

WALTER RIED und HANS JOACHIM SCHWENECKE¹⁾

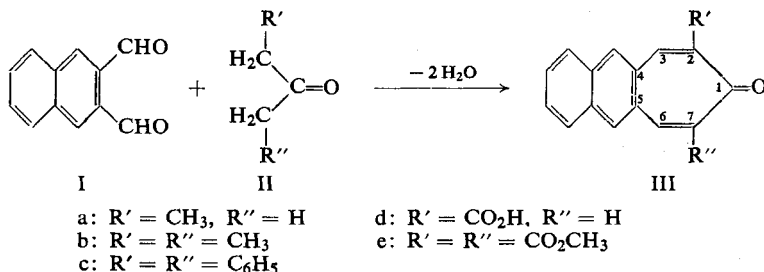
Darstellung und Eigenschaften von Naphtho-2'.3':4.5-troponen-(1)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 28. November 1957)

Durch Kondensation von Naphthalin-dialdehyd-(2.3) mit Ketonen erhält man Naphtho-2'.3':4.5-tropone-(1). Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften werden mitgeteilt.

Während Tropone und Benzotropone inzwischen hinlänglich bekannt geworden sind, wurde über Naphthotropone unseres Wissens bisher nichts veröffentlicht. Wir haben daher, nachdem uns der Naphthalin-dialdehyd-(2.3) (I) bequem zugänglich geworden ist²⁾, durch dessen Kondensation mit Ketonen (II) einige substituierte Naphtho-2'.3':4.5-tropone-(1) (III) dargestellt und näher untersucht.



(Die Verbindung f: R' = R'' = CO₂C₂H₅ ist bereits an anderer Stelle²⁾ beschrieben worden.)

Diese Kondensationen verlaufen einheitlich und analog denen des *o*-Phthaldialdehyds zu 4.5-Benzo-troponen³⁾.

Die dargestellten Naphthotropone (III) haben bedeutend höhere Schmelzpunkte als Tropone und 4.5-Benzo-tropone, sind fast nicht mehr flüchtig und besitzen nur schwach gelbliche Farbe. Lediglich die Naphthotropone-carbonsäure (III d) ist in festem Zustand intensiv gelb, löst sich in unpolaren Lösungsmitteln farblos, in polaren gelb.

Die Verbindungen zeigen in konz. Schwefelsäure, schwächer auch in konz. Salzsäure, rote Halochromie. Pikrate werden nicht gebildet, im Gegensatz zu Tropone und einigen seiner Substitutionsprodukte⁴⁻⁸⁾. In Alkalien sind sie unlöslich, mit Ausnahme

¹⁾ H. J. SCHWENECKE, Teil der Dissertat., Univ. Frankfurt a. M. 1956.

²⁾ W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **89**, 708 [1956].

³⁾ J. THIELE und J. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. **369**, 287 [1909]; J. THIELE und E. WEITZ, ebenda **377**, 1 [1910].

⁴⁾ H. J. DAUBEN JR. und H. J. RINGOLD, J. Amer. chem. Soc. **73**, 876 [1951].

⁵⁾ W. v. E. DOERING und F. L. DETERT, J. Amer. chem. Soc. **73**, 876 [1951]; R. B. JOHNS, A. W. JOHNSON und M. TISHLER, J. chem. Soc. [London] **1954**, 4605.

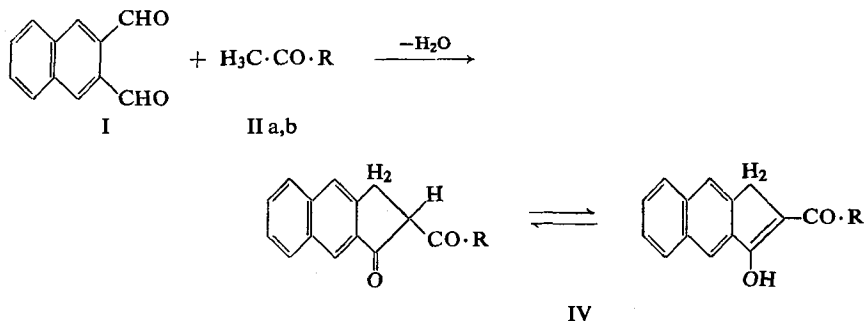
⁶⁾ T. NOZOE, T. MUKAI und J. MINEGISHI, Proc. Japan Acad. **27**, 419 [1951]; C. A. **46**, 7559 [1952].

⁷⁾ T. NOZOE, T. MUKAI, K. TAKASE und T. NAGASE, Proc. Japan Acad. **28**, 477 [1952]; C. A. **48**, 2678 [1954].

⁸⁾ T. NOZOE, T. MUKAI, Y. IKEGAMI und T. TODA, Chem. and Ind. **1955**, 66.

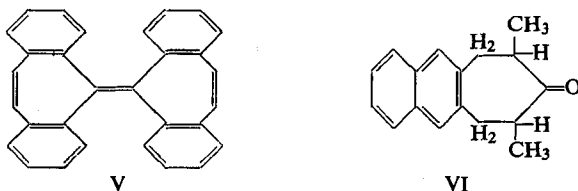
natürlich der Carbonsäure (III d), die ein schwerlösliches, farbloses Natrium- und Kaliumsalz und ein leichtlösliches, ebenfalls farbloses Ammoniumsalz bildet.

Die Naphthotropone geben erwartungsgemäß keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Dies kann neben der Unlöslichkeit in Alkali zum Konstitutionsbeweis herangezogen werden; denn Methylketone (II a,b) könnten mit Naphthalin-dialdehyd-(2,3) möglicherweise auch zu Acyl-benzo-hydrindonen (IV) kondensieren:



Hydrindone sind aber auf Grund ihrer Keto-Enol-Tautomerie alkalilöslich und geben positive Eisen(II)-chlorid-Reaktion. Außerdem unterscheiden sie sich von den Naphthotropenen (III) durch den Mehrgehalt eines Mol. Wasser.

Die Diphenyl-Verbindung (III c) wird unter den Bedingungen der Clemmensen-Reduktion nicht verändert, während 2,3;6,7-Dibenzo-tropon dabei in das Tetra-benzo-dicycloheptatrienylen (V) übergeht⁹⁾. Bei Hydrierung mit kolloidalem Palla-



dium in Methanol entsteht aus dem Dimethyl-naphthotropen (III b) unter Aufnahme von 2 Moll. Wasserstoff das ebenfalls noch unbekannte farblose 2,7-Dimethyl-[naphtho-2':3':4.5-cyclohepten-(4)-on-(1)] (VI), das in Substanz isoliert und als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisiert werden konnte.

Im Gegensatz zu 4,5-Benzo-tropon³⁾ entfärben unsere Naphthotropone Kaliumpermanganat in natriumcarbonatalkalischer Suspension nicht, vielleicht, weil sie zu wenig löslich sind, wohl aber in Eisessig, wobei die Monosubstitutionsprodukte (III a, d) deutlich schneller reagieren als die Disubstitutionsprodukte (III b, c, e). Auch Tropon⁴⁾ und 2-Phenyl-tropon^{6, 10)} reagieren mit $KMnO_4$. Ähnlich ist das Verhalten gegenüber Brom: Die Monosubstitutionsprodukte nehmen in Schwefelkohlen-

⁹⁾ E. D. BERGMANN, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, M. MAYOT, A. PULLMANN und B. PULLMANN, Bull. Soc. chim. France 1951, 697.

¹⁰⁾ T. NOZOE, T. MUKAI und J. MINEGISHI, Proc. Japan Acad. 28, 287 [1952]; C. A. 47, 6930 [1953].

stoff, nicht aber in Eisessig, bei Zimmertemperatur Brom auf, wobei unter Entbindung von Bromwasserstoff tiefrote Lösungen entstehen. Die harzigen Bromierungsprodukte wurden aber nicht aufgearbeitet. Die Disubstitutionsprodukte verhalten sich jedoch in beiden Lösungsmitteln indifferent gegenüber Brom.

Über die Kupplungsfähigkeit der Tropone liegen zurzeit noch widersprechende Angaben vor (positive^{4,11}), negative^{6,7}). Sie scheint jedoch nur in Ausnahmefällen zu bestehen. Die von uns untersuchten Naphthotropone kuppelten nicht mit diazotiertem *p*-Toluidin in Pyridinlösung.

Man nahm ursprünglich an, daß Tropone keine Carbonylreaktion zeigen^{4,12,13}. Dies gilt auch für 4.5-Benzo-tropone³. In den letzten Jahren hat sich aber gezeigt, daß dies in dieser prinzipiellen Form nicht zutrifft^{6,7,14}. Nun ist ja bekannt, daß die Nachbarschaft eines aromatischen Kernes die Addition an der Carbonylgruppe, die der Hydrazonbildung vorausgeht, erschwert, da sie den zusätzlichen Aufwand an Konjugationsenergie erforderlich macht¹⁵. Dies kann aber die Carbonylaktivität höchstens schmälern, jedoch sicher nicht völlig unterdrücken. Denn sonst dürften Verbindungen wie z. B. 2.3;6.7-Dibenzo-tropon¹⁴, Tetracyclon und Phencyclon¹⁶ erst recht keine Carbonylaktivität zeigen. Dies ist jedoch der Fall.

Daß die Naphthotropone wenigstens in gewissem Umfange Carbonylaktivität besitzen sollten, war bereits aus ihrer Halochromie mit konz. Säuren zu entnehmen. Bei den Versuchen zur Herstellung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazonen wurde der Eindruck gewonnen, daß die Hydrazonbildung zwar erheblich behindert, aber nicht prinzipiell unmöglich ist, sondern wenigstens bei den monosubstituierten Naphthotroponen unter den von W. JOSTEN angegebenen^{16, s. a. 17}) energischen Bedingungen erzwungen werden kann. Die erhaltenen 2.4-Dinitro-phenylhydrazone zeigen eine ausgesprochene Kristallisationsverzögerung, wie sich neulich auch bei den 2.4-Dinitro-phenylhydrazonen des 2.6-Dimethyl-acetophenons und anderer „behinderter“ Ketone, die bis dahin als nicht darstellbar galten, beobachtet worden ist¹⁸).

Die Infrarotspektren der Verbindungen III (Tab. 1, Abbild. 1) zeigen eine relativ stark verschobene Carbonylbande, wie sie auch bei den bisher bekannten Troponen beobachtet wurde und für konjugierte Carbonylgruppen an siebengliedrigen Kohlenwasserstoffringen erwartet werden mußte (vgl. die Beispiele in Tab. 1).

¹¹) T. NOZOE, S. SETO, H. TAKEDA, S. MOROSAWA und K. MATSUMOTO, Proc. Japan Acad. **27**, 556 [1951]; C. A. **46**, 7559 [1952]; A. W. JOHNSON und M. TISHLER, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1841.

¹²) T. NOZOE, Y. KITAHARA, T. ANDO und S. MASAMUNE, Proc. Japan Acad. **27**, 415 [1951]; C. A. **46**, 7558 [1952].

¹³) G. L. BUCHANAN, Chem. and Ind. **1952**, 855.

¹⁴) E. D. BERGMANN, E. FISCHER, D. GINSBURG, Y. HIRSHBERG, D. LAVIE, M. MAYOT, A. PULLMANN und B. PULLMANN, Bull. Soc. chim. France **1951**, 684; E. D. BERGMANN und D. GINSBURG, Chem. and Ind. **1954**, 45.

¹⁵) R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und E. MERGENTHALER, Liebigs Ann. Chem. **586**, 13 [1954].

¹⁶) Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2230 [1938].

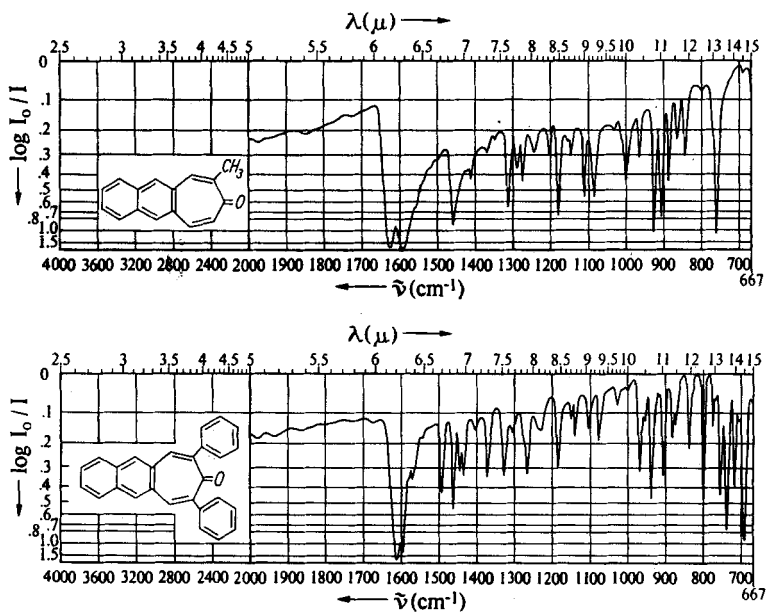
¹⁷) N. O. V. SONNTAG, S. LINDER, E. I. BECKER und P. S. SPOERRI, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2283 [1953].

¹⁸) D. E. PEARSON und F. GREER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1294 [1955].

Tab. 1. Carbonylfrequenzen (cm^{-1}) von Troponen, 4.5-Benzo-troponen und Naphthotropen

Tropon	3-Hydroxy-tropon	4.5-Benzo-tropon	2.7-Dimethyl-4.5-benzo-tropon	III a	III c	III d	III e
1642 ⁴⁾	1647 ^{5b)}	1641 ¹⁹⁾	1628	1629	1610	1623	1610
1638 ^{5a)}		1639 ²⁰⁾	1617				

Die beobachtete Depression der Carbonylfrequenz entspricht der aus dem chemischen Verhalten der Verbindungen III hervorgehenden verminderten Carbonylaktivität.



Abbild. 1.

Infrarotspektren von III a und III c (Perkin-Elmer, Mod. 21, Phase: fest, 2 mg in 300 mg KBr)

Den FARBWERKEN HOECHST AG. danken wir für sehr entgegenkommende Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

19) G. P. SCOTT und D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. **72**, 240 [1950].

20) G. A. NICHOLLS und D. S. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4935 [1952].

21) M. E. VOL'PIN und A. F. PLATE, Doklady Akad. Nauk SSSR **70**, 843 [1950]; C. A. **44**, 6846 [1950].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methyl-[naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)] (IIIa): Die Lösung von 1.8 g (0.01 Mol) *Naphthalin-dialdehyd-(2.3) (I)* in 50 ccm Methanol wird mit 0.8 g (0.011 Mol) *Methyl-äthylketon (IIa)* und 4 ccm methanol. 2 *n* NaOH versetzt, filtriert und 3–5 Min. auf dem Wasserbad gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt aus. Nach Aufbewahren über Nacht wird abgesaugt und mit wenig Methanol gedeckt. Rohausb. 1.3 g (59% d. Th.). Aus der Mutterlauge werden durch Füllen mit Wasser noch 0.25 g (11% d. Th.) gewonnen. Das Rohprodukt wird einmal mit 100 ccm 2 *n* NaOH 10 Min. auf dem Wasserbad ausgezogen und nach Neutralwaschen und Trocknen mehrfach aus Dioxan + A-Kohle umkristallisiert. Es läßt sich nur schwer vollständig rein erhalten. Aus Dioxan blaßgelbe, glänzende, durchsichtige Blättchen, aus CCl₄ gelbliche durchsichtige Nadeln, die beim Trocknen verwittern. Schmp. 214.5°²⁰.

C₁₆H₁₂O (220.3) Ber. C 87.23 H 5.49 Gef. C 86.87 H 5.76

Leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Dioxan, Eisessig, Essigester; schwerer in kaltem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, in heißem Cyclohexan, Methanol, Äthanol; unlöslich in heißem Petroläther und in heißer Natronlauge. Sublimiert sehr langsam bei 170°/2 Torr.

Mit konz. Schwefelsäure und Salzsäure rote Halochromie. Keine FeCl₃-Reaktion. KMnO₄ wird in Eisessig leicht, in Natriumcarbonatlösung nicht entfärbt. Beim Zutropfen von Brom-CS₂-Lösung zur Suspension von IIIa in CS₂ entstand unter Entweichen von HBr rote Lösung. Das Bromierungsprodukt war harzig.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: 0.65 g 2.4-Dinitrophenylhydrazin, 2 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Dioxan werden am Steigrohr auf Rückflußtemp. erhitzt. Innerhalb 15 Min. werden durch das Steigrohr 0.36 g IIIa eingetragen, mit 20 ccm Dioxan nachgespült und noch 2 Stdn. gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wird mit viel Wasser verdünnt, abgesaugt und getrocknet. Dreimal aus Pyridin umkristallisiert, erhält man braunrote, mikroskopisch feine Nadelchen. Zers.-P. 290°.

C₂₂H₁₆N₄O₄ (400.4) Ber. N 13.99 Gef. N 13.86

2.7-Dimethyl-[naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)] (IIIb): 1.8 g (0.01 Mol) *I* und 0.9 g (0.01 Mol) *IIb* werden unter Zusatz von 4 ccm methanol. 2 *n* NaOH in 5 ccm Methanol kalt gelöst. Bei Zimmertemp. beginnt nach 15 Min. Abscheidung des kristallinen IIIb. Man läßt mehrere Tage stehen, saugt ab und deckt mit wenig Methanol. Rohausb. 2.15 g (96% d. Th.). Nach Extraktion mit wäbr. 2 *n* NaOH, Neutralwaschen, Trocknen wird aus Dioxan + A-Kohle, dann aus Toluol, zuletzt wieder aus Dioxan umkristallisiert. Schwach gelbliche, tafelige, durchsichtige Kristalle. Schmp. 189–190°.

C₁₇H₁₄O (234.3) Ber. C 87.14 H 6.02 Gef. C 87.29 H 6.06

Leicht löslich in heißem Toluol, Dioxan; schwer in kaltem Eisessig, CS₂, in heißem Methanol und Äthanol; unlöslich in heißer wäbr. 2 *n* NaOH. Sublimiert schwach bei 180°/3 Torr. Mit konz. Schwefelsäure und Salzsäure rote Halochromie. Keine FeCl₃-Reaktion. KMnO₄ wird in Eisessig langsam, in Natriumcarbonatlösung nicht entfärbt. Verhalten gegenüber Brom wie IIIa.

Katalytische Reduktion: 703 mg IIIb werden in 25 ccm Methanol suspendiert und mit kolloidalem Palladium bei 22° und 780 Torr in der Schüttelente hydriert. Es werden 144 ccm

²⁰) Alle Schmelzpunkte sind im Schmelzpunktblock nach LINSTRÖM bestimmt und unkorrigiert.

Wasserstoff aufgenommen, wobei IIIb in Lösung geht. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Eindunsten wird zweimal aus Methanol und zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert. Farblose, stark lichtbrechende Kristalle. Schmp. 123–124°.

$C_{17}H_{18}O$ (238.3) Ber. C 85.68 H 7.61 Gef. C 84.93 H 7.65

In Lösungsmitteln leicht löslich, in konz. Schwefelsäure ohne Färbung. Gibt kein Pikrat, keine $FeCl_3$ -Reaktion.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon entsteht in üblicher Weise. Aus Benzol orangegelb. Schmp. 201°.

$C_{23}H_{22}N_4O_4$ (418.4) Ber. N 13.39 Gef. N 13.72

2.7-Diphenyl-[naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)] (IIIc): 1.8 g I, 2.1 g IIc und 1 ccm methanol. 2 n NaOH werden in 40 ccm Methanol gelöst. Unmittelbar nach völliger Auflösung, die man notfalls durch mäßiges Erwärmen vervollständigt, beginnt die Abscheidung des Kondensationsproduktes, die nach mehreren Stdn. beendet ist. Rohausb. 3.3 g (92% d. Th.). Aus Essigester faserige, schwach gelbliche Kristalle. Schmp. 196–197°.

$C_{27}H_{18}O$ (358.4) Ber. C 90.48 H 5.06 Gef. C 90.36 H 4.92

Leicht löslich in kaltem Benzol, heißem Essigester; schwer in kaltem Eisessig, CS_2 , in heißem Petroläther, Methanol, Äthanol. Sublimiert sehr langsam bei 210°/1 Torr.

Mit konz. Schwefelsäure violette Halochromie, mit konz. Salzsäure keine Halochromie. Verhalten gegenüber $FeCl_3$, $KMnO_4$ und Brom wie IIIb.

[Naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)]-carbonsäure-(2) (III d): 3.6 g (0.02 Mol) I, 3.8 g (0.022 Mol) II d und 3 Tropfen Diäthylamin werden im Ölbad 30 Min. auf 120° erhitzt, dann noch 1.5 Stdn. auf 130°. Nach Erkalten wird der gebildete Kristallkuchen zerkleinert, mit Äther angerieben und abgesaugt. Das Ungelöste wird zweimal mit je 100 ccm wäßr. 2 n NaOH je 15 Min. auf dem Wasserbad digeriert und jeweils heiß filtriert. Dabei bleiben 1.2 g III e (s. u.) ungelöst zurück.

Die rote NaOH-Lösung wird unterhalb +10° mit Salzsäure (1:1) kongosauer gestellt und der gelbe Niederschlag abgesaugt. Man erhält 1.6 g der rohen Monocarbonsäure (III d). Diese wird zur Entfernung einer nicht näher identifizierten Beimengung (Zers.-P. 232°, wird bei 239° wieder fest und zersetzt sich bei ca. 249° erneut) viermal mit Alkohol ausgekocht, wobei diese Beimengung zurückbleibt. Die alkohol. Lösungen werden vereinigt, mit A-Kohle aufgeköcht und nach Filtrieren zur Kristallisation gestellt. Aus Essigester gelbe, stark lichtbrechende, zu Blättchen verfilzte Nadelchen. Schmp. 252–255° (Zers.).

Die gleiche Verbindung erhält man aus 2.2 g I, 2.3 g II d, 7 Tropfen Piperidin und 30 ccm Methanol bei 1 stdg. Stehenlassen. Aufarbeitung wie oben.

$C_{16}H_{10}O_3$ (250.2) Ber. C 76.80 H 4.03 Gef. C 76.75 H 4.27

Unlöslich in Wasser; schwerlöslich in kaltem CCl_4 , Äthanol, Eisessig, Essigester, heißem Cyclohexan, Methanol, Äther, CS_2 , etwas leichter in Benzol, Dioxan, Chloroform. Die Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln sind farblos, in polaren gelb. Die Lösungen in Alkalien sind farblos, in Pyridin gelb.

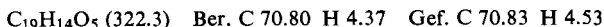
$FeCl_3$ in Methanol gibt eine schleimige, blaßgrüne Fällung. Sonstiges chemisches Verhalten wie III a.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus 143 mg 2.4-Dinitro-phenylhydrazin, 0.32 ccm konz. Schwefelsäure, 79 mg III d. Darstellung wie das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon von III a. Die erhaltene Wasserfällung wird in Pyridin warm gelöst und mit CCl_4 wieder ausgefällt. Der dabei erhaltene Niederschlag ist teils kristallin, teils amorph. Er wird mit Dioxan ausgeköcht.

Die aus dem ersten Extrakt erhaltliche erste Kristallfraktion wird nochmals aus Dioxan umkristallisiert. Lange, vierseitige rotbraune Säulen. Schmp. 307°. Ausb. 10 mg.



[*Naphtho-2'.3':4.5-tropon-(1)-dicarbonsäure-(2.7)-dimethylester (IIIe)*]: Die bei der Darstellung von III d entfallenden 1.2 g rohes III e werden nach Neutralwaschen und Trocknen zunächst mehrfach aus Toluol (anfangs unter Zusatz von A-Kohle), zuletzt aus Dioxan umkristallisiert. Gelbliche, stark lichtbrechende, durchsichtige, tafelige Kristalle. Schmp. 222 bis 224°.



In den üblichen Lösungsmitteln ziemlich schwerlöslich. Sublimiert nur schwach bei 200°/2 Torr. Chemisches Verhalten wie III c.

VALENTIN ZANKER und WOLFRAM PETER

Die prototropen Formen des Fluoresceins

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 9. Dezember 1957)

Durch Zugabe von Wasser, Ammoniak und Schwefelsäure zu Lösungen von Fluorescein in reinem Dioxan werden die vier möglichen prototropen Formen des Fluoresceins absorptionspektroskopisch nachgewiesen. Aus den bei verschiedenen p_{H} -Werten gemessenen Extinktionen werden die drei p_{K} -Werte zu $p_{\text{K}1} = 1.95$, $p_{\text{K}2} = 5.05$ und $p_{\text{K}3} = 7.00$ an $1 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösungen bei Zimmertemperatur bestimmt.

Während die Existenzbereiche und p_{K} -Werte der verschiedenen prototropen Formen in den Farbstoffklassen der Acridine und Phenazine durch die spektroskopischen Arbeiten von D. P. CRAIG und L. N. SHORT¹⁾, P. BARTELS²⁾ und eigene Untersuchungen³⁾ schon länger bekannt sind, fehlen bis heute derartige grundlegende Untersuchungen für die Farbstoffe aus der Fluoresceinreihe. In dieser Klasse kennt man z. B. schon lange eine gelbe und rote Modifikation der Neutralmolekel⁴⁾ des Fluoresceins. Die endgültige Konstitution dieser beiden Formen ist jedoch noch nicht geklärt. Schon lange bekannt ist das zweiwertige Anion des Fluoresceins⁵⁾; es ist der Fluoreszenzträger, der mit seiner Fluoreszenzausbeute schon nahe an den maximal er-

1) J. chem. Soc. [London] **1945**, 419. 2) Z. physik. Chem. **9**, 74 [1956].

3) V. ZANKER, Z. physik. Chem. **199**, 4, 225 [1952].

4) W. R. ORNDORFF, J. Amer. chem. Soc. **49**, 1273 [1927].

5) A. BAEYER, Liebigs Ann. Chem. **372**, 111, 124 [1910].

6) TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organ. Verbindungen, Verlag Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen 1951.