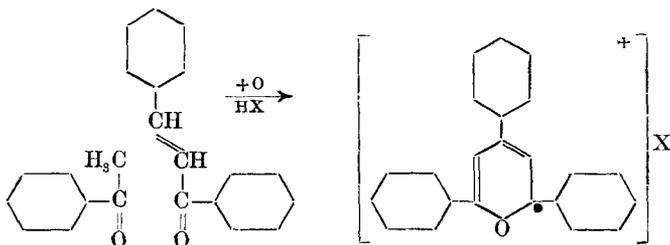


Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

2,4-Diaryl-naphthopyreniumsalze[Pyreniumsalze, XXVII¹⁾]Von **W. Dilthey, W. Höschen** und **O. Dornheim**

(Eingegangen am 11. März 1937)

Analog der vor Jahren²⁾ aufgefundenen Synthese von aryl-
lierten Pyreniumsalzen durch Zusammenlegung von Chalkonen
mit Acetophenonen



wurde seinerzeit auch versucht, nach dem Vorbild von C. Bülow
und Mitarbeitern³⁾ die Ketonkomponente durch Resorcin oder
 β -Naphthol zu ersetzen, jedoch waren die Ergebnisse nicht sehr
ermutigend. (Vgl. Formel I—III.)

Die vor einigen Jahren bekannt gewordenen Versuche von
R. Robinson und J. Walker⁴⁾, die durch Zusatz von Chlor-
anil als Oxydationsmittel bei der Kondensation von Resorcin
usw. die gewünschten Salze erhielten, gaben Anregung, die
Kondensation mit β -Naphthol erneut zu versuchen, um die

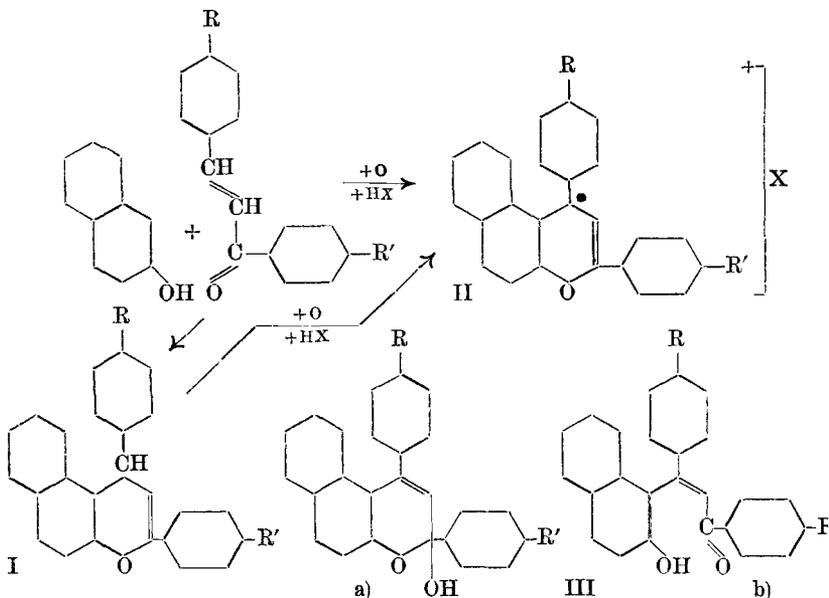
¹⁾ XXVI. Mitteilung: Ztschr. physiol. Chem. **245**, 171 (1937).

²⁾ Vgl. z. B. die VIII. Mitteilung: dies. Journ. [2] **101**, 177 (1920).

³⁾ Ber. **34**, 3916 (1901) u. a.

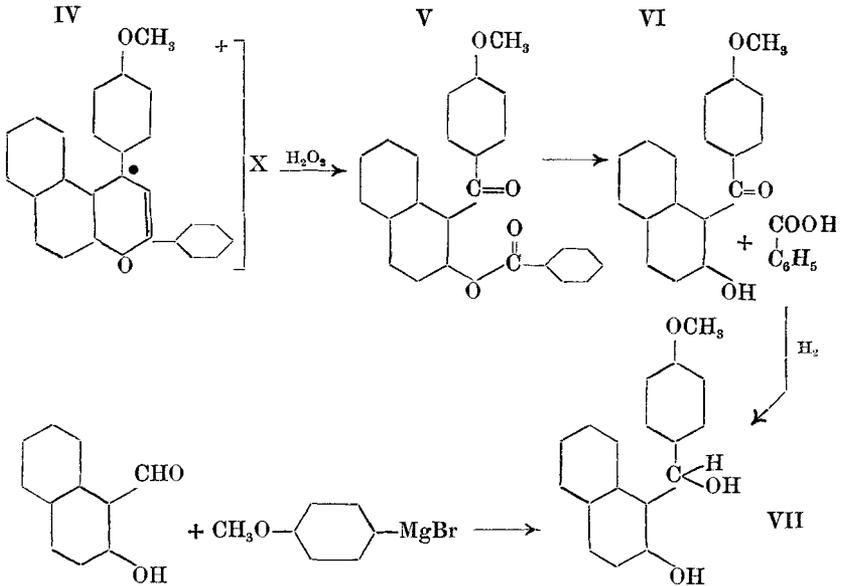
⁴⁾ Journ. chem. Soc., London **1934**, 1435; **1935**, 941.

zu erhaltenen Stoffe auf ihre Oxydierbarkeit zu Dehydreniumfarbstoffen zu prüfen.



Wenn auch die Ausbeuten an Naphthopyreniumsalszen bei oxydativer Kondensation recht schwankend waren, so gelang es doch, in einigen Fällen zu zeigen, daß man besser fährt, wenn man ohne Oxydationsmittel kondensiert und zunächst die zugehörige Leukobase erstrebt. Hierzu genügt Kochen der Komponenten in Eisessig. Besonders gut waren die Ausbeuten bei Verwendung von Methoxychalkonen, deren Naphthopyreniumsalsze im experimentellen Teil beschrieben sind. Sie wurden nur beeinträchtigt durch Auftreten eines Nebenproduktes in geringer Menge, dessen Natur nicht aufgeklärt wurde. Die Überführung der Pyrane in die Salsze und aus diesen die Herstellung der Pyranole bereitete keine Schwierigkeit. Letztere sind gelb, haben daher vielleicht die offene Formel III b).

Da im Falle der Verwendung von Anisalacetophenon es nicht sicher war, daß sich im Salz (IV) der Anisylrest in 4-Stellung des Pyreniumringes befand (er konnte auch in 2-Stellung haften), wurde der oxydative Abbau mit Perhydrol vorgenommen.



Das hierbei als erstes erhaltene Oxydationsprodukt (V) spaltete bei der Verseifung nicht Anissäure, sondern Benzoesäure ab. Das 1-Anisoyl-2-naphthol (VI) wurde zu dem Hydrol (VII) reduziert und dieses aus 2-Naphthol-1-aldehyd synthetisiert. Somit ist die Formulierung des Salzes und seiner Abkömmlinge sicher gestellt.

Versuchsergebnisse

2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-5,6-(1,2-naphtho)-pyran (Formel I, $\text{R}=\text{OCH}_3$, $\text{R}'=\text{H}$, das typische H-Atom des Pyrans kann auch in 2-Stellung haften)

30 g Anisalacetophenon und 18,3 g β -Naphthol wurden in 500 ccm etwa 15%iger alkoholischer Salzsäure gekocht. Nach etwa 1 Stunde begann die Abscheidung eines farblosen Kondensationsproduktes, nach 3 Stunden war die Reaktion zu Ende. Die farblose Ausscheidung wurde mit Eisessig ausgekocht, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der Rückstand schmolz nach Umlösen aus sehr viel Eisessig oder Benzol-Petroläther bei 307—308°. Ausbeute 4 g. In konz. H_2SO_4 war er in der Kälte erst nach längerem Stehen mit blau-violetter Farbe,

beim Erwärmen violettstichig rot, erst beim Erhitzen gelb mit grüner Fluorescenz löslich.

Der in Eisessig lösliche Stoff ist immer etwas gelblich. Er kann aber, vor Licht und Luft geschützt, aus Benzol in ganz farblosen bei 205—206° u. Zers. schmelzenden Krystallen erhalten werden; Ausbeute 14 g. Er ist leicht oxydabel, so daß seine Eisessiglösung beim Erwärmen leicht gelb wird, und er sich in konz. Schwefelsäure orange löst. Hierbei scheint Sulfurierung einzutreten. In Alkalien ist der Körper unlöslich.

105,94, 5,192 mg Subst.: 332,79, 16,36 mg CO₂, 54,54, 2,60 mg H₂O.
C₂₆H₂₀O₂ Ber. C 85,68 H 5,54 Gef. C 85,67, 85,9 H 5,76, 5,6

Chlorid. Erwärmt man das zuvor beschriebene Naphthopyran (205°) in Eisessig mit etwas weniger als der berechneten Menge Braunstein im HCl-Strom, so färbt sich die Lösung alsbald rot und läßt schöne rote Krystalle fallen, die ein saures Chlorid vorstellen.

0,1284 g Subst.: 87,8 mg AgCl.

C₂₆H₁₉O₂Cl, HCl Ber. Cl 16,3 Gef. Cl 16,9

2-Phenyl-4-(4-methoxyphenyl)-(1,2-naphtho)-pyranol
(Formel IIIa oder b. Das Hydroxyl in IIIa könnte auch in 4-Stellung haften)

Die Verwandlung des Hydrochlorids in das Pyranol erfolgte in Aceton-Methanol-Aufschlammung unter Zusatz von etwas wäßriger Kaliumacetatlösung, wobei eine gelbe Lösung entstand, die mit viel Wasser ein gelbes, bald erstarrendes Öl fallen ließ. Aus Alkohol derbe, gelbe Krystalle. Schmp. 197 bis 198° u. Zers. (orange Schmelze). Unlöslich in wäßrigem Alkali, zeigt in konz. H₂SO₄ zunächst orange Farbe, die aber in kurzer Zeit nach Gelb sich aufhellt und grüne Fluorescenz annimmt. (Nachträglicher Ringschluß?)

4,950, 48,57 mg Subst.: 14,845, 145,9 mg CO₂, 2,380, 22,10 mg H₂O.
C₂₆H₂₀O₃ Ber. C 82,07 H 5,3 Gef. C 81,79, 81,94 H 5,38, 5,1

Aus diesem Carbinol lassen sich die Salze leicht gewinnen, beschrieben sei das Perchlorat, das aus Eisessig mit 70%-iger Überchlorsäure und etwas Äther in schönen, glänzenden orangefarbenen lichtbeständigen Blättchen erhalten wird. Schmelzpunkt gegen 250° u. Zers.

27,0 mg Subst.: 68,0 mg CO₂, 10,9 mg H₂O. — 0,261 g Subst.:
0,0794 g AgCl.

C ₂₆ H ₁₉ O ₆ Cl	Ber. C 67,4	H 4,14	Cl 7,7
	Gef. „ 67,68	„ 4,45	„ 7,5

Dasselbe Perchlorat erhält man bei der Kondensation von Anisalacetophenon mit β -Naphthol unter Zusatz eines Oxydationsmittels (z. B. Chloranil nach Robinson) und Zugabe von HClO₄ zu der tief braungelben Lösung, Schmp. 252—253° u. Zers.

0,2320 g Subst.: 0,0731 g AgCl.

C ₂₆ H ₁₉ O ₆ Cl	Ber. Cl 7,7	Gef. Cl 7,8
---	-------------	-------------

Das Pikrat bildet gelbrote Nadeln, die bei 210—212° schmelzen. (R. u. W. geben 204° an.)

C ₃₂ H ₂₁ O ₉ N ₃	Ber. N 7,1	Gef. N 7,1
---	------------	------------

Oxydativer Abbau des Perchlorats mit Perhydrol

1-(4-Anisoyl)-2-naphthol-benzoesäureester (Formel V)

1 g 2-Phenyl-4-(4-anisyl)-5,6-(1,2-naphtho)-pyreniumperchlorat wird in Eisessig-Aufschlammung (5 ccm) mit 3 ccm Perhydrol (etwa 30%) versetzt. Unter leichter Wärmetönung trat alsbald Lösung ein. Erst nach längerer Zeit schieden sich Krystalle ab, die nach Umlösen aus Methanol-Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 178° ergaben. Ausbeute nur 0,08 g. Der Körper löst sich in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe, in Ammoniak ist er unlöslich und scheidet aus Kaliumjodid kein Jod ab.

4,612 mg Subst.: 13,255 mg CO₂, 2,07 mg H₂O (Dr. Schoeller, Berlin).

C ₂₅ H ₁₈ O ₄	Ber. C 78,50	H 4,75	Gef. C 78,38	H 5,02
--	--------------	--------	--------------	--------

Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge ließ sich Benzoesäure abspalten. Das übrigbleibende vermeintliche 1-Anisoyl-2-Naphthol wurde zunächst durch Synthese aus β -Naphthol und Anissäurechlorid in Schwefelkohlenstoff mittels Aluminiumchlorids zu bereiten gesucht. Dies gelang aber nicht, da die Aufarbeitung des Reaktionsgutes nur den Anissäureester des β -Naphthols ergab, der aus Methanol in farblosen Prismen vom Schmp. 113—114° erhalten wurde.

C ₁₈ H ₁₄ O ₃	Ber. C 77,7	H 5,0	Gef. C 77,5	H 5,1
--	-------------	-------	-------------	-------

Deshalb wurde das durch Oxydation erhaltene vermeintliche Anisoylnaphthol zum sekundären Alkohol — [2-Naphthol-1-(4-anisyl)-carbinol-VII] — (Schmp. 107—108°) reduziert und dieser auf folgende Weise synthetisiert. Eine ätherische Lösung von 13 g p-Bromanisol und 1,7 g Mg versetzt man mit 2 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd. Am nächsten Tag arbeitet man auf, man erhält zunächst ein gelbes Öl, das aber bald erstarrt. Ausbeute 2,9 g. Der Körper wird aus Ligroin in farblosen Krystallen erhalten, die mit konz. Schwefelsäure veilchenblaue Farbe geben und bei 88—89° schmelzen.

27,14 mg Subst.: 76,58 mg CO₂, 14,6 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₃ (M=280) Ber. C 77,1 H 5,8 Gef. C 76,95 H 6,0

Die Mischschmelzprobe dieses synthetisch bereiteten p-Anisyl-(2-Oxynaphthyl)-1-Carbinols mit dem durch oxydativen Abbau des 2-Phenyl-4-Anisyl-naphtho-pyreniumperchlorats gewonnenen Körper ergab keine Depression.

2,4-Di-(4-methoxyphenyl)-5,6-(1,2-naphtho)-pyran
(Formel I, R und R' = OCH₃)

16 g 4,4'-Dimethoxychalkon und 8,6 g β-Naphthol werden in 300 ccm 15%-iger alkoholischer Salzsäure 6 Stunden gekocht. Die schon während des Erhitzens ausgeschiedene farblose Krystallmasse (14,5 g) wurde mit 150 ccm Eisessig ausgekocht und die nach Abkühlen auf etwa 40° ausgefallenen Nadeln für sich isoliert (5,1 g). Nach einmaligem Umlösen aus Benzol farblose feine Nadeln. Schmp. 193—194°. Ausbeute 8 g ganz reines Produkt.

46,86, 31,83 mg Subst.: 140,56, 95,66 mg CO₂, 23,84, 16,67 mg H₂O.
C₂₇H₂₂O₃ Ber. C 82,19 H 5,6 Gef. C 81,81, 81,97 H 5,7, 5,8

Auch dieser Stoff ist leicht oxydabel. Seine Lösung in Eisessig, die zunächst farblos ist, wird beim Erwärmen am Licht gelb. Seine Lösung in konz. H₂SO₄ wird bald orange und nimmt schwach grüne Fluorescenz an.

2,4-Di-(4-Anisyl)-1,2-naphthopyranol (Formel IIIa oder b)

In eine Suspension von 1 g Pyranol (Schmp. 194°), 0,25 g Braunstein in 50 ccm Eisessig leitet man unter Erwärmen Chlorwasserstoff ein. Aus der alsbald rot werdenden Lösung fallen

nach einiger Zeit rote Nadeln des salzsauren Salzes aus. Da diese keinen Schmelzpunkt haben, werden sie auf das Carbinol weiter verarbeitet, indem sie in Aceton-Methanol langsam mit Wasser versetzt werden. Nach Umlösen der Niederschläge aus Benzol-Petroläther erhält man gelbe Stäbchen, die sich gegen 180° zersetzen und orangerote Helochromie zeigen.

29,5 g Subst.: 85,15 mg CO_2 , 14,81 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_4$ Ber. C 78,98 H 5,41 Gef. C 78,72 H 5,62

Die gelbe Farbe des Körpers weist vielleicht auf eine andere Stellung des Hydroxyls hin als angenommen, oder auf die offene Formel IIIb.

Perchlorat. Aus dem Pyranol in Eisessig mit Überchlorsäure und Äther orangerote Blättchen. Schmp. $266-269^{\circ}$.

38,47 mg Subst.: 92,5 mg CO_2 , 14,86 mg H_2O . — 123,4 mg Subst.: 36,8 mg AgCl ¹⁾.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{Cl}$ Ber. C 65,8 H 4,3 Cl 7,2
Gef. „ 65,6 „ 4,3 „ 7,3

Das Salz erleidet im Sonnenlicht keine Veränderung.

Pikrat. Rote Nadeln. Schmp. $208-211^{\circ}$. Die Mischprobe mit dem Monomethoxypikrat schmilzt 15° tiefer.

$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_8$ Ber. N 6,7 Gef. N 6,7

Beim Auskochen des Rohproduktes der Kondensation mit Eisessig hinterbleibt auch hier ein weißer Rückstand, der sich aus Benzol in farblosen bei $251-252^{\circ}$ schmelzenden Krystallen erhalten läßt. Er zeigt mit konz. Schwefelsäure erst nach einiger Zeit veilrote Farbe. Es scheinen zwei Methoxygruppen vorzuliegen (Zeisel), doch ist seine Struktur nicht ermittelt.

¹⁾ Die Analyse verdanken wir Herrn cand. chem. B. Middelhoff.