

WALTER RIED und MANFRED SCHÖN¹⁾

2.3-Diacetyl-naphthalin

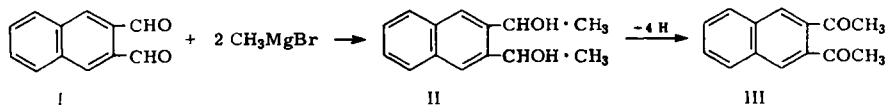
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 9. Juli 1963)

Aus Naphthalin-dialdehyd-(2.3) entsteht mit Methylmagnesiumbromid 2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin, das durch Oxydation mit KMnO_4 in 2.3-Diacetyl-naphthalin übergeführt wird. Die Konstitution wird durch das IR-Spektrum und die für aromatische *o*-Dicarbonylverbindungen typischen Farbreaktionen mit Aminosäuren und primären Aminen gestützt.

Nachdem bereits mehrere präparativ brauchbare Verfahren zur Herstellung des *o*-Diacetylbenzols bekannt sind²⁻⁷⁾, lag der Gedanke nahe, die am Benzolkern studierte Synthese auf das Naphthalinsystem zu übertragen und so das 2.3-Diacetyl-naphthalin herzustellen. Auf anderem Wege hat G. LOCK^{8,9)} bereits das 1.4- bzw. 1.5-Diacetyl-naphthalin dargestellt.

Das Darstellungsverfahren für *o*-Diacetylbenzol von GOLDSCHMIDT und ZOEBELEIN⁷⁾ bildete die Grundlage dieser Synthese. Naphthalin-dialdehyd-(2.3)^{10,*)} wurde mit Methylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran zu 2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin umgesetzt, dessen Konstitution sowohl durch den Dibenzoesäure-ester und das Bisphenylurethan, als auch durch das IR-Spektrum^{*)} bewiesen wurde. Die anschließende Oxydation des 2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalins zum 2.3-Diacetyl-naphthalin verlief entsprechend der Reinheit des Ausgangsstoffes mit 30- bis 54-proz. Ausbeute.

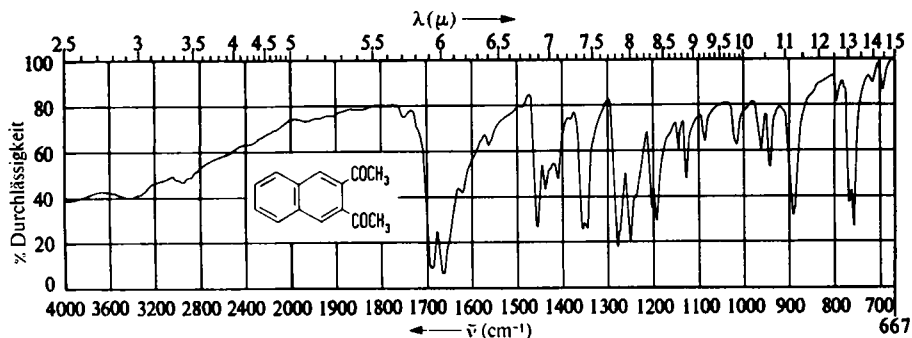


*) Die IR-Spektren von Naphthalin-dialdehyd-(2.3) (I) und 2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin (II) sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2, referiert werden.

- 1) Diplomarb. M. SCHÖN, Univ. Frankfurt a. M. 1963.
- 2) W. WINKLER, Chem. Ber. **81**, 256 [1948].
- 3) F. WEYGAND, H. WEBER, E. MAEKAWA und G. EBERHARDT, Chem. Ber. **89**, 1994 [1956].
- 4) E. D. BERGMANN und CH. RESUICK, J. org. Chemistry **17**, 1291 [1952]; A. ZANGER, Diplomarb. Techn. Hochschule München 1956; R. RIEMSCHEIDER und H. G. KASSAHN, Chem. Ber. **92**, 1705 [1959]; K. G. BAUR, Diplomarb. 1961 und Dissertat. Univ. Freiburg/Br. 1963.
- 5) F. WEYGAND, Angew. Chem. **66**, 680 [1954].
- 6) R. RIEMSCHEIDER und S. FOERSTER, Mh. Chem. **93/3**, 616 [1962].
- 7) ST. GOLDSCHMIDT und A. ZOEBELEIN, Chem. Ber. **94**, 169 [1961].
- 8) Mh. Chem. **81**, 850 [1950].
- 9) Mh. Chem. **83**, 865 [1952].
- 10) Teil der Diplomarb. H. BODEM, Univ. Frankfurt a. M. 1954.

Dabei wurde die Ausbeute des nur sehr schwer kristallisierenden 2.3-Diacetyl-naphthalins dadurch erhöht, daß das Rohprodukt der Oxydation nicht durch eine Hochvakuumdestillation, sondern chromatographisch über Al_2O_3 (Brockmann) gereinigt wurde.

Die Konstitution des 2.3-Diacetyl-naphthalins wurde durch das IR-Spektrum und die für aromatische *o*-Dicarbonylverbindungen typischen Farbreaktionen mit Aminosäuren und primären Aminen bewiesen.



IR-Spektrum von III (fest, 1,5 mg in 250 mg KBr), Perkin-Elmer, Mod. 21

Der Versuch, Derivate des 2.3-Diacetyl-naphthalins herzustellen (Dioxim, Bis-2.4-dinitrophenylhydrazon), scheiterte bisher ebenso wie die Kondensationsversuche mit *o*-Phenylendiamin, Hydrazin, Acetondicarbonsäureester und Cyclohexandion-(1.4) zu Sieben- bzw. Achtringen. Daß im Gegensatz zum *o*-Diacetylbenzol keine Derivate erhalten wurden, kann mit der größeren Reaktivität der Carbonylgruppen erklärt werden. Das Naphthalinsystem wirkt auf die Elektronen der Carbonylverbindung schwächer anziehend als der Benzolkern im *o*-Diacetylbenzol; das begünstigt im alkalischen bzw. sauren Medium eine intramolekulare oder auch zu Polymeren führende Aldolkondensation des 2.3-Diacetyl-naphthalins mit sich selbst, wofür auch die Hydroxybanden der aufgenommenen IR-Spektren sprechen. Das Mißlingen der Kondensationsversuche wird so verständlich.

Dem *o*-Diacetylbenzol sehr ähnlich sind die Farbreaktionen des 2.3-Diacetyl-naphthalins mit Aminosäuren und primären Aminen; gegenüber den Färbungen bei der Ninhydrinreaktion haben die Farbstoffe der aromatischen *o*-Dicarbonylverbindungen den Nachteil, daß ihre Intensität vom Glykokoll über α -Alanin stark abfällt.

Im Vergleich zum *o*-Diacetylbenzol erkennt man eine Verschiebung des Farbtons von Rotviolett nach Blau bis Blaugrün beim 2.3-Diacetyl-naphthalin. Die Intensität ist bei gleichen Konzentrationen etwa gleich stark, beim 2.3-Diacetyl-naphthalin erfolgt die Farbstoffbildung etwas langsamer.

In der folgenden Tabelle wurden zu jeweils gleichen molaren Mengen von Aminosäure, in wäßrig-äthanolischer Lösung, einige Tropfen einer etwa 1-proz. Lösung von *o*-Diacetylbenzol bzw. 2.3-Diacetyl-naphthalin zugegeben; nach etwa 10 Min. wurde mit verd. Essigsäure schwach sauer gestellt.

Die Aminosäuren wurden etwa nach abnehmender Intensität der jeweilig auftretenden Färbungen geordnet, wobei die Intensitätsänderungen bei beiden *o*-Dicarbonylverbindungen ungefähr gleich groß waren. Glykokoll ergab die tiefste Färbung.

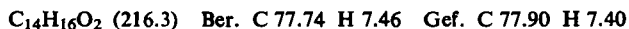
Farbreaktionen mit Aminosäuren

Aminosäure	Farbton mit <i>o</i> -Diacetylbenzol	Farbton mit 2.3-Diacetyl-naphthalin
1. Glykokoll	dunkelviolet	dunkelblau
2. α -Alanin	violet	blau
3. Phenylglycin	violet	blaugrün
4. Lysin·HCl	rotviolet	blaugrün
5. Cystin	rot	blaugrün
6. Histidin	bläulich	blaugrün
7. L-Serin	rotviolet	blaugrün
8. Tryptophan	gelbgrün	gelb
9. Glutaminsäure	rot	gelbgrün
10. Glutaminsäure-methylester	rot	gelbgrün
11. β -Alanin	rot	gelbgrün
12. Asparaginsäure	rötlich	gelbgrün
13. L-Threonin	rot	blaugrün
14. Prolin	rot	gelbgrün
15. Leucin	rot	gelbgrün
16. Valin	rötlich	gelbgrün
17. Cystein·HCl	gelblich	gelblich

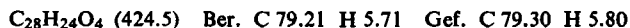
Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der FARBERWERKE HOECHST AG bestens für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin (II): Zu einer gut gerührten Grignard-Lösung, aus 17.0 g Mg in Tetrahydrofuran mit 66.5 g Methylbromid bereitet⁷⁾, wird bei 60° im Verlaufe 1 Stde. die Lösung von 25.0 g Naphthalin-dialdehyd-(2.3) in 140 ccm absol. Tetrahydrofuran zugetropft, dann noch 2 Stdn. unter Rückfluß weitergekocht und über Nacht stehengelassen. Die dekantierte Lösung dampft man fast zur Trockene ein und hydrolysiert vorsichtig bei 0° mit 40 g NH₄Cl in 200 ccm Wasser, ebenso den Kristallkuchen mit einer Lösung von 14 g NH₄Cl in 100 ccm Wasser. Die vereinigten wäßr. Lösungen stellt man mit verd. Essigsäure auf pH 7 ein und extrahiert dann 12 Stdn. lang im Perforator mit Äther; die äther. Lösung wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. zur Trockene gebracht, der Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen; beim Stehenlassen im Tiefkühlschrank tritt nach einigen Tagen allmählich Kristallisation ein. Aus verd. Äthanol erhält man 23.8 g (81% d. Th.) II vom Schmp. 130°.



Dibenzoat des 2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalins: 0.5 g II werden in 5 ccm absol. Pyridin gelöst und mit 1.4 ccm Benzoylchlorid umgesetzt. Nach etwa 20 Min. trägt man das Gemisch in kaltes Wasser ein; aus verd. Äthanol farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 154°.



Bisphenylurethan des 2.3-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalins: 0.5 g *II* werden mit 0.7 g *Phenylisocyanat* 2 Stdn. bei 100° gehalten. Das Rohprodukt kristallisiert aus Äthanol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 212°.

$C_{28}H_{26}N_2O_4$ (454.6) Ber. C 73.98 H 5.78 N 6.16 Gef. C 74.00 H 5.90 N 6.20

2.3-Diacetyl-naphthalin (III): 3.1 g reines, kristallines *II* werden unter Rühren in einer Lösung von 8.6 g $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ in 70 ccm Wasser bei 75–80° im Verlaufe von 4 Stdn. mit 3.5 g festem $KMnO_4$ oxydiert, wobei letzteres portionsweise zugegeben wird. Man rührt bei derselben Temperatur noch 2 Stdn. weiter, filtriert tags darauf vom Mangandioxyd ab und extrahiert dieses im Soxhlet 12 Stdn. lang mit Äther; dasselbe geschieht mit der wäßrigen Phase im Perforator. Die vereinigten äther. Auszüge werden nach dem Trocknen über Calciumchlorid i. Vak. eingedampft, ihr Rückstand wird in Benzol aufgenommen und über Al_2O_3 (Brockmann) chromatographisch gereinigt. Das Benzol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Das *2.3-Diacetyl-naphthalin* fällt man aus der äther. Lösung in der Wärme mit Petroläther aus. Die Ausbeute an reinem farblosem *III* beträgt 1.6 g (54% d. Th.), Schmp. 117–118°.

$C_{14}H_{12}O_2$ (212.2) Ber. C 79.22 H 5.71 Gef. C 79.21 H 5.41
