasser gespalten wird. In analoger Weise konnte der Naphthalin-2.3-dialdehyd dargestellt werden, der bei der Kondensation mit Glyoxal das 2.3-Dioxy-anthrachinon-(1.4) lieferte. Infolge sterischer Hinderung versagte die Methode beim Naphthalin-1.2-dialkohol. Die erforderlichen Dialkohole lassen sich aus den Dicarbonsäureanhydriden, den Dicarbonsäureestern oder den Phthaliden durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gewinnen.

Durch die Einführung von Lithiumaluminiumhydrid als spezifisches Reduktionsmittel in die organische Chemie<sup>1)</sup> ergab sich ein bequemes Verfahren zur Gewinnung von aromatischen *o*-Dialkoholen aus den Dicarbonsäuren,

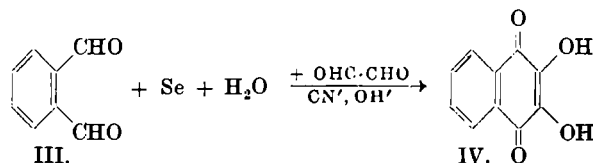
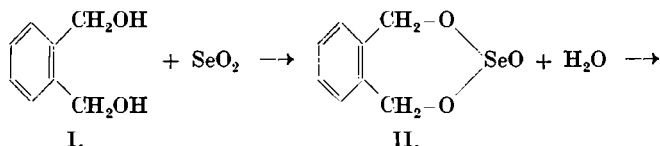
\*) Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München am 22. Sept. 1949.

<sup>1)</sup> R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1197, 2548 [1947], **70**, 3738 [1948]; A. E. Finholt, A. C. Bond jr. u. H. I. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 [1947].

deren Anhydriden oder Estern. So wurde bei der Reduktion von Phthal säureanhydrid der *o*-Phthalalkohol in 87-proz. Ausbeute erhalten<sup>2)</sup>. Da zu erwarten war, daß die Reduktion auch bei substituierten aromatischen Dicarbonsäuren und den Phthaliden durchführbar ist, war erneut nach Oxydationsverfahren zu suchen, mit deren Hilfe die Überführung der Dialkohole in die für die Synthese von Oxychinonen wichtigen *o*-Dialdehyde<sup>3,4)</sup> leichter als bisher gelingen würde.

Während beim Erhitzen von *o*-Phthalalkohol (I) mit Selendioxyd in Alkohol kein *o*-Phthalaldehyd (III) entstand, stellten wir beim Zusammenschmelzen von I mit Selendioxyd fest, daß dabei erhebliche Mengen an III gebildet wurden. Der Nachweis geschah durch Kondensation mit Glyoxal zum Isonaphthazarin (IV), wobei noch weniger als 1 mg an III erfaßt werden kann<sup>3,4)</sup>.

Bei Durchsicht der Literatur ergab sich dann, daß bereits Riley und Mitarbeiter<sup>5)</sup> aus verschiedenen Alkoholen mit Selendioxyd Aldehyde erhalten hatten. Durch Erhitzen von Benzylalkohol mit Selendioxyd z. B. gelangten sie zu Benzaldehyd in 41-proz. Ausbeute. Von N. N. Melnikow und M. S. Rokitzkaja<sup>6)</sup> wurde dann gezeigt, daß Selenigsäureester Zwischenprodukte sind, die thermisch vorwiegend in Aldehyd, Selen und Wasser gespalten werden. Störend bei der Reaktion ist das schon bei der Herstellung der Selenigsäureester entstehende Wasser. Als wir das bei der Veresterung von Benzylalkohol mit Selendioxyd freiwerdende Wasser zunächst mit Benzol abdestillierten und dann erst die Temperatur steigerten, erhielten wir Ausbeuten an Benzaldehyd bis zu 83% (ber. auf angewandtes Selendioxyd).



Erhitzt man ein inniges Gemisch von I mit Selendioxyd unter langsamer Temperatursteigerung bis auf 130–140°, so beobachtet man zunächst ein Weichwerden (bei etwa 60°), dann wird die Masse wieder fest, während Wasser entweicht. Durch Auswaschen mit kaltem Wasser kann nicht umgesetztes Selendioxyd entfernt werden. Der getrocknete Ester II kann aus Benzol umkristallisiert oder i. Vak. sublimiert werden. Aus Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergibt sich, daß der cyclische Selenigsäureester vorliegt. Er schmilzt unter Zersetzung bei 194°, wobei er in *o*-Phthalaldehyd

<sup>2)</sup> R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1197 [1947].

<sup>3)</sup> F. Weygand, B. **75**, 625 [1942].

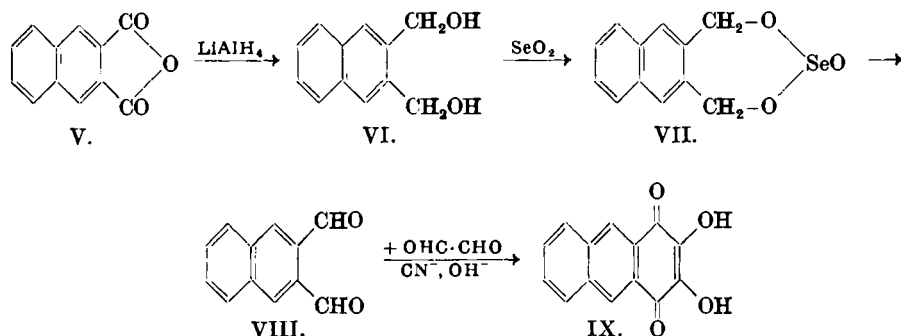
<sup>4)</sup> F. Weygand, K. Vogelbach u. K. Zimmermann, B. **80**, 391 [1947].

<sup>5)</sup> S. Astin, A. C. C. Newman u. H. L. Riley, Journ. chem. Soc. London **1933**, 391.

<sup>6)</sup> C. **1938** I, 572.

(III), Selen und Wasser gespalten wird. Die Zersetzung von II wurde u. a. so vorgenommen, daß der Ester unter Durchströmen von Stickstoff bei einem Druck von 200–300 Torr. in ein auf 350–400° erhitztes Rohr einsublimiert wurde. Hinter der heißen Zone schied sich zunächst das Selen und etwas weiter entfernt davon der *o*-Phthalaldehyd ab, der alsbald kristallisierte. Es wurden Ausbeuten bis zu 68% erhalten.

Auf analoge Weise gelang auch die Gewinnung von Naphthalin-2.3-dialdehyd, der kürzlich auch von J. W. Cook und Mitarbeitern<sup>7)</sup> in kleiner Menge durch Perjodatspaltung von dem aus Anthracen mit OsO<sub>4</sub> dargestellten 1.2.3.4-Tetrahydro-1.2.3.4-tetraoxy-anthracen erhalten worden war. Wir hatten ihn anfänglich auf die gleiche Weise gewonnen.



Naphthalin-dicarbonyl-säure-(2.3)-anhydrid (V) konnte mit Lithiumaluminiumhydrid glatt zum 2.3-Dioxymethyl-naphthalin (VI) reduziert werden. Verschmelzen mit Selenioxyd ergab den cyclischen Selenigsäureester VII, der bei der thermischen Zersetzung den Naphthalin-2.3-dialdehyd (VIII) lieferte. Dieser konnte mit Glyoxal zum noch unbekanntem 2.3-Dioxy-anthraquinon-(1.4) (IX) kondensiert werden, das durch Sublimation i. Vak. in feinen orangeroten Nadeln erhalten wurde.

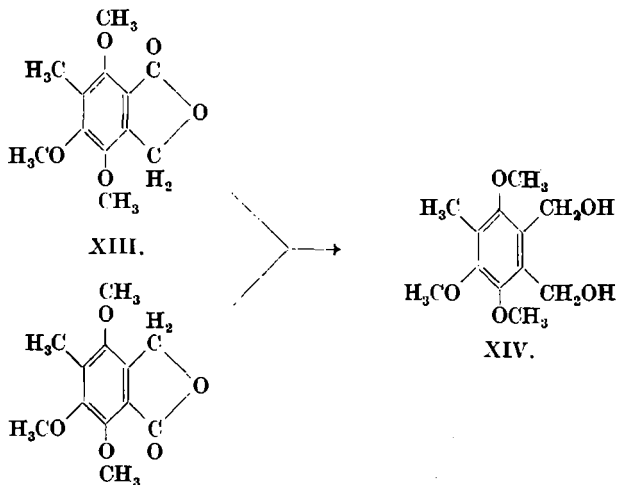
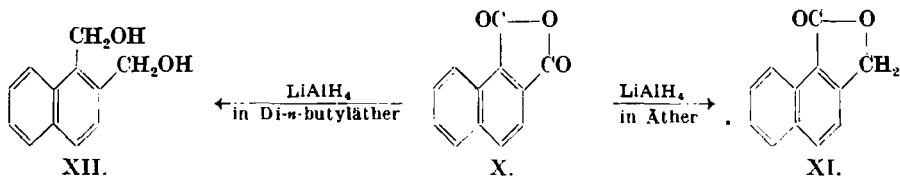
Die Herstellung von Naphthalin-1.2-dialdehyd gelang dagegen bis jetzt nicht. Es traten schon Schwierigkeiten bei der Reduktion von Naphthalin-dicarbonyl-säure-(1.2)-anhydrid (X) auf. In siedendem Diäthyläther entstand dabei nur das Naphthalid XI (2-Oxymethyl-naphthalin-carbonsäure-(1)-lacton) vom Schmp. 154°, wohl bedingt durch sterische Hinderung, da es z. B. nach F. Mayer und A. Sieglitz<sup>8)</sup> unmöglich ist, die 2-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1) mit Alkohol und Salzsäure zu verestern. Als aber die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Di-*n*-butyläther vorgenommen wurde<sup>9)</sup>, erhielt man das gesuchte 1.2-Dioxymethyl-naphthalin (XII; Schmp. 126°). Beim Zusammenschmelzen von XII mit Selenioxyd wurde jedoch kein cyclischer Selenigsäureester gebildet. Die Masse verflüssigte sich zwar, wurde aber nicht, wie in anderen Fällen, wieder fest. Als trotzdem stärker erhitzt wurde, entstand kein Dialdehyd, sondern nur etwas Dicarbonyl-säureanhydrid (X). Durch sterische Hinderung wird offenbar die für

<sup>7)</sup> J. W. Cook, L. Hunter u. R. Schoental, Journ. chem. Soc. London 1949, Suppl. Issue 1, 228.

<sup>8)</sup> B. 55, 1839 [1922].

<sup>9)</sup> Vergl. die Reduktion von sterisch gehinderten Säuren mit  $\text{LiAlH}_4$  in siedendem Di-*n*-butyläther (R. H. Baker, Journ. Amer. chem. Soc. 70, 3857 [1948]).

das Gelingen der Reaktion notwendige Bildung des cyclischen Selenigsäureesters verhindert. Auch auf andere Weise ist bisher die Überführung des Dialkohols XII in den entsprechenden Dialdehyd nicht gelungen.



Über Versuche zur Überführung von methoxygruppenhaltigen aromatischen Dialkoholen in die Dialdehyd wird später berichtet werden. Solche Dialkohole haben wir u. a. durch Reduktion von substituierten Phthaliden mit Lithiumaluminiumhydrid darstellen können. Z. B. gelang die Rückverwandlung des früher aus dem Dialkohol XIV durch Oxydation erhaltenen Methyltrimethoxyphthalids (XIII)<sup>4)</sup> in den Dialkohol ohne Schwierigkeiten.

**Beschreibung der Versuche.**

**Benzaldehyd aus Benzylalkohol:** 11 g Benzylalkohol wurden mit 2 g Selen-dioxyd vermischt. Unter Zugabe von 2 mal je 5 ccm Benzol erhitze man bis auf 100°, wobei ein Benzol+Wasser-Gemisch abdestillierte, das schon eine kleine Menge Benzaldehyd enthielt. Der Rückstand wurde einer Destillation (bis 195°) unterworfen und der Benzaldehyd im Destillat nach Zugabe von 20 ccm Methanol mit 5 g Phenylhydrazin als Phenylhydrazon gefällt. Es wurden 4.7 g Benzaldehyd-phenylhydrazon vom Schmp. 154°, weitere 0.9 g aus der methanol. Mutterlauge und 0.3 g aus dem zuerst übergegangen Benzol+Wasser-Gemisch erhalten, insgesamt also 5.9 g = 83% d.Th., ber. auf das angewandte Selen-dioxyd.

**Selenigsäureester des o-Phthalalkohols (II):** 5 g o-Phthalalkohol wurden mit 4 g Selen-dioxyd gut zerrieben und im offenen Kölbchen im Paraffinbad langsam auf 130–140° erhitzt, bis kein Wasser mehr entwich. Bei etwa 60° trat Erweichen ein; bei weiterer Temperaturerhöhung wurde die Masse wieder fest und schwach rötlich (Ausscheidung einer geringen Menge Selen). Nach dem Erkalten wurde mit kaltem Wasser

zerrieben, filtriert und nach dem Trocknen im Exsiccator aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt rein weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 194° (Zers.); Ausb. 6 g. Die Verbindung kann i. Vak. sublimiert werden. Durch Behandeln mit 60° warmem Wasser wird sie schnell verseift.

$C_8H_6O_3Se$  (231.1) Ber. C 41.57 H 3.47 Mol.-Gew. 231.1

Gef. C 41.79 H 3.62 Mol.-Gew. 213 (ebullioskop. i. Benzol).

*o*-Phthalaldehyd (III) aus dem Selenigsäureester II: In einem, im vorderen Teil durch feuchtes Filtrierpapier gekühlten Kugelrohr wurden unter Vorschalten zweier Waschflaschen mit Dioxan bei 200–300 Torr 200 mg II durch Erhitzen mit zwei Flammen zersetzt. Mit der einen Flamme wurde unter der Substanz vorsichtig gefächelt, wobei sie allmählich absublimierte, mit der anderen wurde das anschließende Rohrstück stärker erhitzt. Zunächst schied sich das Selen ab, und im gekühlten Teil der Phthalaldehyd. Eine geringe Menge gelangte bis in die Waschflaschen. Der *o*-Phthalaldehyd krystallisierte alsbald vollständig durch (Schmp. 50°). Die Ausbeutebestimmung wurde über das Bis-phenylhydrazon vorgenommen, wobei 68% ermittelt wurden.

In anderen Versuchen wurde der Aldehyd bei ähnlichen Drucken unter Durchströmen von Stickstoff in ein Glasrohr einsublimiert, das sich in einem 10 cm langen, auf 350 bis 400° erhitzten Aluminiumblock befand. Die Ausbeuten waren ähnlich wie bei der oben beschriebenen Arbeitsweise.

Naphthalin-dicarbon säure-(2.3)-anhydrid (V): Aus 10 g 2.3-Aminonaphthoesäure<sup>10)</sup> wurde nach H. Waldmann und H. Mathiowetz<sup>11)</sup> die Naphthalin-dicarbon säure-(2.3) dargestellt, die durch Sublimation in das Anhydrid vom Schmp. 237° übergeführt wurde; Ausb. 2.1 g.

$C_{12}H_6O_3$  (198.2) Ber. C 72.75 H 3.05 Gef. C 72.87 H 3.46.

2.3-Dioxymethyl-naphthalin (VI): 0.6 g Lithiumaluminiumhydrid wurden in 80 ccm wasserfreiem Äther gelöst. In die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Hülse eines Soxhlet-Apparates brachte man 1.5 g V und erhitzte dann im Ölbad. Nach 6 Stdn. war alles Anhydrid aus der Extraktionshülse herausgelöst und eine weiße Masse hatte sich ausgeschieden. Nach Zerlegung mit Eis und 10-proz. Schwefelsäure entzog man den gebildeten Dialkohol der wäßr. Lösung durch Extraktion mit Äther. Dabei krystallisierte bereits ein Teil aus der angereicherten Ätherlösung aus; der Rest wurde durch Verdampfen des Äthers gewonnen. Nach Sublimation i. Vak. lagen 0.80 g (56% d.Th.) VI vom Schmp. 158° vor.

$C_{12}H_{12}O_2$  (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.89 H 6.39.

Selenigsäureester des 2.3-Dioxymethyl-naphthalins (VII): 0.30 g VI wurden mit 0.18 g Selendioxyd innig zerrieben und im Paraffinbad erhitzt. Bei 100° trat leichtes Sintern ein, ab 120° leichte Rötung. Man hielt die Temperatur 30 Min. auf 160°; dabei blieb die Masse krümelig. Nach dem Erkalten wurde sie mit kaltem Wasser verrieben und getrocknet. Ausb. 0.405 g; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 197° (Zers.).

Naphthalin-2.3-dialdehyd (VIII): Proben von je 20 mg VII wurden in Reagensgläsern über kleiner Flamme zersetzt. Dabei trat Aufschäumen ein und Selen schied sich aus. An den kälteren Rohrteilen schlug sich der Dialdehyd nieder, der nach Sublimation i. Vak. bei 132° schmolz (Lit. 131–132° ?).

2.3-Dioxy-anthrachinon-(1.4) (IX): 270 mg VII wurden in 10 Reagensgläsern verteilt über kleiner Flamme thermisch zersetzt. Den abgeschiedenen Dialdehyd nahm man in wenig Dioxan auf, gab zu der Dioxanlösung eine frisch bereitete Lösung von Glyoxal-Natriumhydrogensulfit-Verbindung + Natriumcyanid in *n* Natriumcarbonat-Lösung und schüttelte 5 Min. unter Luftzutritt; dabei trat eine intensive Blauviolett färbung ein. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das 2.3-Dioxy-anthrachinon-(1.4) abgesaugt, 2mal aus Dioxan + Wasser umgefällt und bei 240°/5 Torr sublimiert. Man erhielt den Farbstoff so in schönen orangefarbenen Nadeln. Er löst sich in

<sup>10)</sup> Wir danken den Höchster Farbwerken für die Überlassung dieser Verbindung.

<sup>11)</sup> B. 64, 1716 [1931].

heißem Dioxan leicht; in kaltem Äther ist er schwer löslich. Sein dunkelvioletttes Natriumsalz ist in Wasser schwer löslich. In Dioxan + Natronlauge löst er sich mit grüner Farbe. Ausb. an analysenreiner Substanz 60 mg; Schmp. im zugeschmolzenen Röhrchen etwa 332° (erhebliche Sublimation).

$C_{14}H_8O_4$  (240.2) Ber. C 70.00 H 3.36 Gef. C 69.95 H 3.36.

Naphthalin-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid<sup>12)</sup> (X): 6 g 2-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(1), dargestellt aus 2-Methyl-naphthalin über 1-Brom-2-methyl-naphthalin durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Grignardverbindung<sup>8)</sup>, wurden in einer Lösung von 250 g Ferricyankalium und 43 g Kaliumhydroxyd in 900 ccm Wasser bei 60° 48 Stdn. verrührt. Es wurde alsdann filtriert und angesäuert. Der Niederschlag wurde in verd. Salzsäure suspendiert und mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde i. Vak. sublimiert; das erhaltene Dicarbonensäureanhydrid krystallisierte man aus 16 ccm heißem Benzol + 5.5 ccm Petroläther um; Ausb. 1.3 g vom Schmp. 164°.

2-Oxymethyl-naphthalin-carbonsäure-(1)-lacton (XI): 800 mg X wurden in der getrockneten Hülse eines Soxhlet-Apparates 6 Stdn. mit siedendem Äther, in dem 300 mg Lithiumaluminiumhydrid gelöst waren, extrahiert; dabei schied sich eine weiße Masse aus. Nach der Zerlegung mit Eis und verd. Schwefelsäure, wobei schon ein großer Teil des Reaktionsproduktes ausfiel, extrahierte man kontinuierlich mit Äther. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde das Naphthalid XI i. Vak. sublimiert und aus Eisessig umkrystallisiert; Ausb. 500 mg vom Schmp. 154° (Lit. 152–153°<sup>13)</sup>).

$C_{12}H_8O_2$  (184.2) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.45 H 4.78.

Auch neuerliche Einwirkung von Lithiumaluminiumhydrid auf XI unter den angegebenen Bedingungen führte nicht zu einer Weiterreduktion.

1.2-Dioxymethyl-naphthalin(XII): 500 mg Lithiumaluminiumhydrid wurden in 80 ccm Di-*n*-butyläther gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß damit 1 g Naphthalin-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid (X) im Soxhlet-Apparat gekocht. Nach 3 Stdn. war die Extraktion vollständig und im Reaktionskolben hatte sich eine weiße Masse abgeschieden. Nach dem Abkühlen wurde mit Diäthyläther verdünnt und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Ein Teil des Dialkohols XII fiel dabei aus. Der Rest wurde durch Abdampfen des Äthers gewonnen. Das Rohprodukt wurde i. Vak. sublimiert und aus heißem Wasser umkrystallisiert; Ausb. 600 mg (63% d.Th.) vom Schmp. 126°.

$C_{12}H_{12}O_2$  (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.65 H 6.43.

Das Diacetat wurde durch 2-stdg. Erhitzen von 50 mg XII mit 4 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und Ausfällen mit Wasser gewonnen; Schmp. 52°.

$C_{16}H_{16}O_4$  (272.3) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.51 H 5.92.

Versuch zur Darstellung von Naphthalin-1.2-dialdehyd: 100 mg XII wurden nach dem Zerreiben mit 60 mg Selendioxyd im Paraffinbad langsam erwärmt. Bei 60° trat Erweichung und bei 80° Verflüssigung ein; es wurde starke Rotfärbung beobachtet. Die Mischung wurde 20 Min. bei 130° gehalten; sie blieb dabei flüssig. Beim stärkeren Erhitzen sublimierten farblose Krystalle ab, die nach dem Schmp. (164°) und Misch-Schmp. (164°) mit Naphthalin-dicarbonensäure-(1.2)-anhydrid identisch waren.

3.4.6-Trimethoxy-5-methyl-phthalalkohol (XIV): 1.1 g des Phthalids XIII<sup>4)</sup> wurden im Soxhlet-Apparat in üblicher Weise mit 600 mg Lithiumaluminiumhydrid in 80 ccm Äther reduziert. Nach 6 Stdn. wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und das Reaktionsprodukt im Schacherl-Apparat mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisierte XIV aus. Es wurde aus Ligroin + Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 74°. Ausb. 400 mg (37% d.Th.); Misch-Schmp. mit früher auf andere Weise<sup>4)</sup> erhaltenem Dialkohol XIV 73–74°.

<sup>12)</sup> O. Kruber u. W. Schade, B. 68, 14 [1935].

<sup>13)</sup> F. Mayer, W. Schäfer u. J. Rosenbach, Arch. Pharmaz. 1929, 575.