

p-Äthynyl- ω -cyan-acetophenon: 1 g IIIb wird in 10 ccm Methanol gelöst und zu 30 ccm einer 10-proz. KCN-Lösung gegeben. Man kocht 2 Stdn. unter Rückfluß und destilliert den Alkohol ab. Beim Ansäuern fällt das *p*-Äthynyl- ω -cyan-acetophenon aus. Ausb. quantitativ. Schmp. 184°.

$C_{11}H_7NO$ (169.2) Ber. C 78.08 H 4.17 Gef. C 78.1 H 4.7

2.4-Dinitrophenylhydrazon, orangegelbe Kristalle, Zers.-P. etwa 160°.

p-Äthynyl- α,β -dibrom-styrol (Vb): Ein Gemisch von 3.2 g I und 40 ccm 25-proz. HBr wird unter Rühren 5 Min. bei 80° erwärmt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, mit Wasser und $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen und eingeengt. Den Rückstand erwärmt man mit 90-proz. Methanol unter Zugabe von A-Kohle und filtriert. Farblose bis schwach gelbe Nadeln, Schmp. 64–65°, Ausb. 1.7 g (38 % d. Th.).

$C_{10}H_6Br_2$ (286.0) Ber. C 41.99 H 2.11 Gef. C 41.9 H 2.1

WALTER RIED, HEINZ BODEM¹⁾, URSULA LUDWIG²⁾
und HELMUT NEIDHARDT³⁾

Di- und Trialdehyde des Naphthalins

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

(Eingegangen am 4. August 1958)

Ausgehend von in den Seitenketten bromierten Di- und Trimethyl-naphthalinen wird die Darstellung von 8 Dialdehyden und 4 Trialdehyden des Naphthalins beschrieben. Die Reaktion dieser Aldehyde mit *o*-Amino-thiophenol führt zu Bis- und Tris-[benzthiazolyl-(2)]-naphthalinen.

Von den mehrfachen Aldehyden des Naphthalins sind bisher nur wenige bekannt: Der 1.8-Dialdehyd wurde durch Glykolspaltung des Dihydroxy-acenaphthens erhalten⁴⁾, der 2.7-Dialdehyd entstand aus dem entsprechenden Dinitril durch Reduktion in geringer Ausbeute⁵⁾ und der 2.3-Dialdehyd⁶⁾ konnte von uns aus dem 2.3-Dimethyl-naphthalin über das 2.3-Bis-dibrommethyl-naphthalin in präparativen Mengen gewonnen werden⁷⁾.

Zur Synthese der Dialdehyde des Naphthalins sind wir von den Bis-brommethyl-naphthalinen ausgegangen. Über deren Darstellung wurde bereits berichtet⁸⁾. Die weitere Synthese kann auf verschiedenen Wegen verlaufen. Wir verwendeten:

¹⁾ Teil der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1958.

²⁾ Diplomarbeit Univ. Frankfurt a. M. 1958.

³⁾ Teil der Diplomarbeit Univ. Frankfurt a. M. 1958.

⁴⁾ R. CRIEGEE, L. KRAFT und B. RANK, Liebigs Ann. Chem. **507**, 194 [1933]; B. K. BLOUNT und A. WEISSBERGER, J. chem. Soc. [London] **1936**, 336.

⁵⁾ J. H. WOOD und J. A. STANFIELD, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2343 [1942].

⁶⁾ J. W. COOK, L. HUNTER und R. SCHOENTAL, J. chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. Issue, 228; F. WEYGAND, K. KINKEL und D. TIETJEN, Chem. Ber. **83**, 394 [1950].

⁷⁾ W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **89**, 708 [1956].

⁸⁾ W. RIED und H. BODEM, Chem. Ber. **91**, 1981 [1958].

1. Die Reaktion nach SOMMELET.
2. Die Weiterbromierung zur bis-geminalen Stufe und Verseifung.
3. Die Methode nach KRÖHNKE über die entsprechenden Dinitrone.

1. Die Methode nach M. SOMMELET⁹⁾ ergab so geringe Ausbeuten an 1.4-Diformyl-naphthalin, daß wir weitere Versuche nicht mehr anstellten. Außerdem unterliegt diese Reaktion der Einschränkung, daß *o*-ständige Halogenmethyl-Gruppen nicht zu dem gewünschten *o*-Dialdehyd führen, weil anscheinend die Halogenverbindung mit Hexamethylen-tetramin einen Ring bildet¹⁰⁾.

2. Die weitere Bromierung der verschiedenen isomeren Bis-brommethyl-naphthaline mit *N*-Brom-succinimid zu den der Oxydationsstufe des Dialdehyds entsprechenden bis-geminalen Bromverbindungen wurde nicht in allen Fällen erreicht. Unsere Versuche zeigten, daß mit Sicherheit die Bis-dibrommethyl-naphthaline nur von den Isomeren darstellbar sind, bei denen beide α - oder beide β -Stellungen besetzt sind; bei den α,β -Isomeren bleibt die Bromierung auf der Stufe eines Brommethyl-dibrommethyl-naphthalins stehen. Diese Verbindungen sind aber chemisch einheitlich, so daß bei der Bromierung eine der beiden Brommethyl-Gruppen eindeutig bevorzugt wird. Aus den Bis-dibrommethyl-naphthalinen lassen sich die Aldehyde durch Verseifen mit Natriumacetat oder Kaliumoxalat in bekannter Weise⁷⁾ gewinnen. Wir haben so das 1.4-, 1.5-, 2.3-, 2.6- und 2.7-Diformyl-naphthalin hergestellt. Das 1.8-Bis-dibrommethyl-naphthalin wurde in zu geringer Menge erhalten, um verseift werden zu können.

3. Die Methode von F. KRÖHNKE¹¹⁾ ist, wie der Autor selbst berichtet¹²⁾, nicht zur Darstellung des *o*-Phthalialdehyds geeignet. Wir waren anfangs im Zweifel, ob sich dieses Ergebnis verallgemeinern ließe, weil nämlich der Thionaphthen-dialdehyd-(2.3) auf diesem Wege gut zugänglich wurde¹³⁾. Unsere Versuche bestätigten aber KRÖHNKES Befund: das 1.2-, 2.3- und sogar das 1.8-Diformyl-naphthalin konnten wir nicht erhalten. Die übrigen Dialdehyde, das 1.3-, 1.4-, 1.5-, 1.6-, 1.7-, 2.6- und 2.7-Diformyl-naphthalin wurden auf diesem Wege in guter Ausbeute hergestellt.

Ähnliche Erfahrungen machten wir bei den Trialdehyden, zu deren Darstellung wir nur die KRÖHNKESche Methode heranzogen. Aus den Pyridiniumsalzen des 1.2.4- und 2.3.6-Tris-brommethyl-naphthalins konnten wir über „nitronähnliche“ Körper keine Aldehyde gewinnen. Die Möglichkeit zur Darstellung der Trialdehyde besteht also nur bei denjenigen Isomeren, die keine *o*- und *peri*-ständigen Brommethyl-Gruppen tragen, das sind das 1.3.5-, 1.3.6-, 1.3.7- und 1.4.6-Tris-brommethyl-naphthalin. Aus ihnen konnten die entsprechenden Trialdehyde gewonnen werden.

Die Umsetzung dieser Di- und Triformyl-naphthaline mit *o*-Amino-thiophenol ergibt über zwei nicht gefaßte Zwischenstufen^{3,14)} Bis- und Tris-[benzthiazolyl-(2)]-naphthaline.

⁹⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 157, 852 [1913], s. a. S. J. ANGYAL, Org. Reactions 8, 197 [1954].

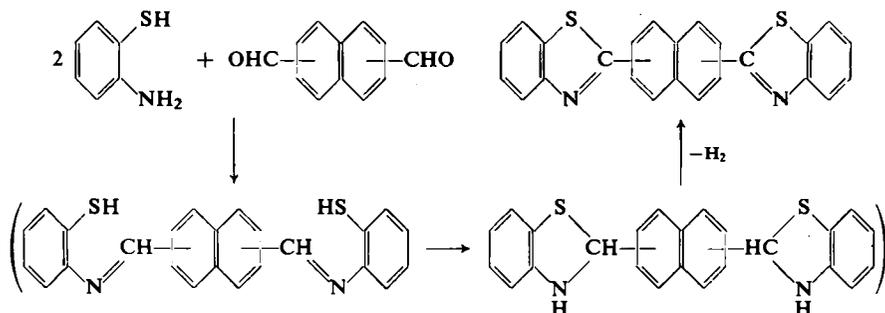
¹⁰⁾ S. J. ANGYAL, P. J. MORRIS, J. R. TETAZ und J. G. WILSON, J. chem. Soc. [London] 1950, 2141; J. H. WOOD, C. C. TUNG, M. A. PERRY und R. E. GIBSON, J. Amer. chem. Soc. 72, 2992 [1950].

¹¹⁾ Angew. Chem. 65, 605 [1953]. ¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2591 [1938].

¹³⁾ W. RIED und H. BENDER, Chem. Ber. 89, 1574 [1956].

¹⁴⁾ M. T. BOGERT und B. NAIMAN, J. Amer. chem. Soc. 57, 1529 [1935].

Diese Reaktion, von A. W. HOFMANN¹⁵⁾ entdeckt, gestattet die Überführung der mehrfachen Naphthalin-aldehyde in gut kristallisierte, scharf und klar schmelzende Derivate, die durch intensive blaue Fluoreszenz in Lösung auffallen. Da auch



Carbonsäuren und Carbonsäureabkömmlinge mit *o*-Amino-thiophenol (bzw. dessen Disulfid) ebenfalls zu in 2-Stellung substituierten Benzthiazolen führen können¹⁶⁾, sind die Benzthiazole nur bei deren Abwesenheit charakteristische Derivate der Aldehyde.

Dem FONDS DER CHEMIE danken wir herzlich für die Förderung der Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.4-Diformyl-naphthalin (nach SOMMELET¹⁾): Die Lösung von 20 g *1.4-Bis-brommethyl-naphthalin*⁸⁾ in Chloroform wird mit einer Chloroform-Lösung von 18 g *Hexamethylen-tetramin* erwärmt. Das sich quantitativ abscheidende Hexamethylen-tetraminiumbromid wird in 600 ccm Wasser unter Zusatz von 56 g konz. Salzsäure 2 Stdn. gekocht. Dann wird heiß filtriert, mit Natriumacetat auf pH 4–5 abgepuffert und kaltgestellt. Der abgeschiedene Rohaldehyd (7.5 g) verharzt zum großen Teil beim Umkristallisieren, die Ausbeute ist daher gering.

Bromierung der Bis-brommethyl-naphthaline¹⁾ (zu Tab. 1): Eine siedende Lösung von 1 Mol *Bis-brommethyl-naphthalin*⁸⁾ in trockenem Tetrachlorkohlenstoff wird alle 10 Min. portionsweise mit frischem trockenem *Bromsuccinimid* (2 Mol) versetzt, das katalytische Mengen Benzoylperoxyd-Azoisobutyronitril enthält. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 20 Min. weitergekocht und dann heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich die Bromverbindung beim Abkühlen – evtl. nach Einengen – aus. Sie wird aus Chloroform oder Chloroform/Petroläther umkristallisiert.

Diformyl-naphthaline durch Verseifung der Bis-dibrommethyl-naphthaline¹⁾: Die in Tab. 1 beschriebenen *Bis-dibrommethyl-naphthaline* werden mit der äquivalenten Menge Natriumacetat in Eisessig 5–7 Stdn. gekocht. Wenn die Flüssigkeit zu stoßen beginnt, setzt man etwas Wasser zu. Nach Beendigung des Kochens gibt man noch einen Schuß Mineralsäure zu und gießt in kaltes Wasser ein. Der ausgefällte *Dialdehyd* wird aus Alkohol, Alkohol/Wasser,

¹⁵⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1236 [1880].

¹⁶⁾ A. I. KIPRIANOV und I. K. USHENKO, J. gen. Chem. (USSR) 14, 865 [1944]; C. A. 40, 1829 [1946]; M. T. BOGERT und A. STULL, J. Amer. chem. Soc. 48, 248 [1926]; P. PETICOLAS und Mitarbb., Bull. Soc. chim. France 1949, 103.

Eisessig, Petroläther oder Ligroin umkristallisiert. Die Rohausbeuten liegen zwischen 90 und 100 % d. Th. Das 1.8-Bis-dibrommethyl-naphthalin konnte der geringen Menge wegen nicht verseift werden.

Tab. 1. Bromierungsprodukte der höchsten Oxydationsstufe aus 1 Mol Bis-brommethyl-naphthalin und 2 Molen Bromsuccinimid

Isomeres	a: Brommethyl-dibrommethyl-naphthalin		Analyse	
	b: Bis-dibrommethyl-naphthalin		a: C ₁₂ H ₉ Br ₃ (392.9)	Ber. C 36.68 H 2.31
	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. (°C)	b: C ₁₂ H ₈ Br ₄ (471.8)	Ber. C 30.55 H 1.71
1.2	a	60	136	7)
1.3	Ausgangsmaterial zurück			
1.4	b	60	178	C 30.74 H 1.77
1.5	b	75	225	C 30.76 H 1.86
1.6	a	42	149	C 36.25 H 2.43
1.7	a	37	147	C 36.44 H 2.39
1.8	b	gering *)	107	C 30.84 H 1.80
2.3	b	75	161	7)
2.6	b	52	164	C 30.81 H 1.83
2.7	b	63	125	C 30.73 H 1.52

*) Als Hauptmenge entsteht Produkt a vom gleichen Schmp. aber anderer Kristallform (Quader im Gegensatz zu Nadeln des Produktes b).

Diformyl-naphthaline nach KRÖHNKE²⁾ (zu Tab. 2): 5 g *Bis-brommethyl-naphthalin*⁸⁾, 3 g Pyridin und 20 ccm Äthanol werden auf dem Wasserbad 15 Min. gekocht. Die Bromverbindung geht in Lösung. Das nach dem Erkalten auskristallisierende Pyridiniumbromid wird aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Fällt das Bromid ölig an, so wird es wieder durch Erwärmen gelöst und mit einer heißen wäßrigen Lösung einer äquivalenten Menge Natriumperchlorat in das gut kristallisierende Pyridiniumperchlorat verwandelt.

Zur Darstellung des Nitrons werden 7 g des Pyridiniumsalzes in wenig Wasser gelöst und mit 5 g reinem *p-Nitroso-dimethylanilin* in 20 ccm Pyridin versetzt. Man läßt bei Zimmertemperatur unter Rühren *n* NaOH bis zur alkalischen Reaktion zutropfen. Ist das Nitron nach 10–12 Stdn. noch nicht auskristallisiert, so wird es mit Wasser ausgefällt.

6 g des rohen Nitrons zersetzt man im Scheidetrichter mit 200–300 ccm verd. Schwefelsäure unter 150 ccm Äther. Es wird 15 Min. kräftig geschüttelt und dann noch 3 mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man neutral, trocknet und dampft den Äther ab. Der zurückgebliebene Dialdehyd wird, wie vorstehend beschrieben, umkristallisiert. Die 2.4-Dinitrophenylhydrazone der Aldehyde wurden aus Dimethylsulfoxyd umkristallisiert.

Triformyl-naphthaline nach KRÖHNKE¹⁾ (zu Tab. 3): Die Lösung von 1.5 g *Tris-brommethyl-naphthalin*⁸⁾ und 1 ccm Pyridin in 9 ccm Methanol wird mit einer heißen Lösung von 1.9 g Natriumperchlorat in 9 ccm Wasser versetzt. Das Perchlorat wird, wie bei der Darstellung der Dialdehyde beschrieben, in das Nitron übergeführt, das rohe Nitron mit überschüssiger verd. Schwefelsäure gespalten, der Dialdehyd durch 8–10maliges Ausäthern isoliert und aus Wasser umkristallisiert.

Bis- und Tris-[benzthiazolyl-(2)]-naphthaline^{3, 1)} (zu Tab. 4 und 5): Der *Di-* oder *Tri*aldehyd wird mit einem 10-proz. Überschuß der berechneten Menge *o-Amino-thiophenol* 3–5 Stdn. erhitzt, wobei die Temperatur bis zum Ende der Reaktion langsam ansteigen soll. Wenn eine Probe der Mischung beim Abkühlen erstarrt oder beim Anreiben mit Methanol oder Äther

Tab. 2. Diformyl-naphthaline nach KRÖHNKE

Isomeres	Pyridiniumsalz		Schmp. °C	Nitron		Diformyl-naphthalin		Bis-dinitrophenylhydrazon	
	a: Bromid	Ausb. % d. Th.		Ausb. % d. Th.	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Analys. C ₁₂ H ₈ O ₂ (184.2)	Schmp. °C (Zers.)	Analys. C ₂₄ H ₁₆ N ₆ O ₈
	b: Perchlorat						Ber. C 78.25 H 4.35		(544.4) Ber. N 20.58
1.3	a	93	245	89	71	124	C 77.92 H 4.31	327	N 20.02
1.4	b	98	160	97	67	131	C 78.23 H 4.72	337	N 19.94
1.5	a	97	>300	89	79	192	C 78.02 H 4.70	333	N 19.85
1.6	b	74	187	86	67	113	C 77.92 H 4.31	>340	N 19.93
1.7	b	87	184	89	73	110	C 78.22 H 4.39	283	N 19.88
2.6	a	93	>300	92	75	176	C 77.95 H 4.65	>340	N 20.15
2.7	a	96	243	92	87	143	C 77.90 H 4.56	313	N 19.95

Tab. 3. Triformyl-naphthaline nach KRÖHNKE

Isomeres	Pyridiniumperchlorat		Schmp. °C	Nitron		Triformyl-naphthalin	
	Ausb. % d. Th.	Ausb. % d. Th.		Ausb. % d. Th.	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Analys. C ₁₃ H ₈ O ₃ (212.2)
							Ber. C 73.57 H 3.80
1.3.5	85	268	N 6.15	86	78	175	C 73.06 H 3.99
1.3.6	99	234	N 6.09	57	83	219	C 73.51 H 3.83
1.3.7	96	231	N 6.07	61	91	189	C 73.00 H 3.88
1.4.6	72	213	N 5.80	80	99	176	C 73.78 H 3.75
1.2.4	92	255	N 5.73	—	—	—	—
2.3.6	88	235	N 5.74	—	—	—	—

krystallin wird, ist die Reaktion beendet. Der Schmelzkuchen wird mit Methanol gut gewaschen und aus einem der folgenden Lösungsmittel (nach zunehmendem Lösungsvermögen geordnet) umkristallisiert: Aceton, Methyl-äthyl-keton, Dioxan, Benzol, Pyridin, Nitrobenzol.

Tab. 4. Bis-[benzthiazolyl-(2)]-naphthaline

Iso- me- res	Reaktionsdauer und Endtemp. der Schmelze Std./°C	Ausb. %d. Th.	Schmp. °C	Analyse		Kristall- form	Umkrist. aus
				$C_{24}H_{14}N_2S_2$ (394.5)	Ber. C 73.07 H 3.58 N 7.10 S 16.25		
1.3	3/145	78	182	N 7.49		feine Nadeln	Dioxan
1.4	5/170	46	206.5	N 7.24		Quader	Me-Ä-keton
1.5	3/160	50	227	N 7.06		Nadeln	Me-Ä-keton
1.6	4/150	39	209	N 7.21		Hexagon. Säulen	Dioxan
1.7	4/150	64	195	N 6.91		Nadeln	Me-Ä-keton
2.3 *)	8/200	46	201	C 72.6 H 3.7 N 7.1 S 15.7		lange Nadeln	Me-Ä-keton
2.6	4/170	44	295	C 73.3 H 3.3 N 7.2 S 15.9		feinkrist. kurze Nadeln	Pyridin
2.7	2/140	38	256	C 72.97 H 3.78 N 7.15		lange glän- zende Nadeln	Me-Ä-keton

*) Daneben entsteht noch eine unbekannte Verbindung vom Schmp. 229.5°.

Tab. 5. Tris-[benzthiazolyl-(2)]-naphthaline

Iso- meres	Reaktionsdauer und Endtemp. der Schmelze Std./°C	Schmp. °C	Analyse			Kristall- form	Umkrist. aus
			$C_{31}H_{17}N_3S_3$ (527.6)	Ber. C 70.56 H 3.25 N 7.96			
1.3.5	3/140	276	N 8.16				Pyridin
1.3.6	4/140	308	N 8.06				Pyridin
1.3.7	4/140	317	N 8.03			Nädelchen	Pyridin
1.4.6	6/180	264	C 70.27 H 3.70 N 7.84				Pyridin u. Nitrobenzol