

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Beitrag zur Konstitution des Benzoylnaphthols

[Pyrenium, XXVIII<sup>1)</sup>]

Von W. Dilthey und O. Dornheim

(Eingegangen am 24. Mai 1937)

Die Konstitution des bei der Benzoylierung von 2-Naphthol entstehenden Benzoylnaphthols ist insofern längere Zeit unsicher gewesen, als es nicht gelingen wollte, einen direkten Beweis für die Haftstelle des Benzoylrestes in der 1-Stellung des 2-Naphthols zu erbringen. Dies gelang erst H. E. Fierz-David und E. Jaccard<sup>2)</sup>, indem sie das Benzoylnaphthol der Aluminiumchloridschmelze unterwarfen und dabei 4-Oxybenzanthron erhielten.

Ein einfacher Konstitutionsbeweis ließ sich in folgender Weise erbringen. Wie kürzlich mitgeteilt wurde, gelang es W. Dilthey, W. Höschen und O. Dornheim<sup>3)</sup> ein Anisoyl- $\beta$ -naphthol als 1,2-Verbindung dadurch festzulegen, daß sie das Keton zum sekundären Alkohol reduzierten und diesen aus 2-Naphthol-1-aldehyd nach Grignard aufbauten.

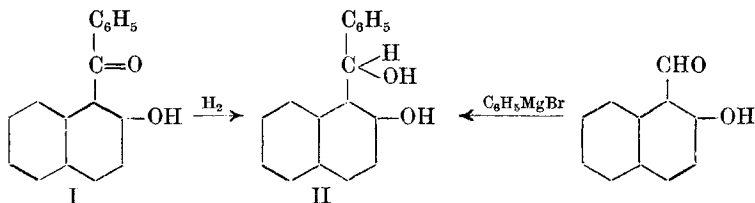
In derselben Weise wurde schon vor mehr als Jahresfrist Benzoyl- $\beta$ -naphthol (I) zum Hydrol (II) reduziert und dieses dann mit Phenylmagnesiumbromid aus 2-Naphthol-1-aldehyd synthetisiert.

Das Phenyl-1-(2-oxynaphthyl)-carbinol liefert mit konz. Schwefelsäure eine blautichig rote Salzfärbung, ist aber im all-

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteilung: Dies. Journ. [2] 148, 210 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 11, 1042 (1928); vgl. auch W. Dilthey, Ferd. Quint u. F. Dahm, dies. Journ. [2] 141, 65 (1934) und die dort angegebenen Schriften.

<sup>3)</sup> XXVII. Mitteilung a. a. O. In dieser Veröffentlichung sind zwei Druckfehler zu verbessern, vgl. S. 288. Ausgeführt wurde die Reduktion von O. Dornheim.



gemeinen nicht sehr beständig gegenüber Säuren, da es leicht in Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol zerfällt. Hieraus erklären sich wohl auch die Mißerfolge bei den Reduktionsversuchen des Ketons in saurer Lösung, während die Reduktion in alkalischer Lösung recht glatt gelingt.

Das Hydrol (II) kann mit einer zweiten Molekel  $\beta$ -Naphthol zum bekannten *ms*-Phenyl-dibenzoxanthan, Schmp. 190°, zusammengefügt werden. Hierdurch wird bewiesen, daß in diesem Dibenzoxanthan der eine Naphthalinkern in gewinkelter Form vorliegt, und es wird nun wohl nicht weiter schwierig sein, diesen Beweis auch für den anderen Naphthalinkern zu führen. Über diese Kondensationen soll später ausführlicher berichtet werden.

### Versuchsergebnisse

#### Phenyl-1-(2-oxy-naphthyl)-carbinol (Formel II)

1. Durch Reduktion von 1-Benzoyl-2-naphthol. Die Reduktion gelingt nicht in saurem, wohl aber in alkalischem Medium.

1 g Keton wird in Natronlauge gelöst und in einer Stöpsel- flasche mit 45 g Natriumamalgam (7 g Natrium in 300 g Quecksilber) dauernd geschüttelt. Nach einiger Zeit hellt die anfangs orangefarbene Farbe der Lösung nach Weingelb auf. Das Ende der Reaktion erkennt man an einer schwach auftretenden blauen Fluoreszenz. Reaktionsdauer: 12—24 Stunden, je nach Qualität des Amalgams. Dann verdünnt man mit 500 ccm Wasser und fällt ganz vorsichtig mit Essigsäure. Durch Schütteln ballt sich der Niederschlag zu einem grauen, zähen Klumpen zusammen, der an der Luft erstarrt. Zur Reinigung wird mehrmals aus Ligroin (110°) umgelöst.

Farblose, lange Nadeln vom Schmp. 118—119°.

Außer in Benzin leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, in heißem Eisessig mit gelber Farbe. Halochromie in konz. Schwefelsäure: bläulich rot; in Alkohol oder Eisessig mit  $\text{HClO}_4$  rotstichig blau, die Farbe schlägt bald, besonders in Eisessig nach Orange mit grüner Fluoreszenz um.

128,2 mg Subst.: 382,6 mg  $\text{CO}_2$ , 68,0 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>1)</sup>

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (Mol.-Gew. 250,1) Ber. C 81,57 5,64 Gef. 81,40 H 5,93

Die Reduktion des Ketons gelingt auch mit dem billigeren und bequemeren Aluminiumamalgam.

2. Nach Grignard aus 2-Oxy-1-naphthaldehyd. Die Grignard-Lösung aus 10,9 g Brombenzol und 1,7 g Magnesium (6-facher Überschuß) läßt man auf 2 g 2-Oxy-1-naphthaldehyd einwirken. Nach 24-stündigem Stehen zersetzt man mit Eis, säuert mit verd. Schwefelsäure an, äthert aus, trocknet die Ätherlösung mit Calciumchlorid, verdampft den Äther und löst den Rückstand aus Ligroin um. Die Substanz (Schmp. 118 bis 119°) ist identisch mit dem Reduktionsprodukt aus 1-Benzoyl-2-naphthol. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Beim Kochen in Eisessig, der etwas Mineralsäure enthält, zersetzt sich die Substanz rasch in Benzaldehyd (Geruch) und 2-Naphthol; bei weiterem Kochen bildet sich dann m-Phenyl-dibenzo-xanthan (Schmp. 190°). Eine Dehydrierung des sekundären Alkohols zurück zum Keton mit Bleitetraacetat und auch anderen Oxydationsmitteln ließ sich nicht durchführen: entweder wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, oder es trat Zersetzung ein.

<sup>1)</sup> Analyse von cand. chem. K. Hess.