

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Umesterungen in der Reihe der hydroxylierten Phenyl- β -naphthylamine¹⁾

Von **Walther Dilthey** und **Heinrich Passing**

(Eingegangen am 8. März 1939)

Benzoyliert man 1-Anilino-2-naphthol (I) nach Schotten-Baumann in Aceton-Pottasche, so erhält man 2 isomere Körper, die trennbar sind, da der eine in wäßrigem Alkali löslich ist.

Die alkalilösliche Verbindung — offensichtlich ein Phenol —, fällt auf Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen unverändert wieder aus. Sie erleidet beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali keine Veränderung, sie bildet kein HCl-Addukt. Ihr Verhalten und die Analysen sprechen für das N-Benzoyl-1-anilino-2-naphthol (II) (Schmp. 202—203°).

Die beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann in Aceton-Pottasche erhaltene alkaliunlösliche Verbindung wird in besserer Ausbeute erhalten, beim Schütteln der Lösung des Alkali-naphtholats mit Benzoylchlorid. Die Verbindung bildet ein HCl-Addukt. Ihrem Entstehen, dem Verhalten sowie den Analysen nach muß sie das O-Benzoyl-1-anilino-2-naphthol (III) darstellen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 161—162°. Kurz oberhalb dieser Temperatur erstarrt die Schmelze. Bei 202—203°, dem Schmelzpunkt des N-Benzoats, tritt erneut Verflüssigung ein. Die Untersuchung ergibt, daß das O-Benzoat sich in das

¹⁾ D. 5.

isomere N-Benzoat umgelagert hat. Erwärmt man das O-Benzoat mit alkoholischem Alkali, tritt bald Lösung ein. Es hat aber keine Verseifung zum 1-Anilino-2-naphthol stattgehabt, sondern Umesterung zum N-Benzoat! Die Umesterung erfolgt manchmal auch scheinbar ohne äußeren Anlaß bei der festen Substanz mit der Zeit. Bei einem Präparat war der Schmelzpunkt nach etwa 1 Jahr auf 200° gestiegen.

Erhitzt man die Pyridinlösung von 1-Anilino-2-naphthol mit überschüssigem Benzoylchlorid, gelangt man zu einer Verbindung, die kein HCl-Addukt bildet und in wäßrigem Alkali unlöslich ist. Es ist das O,N-Dibenzoat (IV) des 1-Anilino-2-naphthols (Schmp. 166—167°). Beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali tritt bald Lösung ein. Auf Zusatz von Wasser fällt nichts aus, erst beim Ansäuern. Die ausgefällte Verbindung ist mit dem N-Benzoat identisch. Beim Verseifen spaltet sich also nur die Benzoylgruppe am Sauerstoff ab.

Versuche, die =CO-Gruppe des N-Benzoats mit Natriumamalgam zum sekundären Alkohol zu reduzieren, führten unter Beseitigung des Benzoylrestes zum 1-Anilino-2-naphthol (I) zurück.

Es erwies sich als unmöglich, das N-Benzoat des 1-Anilino-2-naphthols (II) in das O-Benzoat (III) direkt zurückzuverwandeln.

Bislang wurde kein Beispiel für Umesterungen vom Stickstoff zum Sauerstoff beobachtet, außer bei rein aliphatischen Reihen. So zeigen M. Bergmann, E. Brand und F. Dreyer¹⁾, daß sich im O,N-Dibenzoat des γ -Amino-propylenglykols durch Einwirkung von PCl_5 und wäßriger HCl das Aminobenzoyl zum benachbarten Sauerstoff verschieben läßt.

In der aromatischen Reihe sind schon frühzeitig Beispiele für Umesterungen vom Sauerstoff zum Stickstoff beobachtet worden. So beschreibt W. Böttcher²⁾, daß bei der Reduktion von O-Benzoyl-1-nitro-2-naphthol mit Zink und Eisessig ein alkalilösliches Produkt entsteht, was als N-Benzoyl-1-amino-2-naphthol zu betrachten ist. K. Auwers³⁾ stellte fest, daß

1) Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 936 (1921).

2) Ber. dtsch. chem. Ges. 16, 1935 (1883).

3) Liebigs Ann. Chem. 332, 159 (1904).

die O-Ester von o-Aminophenolen im allgemeinen nicht existenzfähig sind, sondern sich sofort nach ihrer Entstehung durch Wanderung des Säurerestes vom Sauerstoff zum Stickstoff umlagern. Er konnte ferner zeigen, daß bei Acylierung von o-Aminophenolen der erste Substituent stets an den Stickstoff geht. J. H. Ransom¹⁾ konnte bei der Reduktion von o-Nitrophenylcarbonat die freie Aminoverbindung fassen. Das salzsaure Salz ist trocken beständig. In wäßrigen Lösungen findet die Umlagerung in der Kälte langsam, beim Erhitzen augenblicklich statt. Die freie Base verwandelt sich beim Stehen über Nacht im Exsiccator in Oxyphenylurethan. Es gelang dem Autor also zu zeigen, daß ein O-Ester eines Aminophenols zwar existenzfähig, aber schwer isolierbar ist, da leicht Umwandlung zum N-Ester erfolgt.

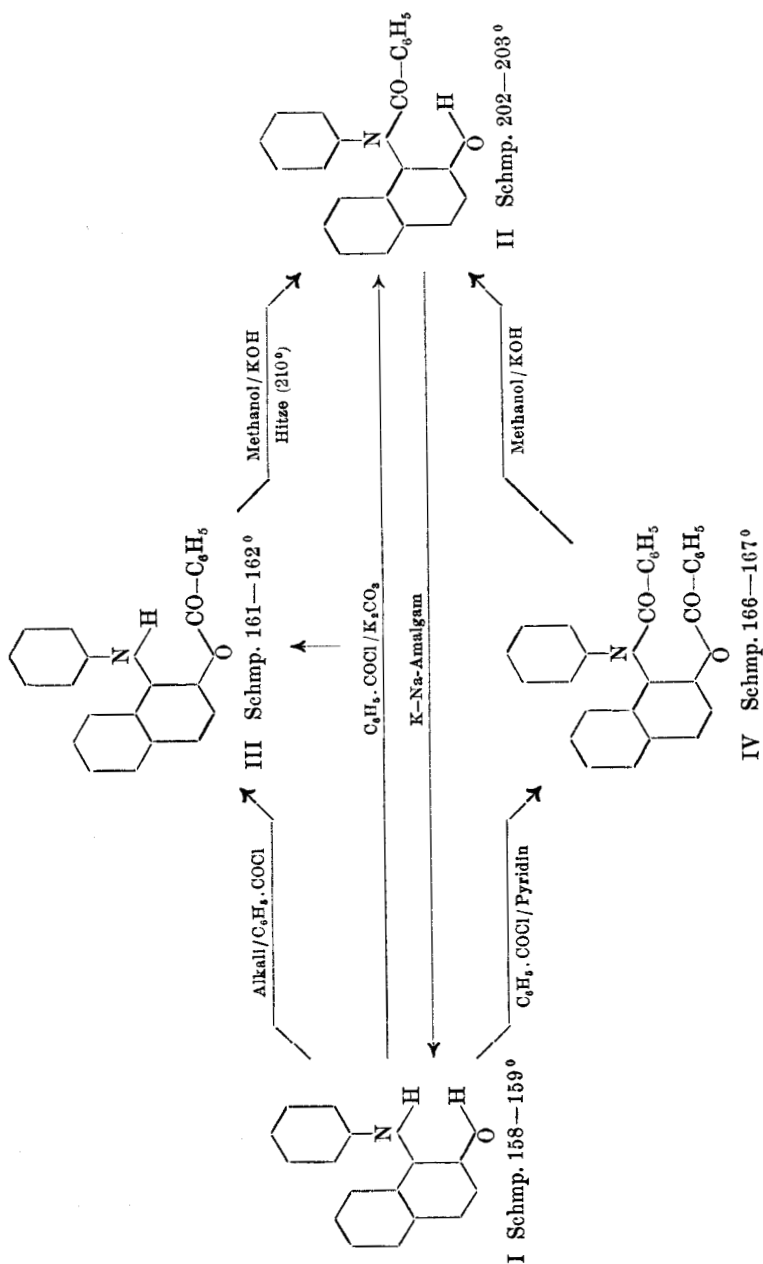
In der vorliegenden Untersuchung konnte dargelegt werden, daß der O-Ester des 1-Anilino-2-naphthols (III) sich zwar in den isomeren N-Ester umlagert — durch Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes oder mit alkoholischem Alkali —, daß er aber im Gegensatz zu den aus der Reihe des o-Aminophenols gebrachten Beispielen aus der Literatur verhältnismäßig stabil ist und, wie die Darstellung zeigt, gleichzeitig mit dem N-Benzooat entstehen kann.

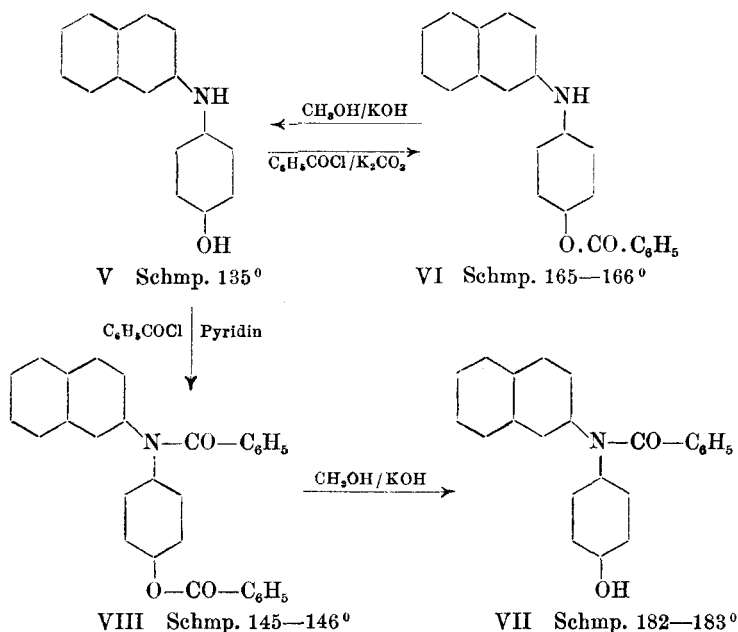
Die folgende Tabelle (S. 29) gibt die erzielten Umsetzungen, die ein besonders schönes Beispiel derartiger Umesterungen darstellen, schematisch wieder.

Während somit diese Umesterung vom O zum N in der Ortho-Reihe leicht erfolgt, gelang es nicht, sie in der Para-Reihe zu verwirklichen. p-Oxyphenyl- β -naphthylamin V läßt sich leicht am Sauerstoff benzylieren. Der O-Benzoyl ester VI kann aber nicht in den N-Benzoyl ester VII umgelagert werden. Er liefert auch bei der Verseifung nicht den N-Benzoyl ester, sondern das Ausgangsprodukt zurück. Der N-Benzoyl ester ist durch partielle Verseifung des Dibenzooats VIII ebenfalls leicht zugänglich (vgl. S. 30 oben).

Die Acetylierung von V führte zum N-Acetyl derivat. Die Ergebnisse der Benzoylierung können also von denen der Acetylierung verschieden sein.

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 199 (1900).





Versuchsergebnisse

1-Anilino-2-naphthol (I)

Nach Literaturvorschrift¹⁾ bringt man 1-Brom-2-naphthol²⁾ mit Anilin zur Reaktion. Man erhält selbst beim Arbeiten in Stickstoffatmosphäre ein stark verunreinigtes Produkt. Zur Reinigung krystallisiert man aus hochsiedendem Ligroin um. Farblose Nadeln vom Schmp. 158–159°, während die genannten Autoren 153–154° bzw. 155–156° angeben.

6,65 mg Subst.: 0,358 ccm N (23°, 749 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$ Ber. N 6,0 Gef. N 6,1

N-Benzooat des 1-Anilino-2-naphthols (II)

2,35 g Anilidonaphthol, 1,4 g Benzoylchlorid, 2,5 g Pottasche und 25 ccm Aceton werden 2 Stunden im Sieden gehalten.

¹⁾ A. Wahl u. R. Lantz, C. R. 175, 173 (1922); Frdl. XIV, 468 (DRP. 365 367).

²⁾ H. Franzen u. G. Stäuble, J. prakt. Chem. [2] 103, 367 (1921).

Man gießt in 150 ccm Wasser, versetzt mit 1,0 g KOH, schüttelt kräftig, filtriert von geringen Mengen des O-Benzoats ab und bringt aus dem Filtrat durch CO_2 das Naphthol zur Ausfällung. Die Verbindung ist in Benzol löslich. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 202—203°. Sie bildet kein HCl-Addukt.

27,65 mg Subst.: 82,32 mg CO_2 , 12,92 mg H_2O ¹⁾. — 6,01 mg Subst.: 0,235 ccm N (24°, 748 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Ber. C 81,38	H 5,05	N 4,13
	Gef. „ 81,2	„ 5,23	„ 4,41

O-Benzoat des 1-Anilino-2-naphthol (III)

Zu der klaren Lösung von 2,35 g Anilinonaphthol in 150 ccm Wasser, 20 ccm Aceton und 1 g KOH gibt man tropfenweise Benzoylchlorid, insgesamt 2,0—2,5 g. Nach jeder Zugabe wird bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid kräftig geschüttelt. Es findet Substanzausscheidung statt.

Die Verbindung löst sich in Benzol und Ligroin. Man erhält durch Umkrystallisieren aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 161—162°. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes tritt Erstarren ein. Bei 202—203° schmilzt die Verbindung zum zweitenmal.

35,00 mg Subst.: 103,99 mg CO_2 , 16,19 mg H_2O ²⁾ — 8,75 mg Subst.: 0,336 ccm N (23°, 749 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Ber. C 81,38	H 5,05	N 4,13
	Gef. „ 81,03	„ 5,18	„ 4,36

Die Substanz ist in wäßrigem Alkali unlöslich. Sie bildet ein HCl-Addukt. Sie stellt das O-Benzoat dar. Erhitzt man letzteres kurze Zeit auf 205—210° und krystallisiert nach dem Erkalten aus Benzol um, erhält man eine Verbindung, die nur noch bei 202—203° schmilzt, kein HCl-Addukt mehr bildet und sich als N-Benzoat erweist.

Beim Erwärmen des O-Benzoats mit alkoholischem Alkali tritt Lösung ein. Die nach dem Einleiten von CO_2 ausgefallene Verbindung stellt aber nicht das Anilinonaphthol dar, sondern erweist sich durch ihren Schmp. von 202—203° als das N-Benzoat.

¹⁾ Analyse: cand. chem. Löhe.

²⁾ Analyse: cand. chem. Rösseler.

O,N-Dibenzoat des 1-Anilino-2-naphthol (IV)

2,35 g Anilidonaphthol, 3,2 g Benzoylchlorid und 25 ccm Pyridin werden 8 Stunden erhitzt. Die durch Wasser ausgefällte Verbindung ist leicht löslich in Methanol, Aceton, Benzol und Eisessig, unlöslich in wäßrigem Alkali. Sie bildet kein HCl-Addukt. Aus Mittelligroin fallen winzige farblose Prismen vom Schmp. 166—167° an.

Verseifen der Verbindung mit alkoholischem Alkali führt zum N-Benzoat.

27,10 mg Subst.: 80,70 mg CO₂, 11,85 mg H₂O¹⁾. — 9,09 mg Subst.: 0,254 ccm N (17°, 758 mm).

C ₃₀ H ₂₁ O ₃ N	Ber. C 81,23	H 4,78	N 3,16
	Gef. „ 81,21	„ 4,89	„ 3,28

O,N-Dibenzoat

des N-(p-Oxyphenyl)-β-naphthylamins (VIII)

2,35 g des Naphthylamins (V), 3,5 g Benzoylchlorid und 25 ccm Pyridin werden 8 Stunden erhitzt. Dann gießt man in Wasser. Das Produkt ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Methanol und Ligroin. Aus Benzol-Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 145—146°. Die Verbindung ist in wäßrigem Alkali unlöslich, sie bildet kein HCl-Addukt.

18,63 mg Subst.: 55,30 mg CO₂, 8,00 mg H₂O²⁾. — 5,81 mg Subst.: 0,170 ccm N (17°, 758 mm).

C ₃₀ H ₂₁ O ₃ N	Ber. C 81,23	H 4,78	N 3,16
	Gef. „ 80,94	„ 4,81	„ 3,43

N-Benzoat des N-(p-Oxyphenyl)-β-naphthylamins (VII)

Man erhitzt das Dibenzoat (VIII) wenige Minuten mit alkoholischem Alkali, wobei Lösung eintritt, gießt in Wasser und säuert an. Aus 50%-igem Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 182—183°. Die Verbindung löst sich in Eisessig, Methanol, Benzol und in wäßrigem Alkali. Sie bildet kein HCl-Addukt.

¹⁾ Analyse: cand. chem. Pilzecker.

²⁾ Analysen: cand. chem. Weimann.

21,15 mg Subst.: 63,08 mg CO₂, 9,84 mg H₂O¹⁾. — 6,64 mg Subst.: 0,253 ccm N (17°, 758 mm).

C ₂₃ H ₁₇ O ₂ N	Ber. C 81,38	H 5,05	N 4,13
	Gef. „ 81,33	„ 5,26	„ 4,47

O-Benzoesäure des N-(p-Oxyphenyl)- β -naphthylamins (VI)

Man löst 23 g N-(p-Oxyphenyl)- β -naphthylamin (V) in 100 ccm Aceton, versetzt mit 15 g Pottasche und 14 g Benzoylchlorid, erhitzt 1 Stunde am Rückfluß und gießt dann in Wasser. Die Verbindung ist unlöslich in wäßrigem Alkali, löslich in Ligroin, Benzol, Chlorbenzol. Zum Umkrystallisieren eignen sich Eisessig und Äthanol. Aus letzterem erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 165—166°. Beim Lösen in Benzol und Einleiten von HCl fällt das Hydrochlorid vom Schmp. 181—183° aus. Löst man es in Pyridin und gießt in Wasser, erhält man die Base vom Schmp. 165—166° zurück.

Zur Verseifung erhitzt man den Ester einige Minuten mit alkoholischem Alkali, versetzt mit Wasser und leitet in die klare Lösung CO₂ ein. Dabei fällt das schwach bläulich gefärbte Phenol aus. Es zeigt den Schmp. 135°. Hierdurch ist die Stellung des Benzoylrestes am Sauerstoff bewiesen.

Das O-Benzoesäure wird ebenfalls erhalten, wenn man den fein gepulverten Ausgangsstoff in Wasser suspendiert, unter Rühren in Stickstoffatmosphäre mit der berechneten Menge Alkali versetzt und schließlich unter gelindem Erwärmen Benzoylchlorid zufügt.

26,32 mg Subst.: 78,53 mg CO₂, 12,40 mg H₂O. — 7,29 mg Subst.: 0,275 ccm N (20°, 757 mm).

C ₂₃ H ₁₇ O ₂ N	Ber. C 81,38	H 5,05	N 4,13
	Gef. „ 81,37	„ 5,27	„ 4,39

Versuche zur Herstellung des unsymmetrischen Thioharnstoffs aus dem O-Benzoesäure des N-(p-Oxyphenyl)- β -naphthylamins verliefen ergebnislos.

N-Acetyl-N-(p-oxyphenyl)- β -naphthylamin durch Acetylieren von N-(p-Oxyphenyl)- β -naphthylamin (V)

Alle Acetylierungsversuche ergaben nur N-Acetat, während Diacetat und O-Acetat nicht erhältlich waren.

¹⁾ Analysen: cand. chem. Weimann.

12 g des Naphthylamins (V) werden in 50 ccm Aceton gelöst, mit 8 g Pottasche und 5 g Acetylchlorid versetzt und dann 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Man gießt in Wasser, krystallisiert aus Äthanol um und erhält farblose Stäbchen vom Schmelzpunkt 231—232°.

Der Versuch führt ohne Zusatz von Pottasche zum gleichen Ergebnis, auch bei Anwendung von Eisessig oder Acetanhydrid als Lösungs- bzw. Acetylierungsmittel.

Die Verbindung löst sich in der Kälte in wäßrigem Alkali. Der nach Säurezusatz erhaltene Niederschlag hat den Schmp. 231 bis 232°. Es hat also keine Verseifung stattgefunden. Hierdurch ist die Stellung der Acetylgruppe an Stickstoff bewiesen.

32,62 mg Subst.: 93,25 mg CO₂, 16,23 mg H₂O. — 6,24 mg Subst.: 0,290 ccm N (23°, 749 mm).

C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N	Ber. C 77,93	H 5,46	N 5,06
	Gef. „ 77,96	„ 5,57	„ 5,28