

Synthese und Eigenschaften von Naphthalin-1,8-dialdehyd

Von S. HAUPTMANN, P. HUNGER und A. BLASKOVITS

Inhaltsübersicht

Die Umsetzungen von 1,8-Bis-brommethyl-naphthalin mit Dimethylsulfoxid, Na_2S , NH_3 und N-Bromsuccinimid werden beschrieben. Aus 1,8-Bis-dibrommethyl-naphthalin wurde über 1,3-Dimethoxy-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran und 1,3-Dihydroxy-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran Naphthalin-1,8-dialdehyd dargestellt.

Im Rahmen von Arbeiten über die Reaktionsfähigkeit von sterisch gehinderten, aromatischen Aldehyden versuchten wir, den bisher noch nicht rein dargestellten Naphthalin-1,8-dialdehyd (IX) in unsere Untersuchungen einzubeziehen. Das Hydrat dieses Dialdehyds, das 1,3-Dihydroxy-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran (VIII) wurde von R. CRIEGEE und Mitarb.¹⁾ durch Bleitetraacetat-Oxydation von 1,2-Dihydroxy-acenaphthen erhalten, die Perjodsäure-Oxydation desselben Glycols²⁾ und die Ozonisierung des Ace-naphthylens³⁾ führen wahrscheinlich zu Gemischen von VIII und IX.

Wie wir bereits mitteilten⁴⁾, entsteht bei der MnO_2 -Oxydation von 1,8-Bis-hydroxymethyl-naphthalin (I) nicht IX, sondern Naphthalid-(1,8) (II). Daher versuchten wir, durch Überführung von I in 1,8-Bis-brommethyl-naphthalin (III) nach E. D. BERGMANN und J. SZMUSKOVICZ⁵⁾ und anschließende Oxydation mittels Dimethylsulfoxid zum Ziel zu gelangen. Dabei erhielten wir jedoch das bereits bekannte 1H,3H-Naphtho[1,8-cd]pyran (IVa) in guter Ausbeute. Zum Vergleich synthetisierten wir aus III und Na_2S noch das 1H,3H-Naphtho[1,8-cd]thiopyran (IVb). Aus III und NH_3 wird jedoch nicht IVc erhalten, sondern das schwerlösliche, quartäre Ammoniumbromid V.

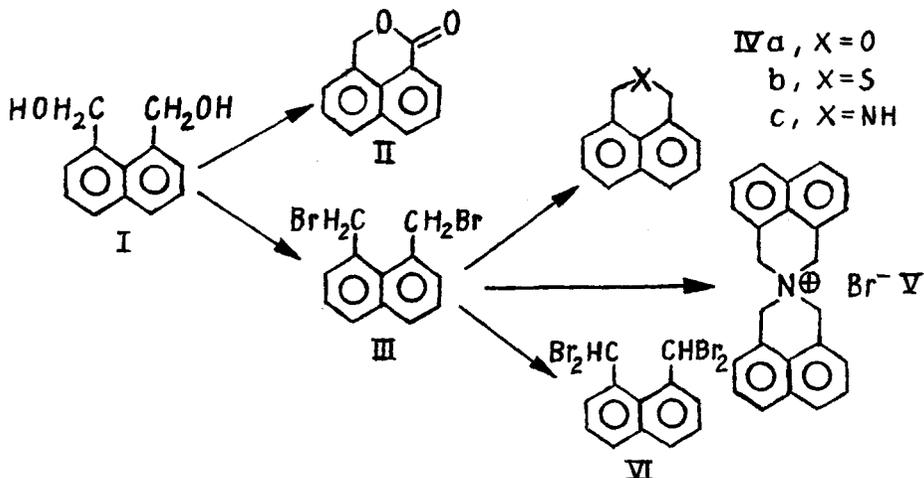
¹⁾ R. CRIEGEE, L. KRAFT u. B. RANK, Liebigs Ann. Chem. **507**, 194 (1933).

²⁾ F. SPARATORE u. G. BIGNARDI, Gazz. chim. Ital. **92**, 606 (1962).

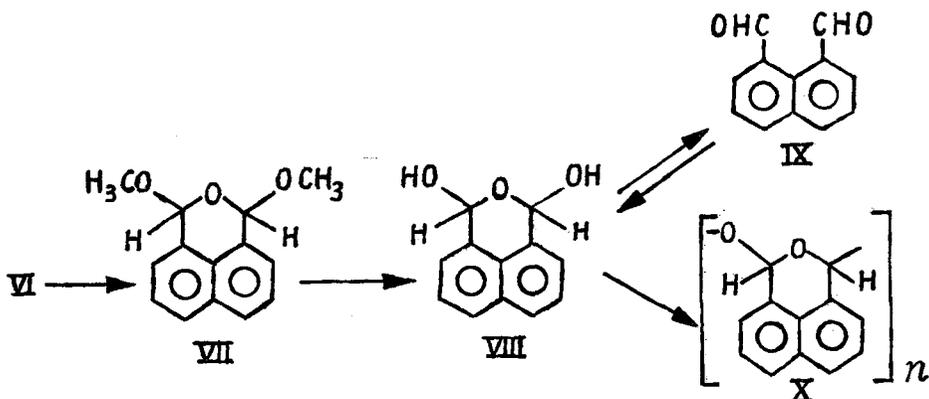
³⁾ R. H. CALLIGHAN, M. F. TARKER u. M. H. WILT, J. org. Chem. **26**, 1379 (1961).

⁴⁾ S. HAUPTMANN u. A. BLASKOVITS, Z. Chem. **6**, 466 (1966).

⁵⁾ E. D. BERGMANN u. J. SZMUSKOVICZ, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2760 (1953).



Nach Angaben von W. RIED u. Mitarb.⁶⁾ verläuft die Bromierung⁻ von III mit N-Bromsuccinimid zum 1,8-Bis-dibrommethyl-naphthalin (VI) in sehr schlechten Ausbeuten. Wir konnten jedoch durch Verlängerung der Reaktionszeit über 90% d. Th. an VI erhalten. Die beiden Dibrommethyl-Gruppen behindern sich sterisch außerordentlich, was eine ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit des Moleküls zur Folge hat. Bereits bei niedrigen Temperaturen wird durch Silbernitrat das gesamte Halogen abgespalten. Die Reaktion von VI mit Natriumacetat/Eisessig ist in der Wärme innerhalb weniger Sekunden vollständig. Dabei entstehen größtenteils ölige Gemische, die erhebliche Mengen IX (nachgewiesen als 2,4-Dinitrophenylhydrazon) enthalten. Führt man die Umsetzung von VI mit methanolischer Silbernitrat-Lösung bei -75° durch, dann gelingt es, eine farblose, schön kristallisierende Verbindung zu isolieren, der wir auf Grund der Elementaranalyse



⁶⁾ W. RIED, H. BODEM, U. LUDWIG u. H. NEIDHARDT, Chem. Ber. **91**, 2479 (1958).

und des UR-Spektrums die Struktur eines 1,3-Dimethoxy-1H,3H-naphtho-[1,8-cd]pyrans (VII) zuschreiben.

Durch säurekatalysierte Hydrolyse von VII ist nun VIII leicht zugänglich, wobei jedoch stets beträchtliche Mengen eines hochmolekularen Nebenproduktes X gebildet werden, das durch intermolekulare Wasserabspaltung aus VIII hervorgehen könnte.

Bei der Vakuumsublimation spaltet VIII ein Mol Wasser ab und geht in IX über, der Sublimationsrückstand enthält eine gewisse Menge X. Als Beweise für das Vorliegen von IX im Sublimat werten wir neben Elementaranalyse und UR-Spektrum die Rückverwandlung in VIII durch Kochen mit Wasser sowie die Tatsache, daß VII, VIII und IX identische Bis-2,4-Dinitro-phenylhydrazone liefern.

Zweifelsohne behindern sich die beiden Carbonylgruppen in IX sehr stark, so daß die C=O-Doppelbindungen nicht in der Ebene des Naphthalin-systems liegen können. Dies geht aus dem Kalottenmodell hervor und wird durch das UV-Spektrum bestätigt, das sich nur unwesentlich von dem des Hydrates VIII unterscheidet. Die unnormal niedrige Lage der C=O-Bande im UR-Spektrum (1672 cm^{-1}) kann vorerst nicht erklärt werden.

Die räumliche Nachbarschaft zweier Substituenten begünstigt im allgemeinen Ringschlußreaktionen. Die besondere Tendenz 1,8-disubstituierter Naphthalinderivate zum Ringschluß unter Bildung eines spannungsarmen, sechsgliedrigen Ringes ist eine Folge des Bestrebens, die gegenseitige sterische Behinderung der Substituenten auf ein Minimum zu reduzieren⁷⁾. Dafür wurden in den Reaktionen I \rightarrow II, III \rightarrow IVa, VI \rightarrow VII und IX \rightarrow VIII neue Beispiele erbracht.

Beschreibung der Versuche

(Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch BOETIUS bestimmt und sind korrigiert.)

Naphthalid-(1,8) (II)

1,90 g I⁸⁾ wurden in 60 ml Aceton gelöst und mit 15 g MnO₂⁹⁾ 25 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wird abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Aceton ausgewaschen. Beim Einengen des Filtrates scheiden sich gelbe Kristalle ab.

Ausbeute: 1,40 g = 76% d. Th.

Nach Umkristallisation aus Cyclohexan hellgelbe, glänzende Blättchen, Schmp. 156 bis 157° (Lit. $156\text{--}157^\circ$)¹⁰⁾.

⁷⁾ Zusammenfassung über „peri Interaction in Naphthalene Derivatives“ bei V. BALASUBBRAMANYAN, Chem. Reviews **66**, 567 (1966).

⁸⁾ Hergestellt nach R. E. BEYLER u. L. H. SARETT, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1406 (1952).

⁹⁾ Hergestellt nach E. F. PRATT u. J. F. VAN DE CASTLE, J. org. Chem. **26**, 2973 (1961).

¹⁰⁾ J. K. STILLE u. R. T. FOSTER, J. org. Chem. **28**, 2703 (1963).

1 H, 3 H-Naphtho[1,8-ed]pyran (IVa)

1,60 g III wurden in 25 ml Dimethylsulfoxid bei 60° gerührt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,70 g = 82% d. Th.

Nach Umkristallisation aus Hexan farblose Säulen, Schmp. 82° (Lit. 83–83,5°¹¹).

1 H, 3 H-Naphtho[1,8-ed]thiopyran (IVb)

1,60 g fein pulverisiertes III wurden mit 30 ml äthanolische Na₂S-Lösung¹²) 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit Wasser versetzt, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 0,88 g = 95% d. Th.

Nach Umkristallisierung aus Hexan gelbliche Blätter, Schmp. 97°.

C₁₂H₁₀S (186,3) ber.: C 77,36; H 5,41; S 17,32;
gef.: C 77,43; H 5,38; S 16,85.

2,2'-Spiro[2-azonia-2,3-dihydrophenalen]bromid (V)

1,60 g III wurden in einer Lösung von 5 ml flüss. NH₃ in 30 ml Äthanol 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 60 ml Wasser versetzt, über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Ausbeute: 0,94 g = 93% d. Th.

Nach Umkristallisierung aus Dimethylsulfoxid farblose Prismen, Schmp. 380°.

C₂₁H₂₀NBr (402,3) ber.: C 71,62; H 5,01; Br 19,86;
gef.: C 71,91; H 5,13; Br 19,29.

1,8-Bis-dibrommethyl-naphthalin (VI)

3,14 g III wurden mit 3,7 g N-Bromsuccinimid und einer Spatelspitze Dibenzoylperoxid in 50 ml CCl₄ 15 Stunden unter Rückfluß gekocht und heiß filtriert. Der Rückstand wurde zweimal mit heißem CCl₄ ausgewaschen und aus den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel fast vollständig abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Hexan digeriert, abgesaugt und mit Hexan ausgewaschen.

Ausbeute: 4,60 g = 96% d. Th.

Nach Umkristallisierung aus Hexan lange hellgelbe Nadeln, Schmp. 105°.

C₁₂H₈Br₄ (471,9) ber.: C 30,54; H 1,71; Br 67,25;
gef.: C 30,66; H 2,01; Br 67,94.

¹¹) A. J. WEINHEIMER, S. W. KANTOR u. CH. R. HAUSER, J. org. Chem. 18, 801 (1953).

¹²) Hergestellt nach D. J. ZWANENBURG, H. DE HAAN u. H. WYNBERG, J. org. Chem. 31, 3363 (1966).

1,3-Dimethoxy-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran (VII)

4,72 g VI wurden in 80 ml Aceton gelöst und 500 ml Methanol zugefügt. Die Lösung wurde unter kräftigem Rühren auf -75° gekühlt, wobei VI teilweise wieder ausfällt. Innerhalb von 2 Stunden wurde eine Lösung von 7,2 g AgNO_3 in 500 ml Methanol zugetropft. Danach wurde noch 1 Stunde bei -75° gerührt und dann innerhalb von 1,5 Stunden auf Zimmertemperatur erwärmt. Überschüssiges AgNO_3 wurde durch Versetzen mit NaCl gefällt. Nach Zugabe von 4 g NaHCO_3 wurde noch 5 Minuten gerührt, dann filtriert und nach Zusatz von weiteren 4 g NaHCO_3 sofort im Vakuum zur Trockene eingedampft (Badtemperatur maximal 30°). Der Rückstand wurde 3mal mit je 100 ml Hexan bei Zimmertemperatur extrahiert, die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die konzentrierte Lösung wurde in einer Kristallisierschale langsam eindunsten gelassen. Dabei scheidet sich zuerst am Rand etwas VIII ab, schließlich VII in großen, farblosen Prismen.

Ausbeute: 1,84 g = 80% d. Th.

Nach Umkristallisierung aus Hexan schöne, farblose Prismen, Schmp. $61,5^{\circ}$, im UR-Spektrum weder C=O- noch OH-Bande.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (230,3) ber.: C 73,04; H 6,13;
gef.: C 72,69; H 6,41.

1,3-Dihydroxy-1H,3H-naphtho[1,8-cd]pyran (VIII)

2,30 g VII wurden in 300 ml 0,5 n- H_2SO_4 suspendiert und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich ein gelbes Öl ab, das bei $80-90^{\circ}$ erstarrt (X). Die Lösung wurde heiß filtriert und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Die Kristalle wurden abgeseigt, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Ausbeute: 1,15 g = 57% d. Th.

Die Umkristallisierung aus viel Wasser ergibt zentimeterlange, farblose, glänzende Nadeln, Schmp. $128-129^{\circ}$, beim Umlösen aus Benzol werden farblose Nadelchen vom Schmp. $131-131,5^{\circ}$ erhalten (Lit. $130-130,4^{\circ}$)¹⁾, im UR-Spektrum OH-Bande bei 3300 cm^{-1} , keine C=O-Bande (in KBr), $\lambda_{\text{max}}^{\text{Methanol}}$ in $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) 227 (4,35), 274 (3,75), 284 (3,84), 295 (3,67).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202,2) ber.: C 71,28; H 4,99;
gef.: C 71,04; H 5,24.

Naphthalin-1,8-dialdehyd (IX)

0,1 g VIII wurden 2 Stunden bei 0,01 Torr in einer Sublimationsapparatur auf 130° erhitzt. Neben etwas Rückstand (X) wurden 0,06 g Sublimat erhalten. Dicht verwachsene, farblose Nadelchen, Schmp. $124-125^{\circ}$, C=O-Bande bei 1672 cm^{-1} (in KBr), $\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ in $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$) 231 (4,13), 276 (3,83), 285 (3,92), 296 (3,80).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$ (184,2) ber.: C 78,24; H 4,38;
gef.: C 78,65; H 4,46.

Die Resublimation ist mit großen Verlusten, wahrscheinlich durch Polymerisation, verbunden.

Beim Kochen mit Wasser entsteht VIII.

Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon: Aus VII, VIII oder IX, rote Nadelchen (aus Dimethylformamid), Schmp. 281° (Zers.) (Lit. 287—288°)²).

$C_{24}H_{16}N_8O_8$ (544,4) ber.: C 52,95; H 2,96; N 20,60;
gef.: C 53,09; H 2,97; N 21,10.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1967.