

Über die drei isomeren Di- α -naphthoylbenzole

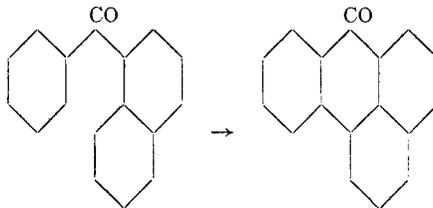
von

Christian Seer und **Otto Dischendorfer**.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1913.)

Nach Versuchen von Scholl und Seer¹ vermag wasserfreies Aluminiumchlorid aromatisch gebundenen Wasserstoff schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen abzuspalten, und zwar sind dieser Reaktion nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern auch mehrkernige aromatische Ketone zugänglich, falls die Möglichkeit zur Bildung eines neuen Sechsrings gegeben ist. So liefert z. B. α -Naphthylphenylketon beim Verbacken mit Aluminiumchlorid Benzanthron:

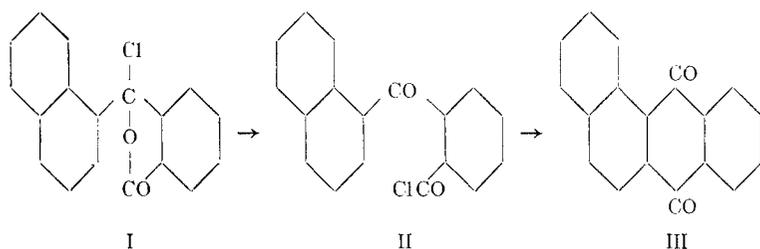


Wir haben nun Versuche angestellt, diese bei einer ganzen Reihe von einfach substituierten Derivaten des α -Naphthylphenylketons mit Erfolg durchgeführte Reaktion auf Phenylendiketone auszudehnen und haben zu diesem Zwecke die bisher unbekanntten drei isomeren Di- α -naphthoylbenzole dargestellt, über die wir im folgenden berichten wollen. Beim Verbacken dieser Substanzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid haben wir kein einheitliches Reaktionsprodukt isolieren können.

¹ Liebig's Annalen. 394, 111 (1912).

Die *p*- und *m*-Verbindung gewannen wir nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion durch Einwirkung von Terephthal-, beziehungsweise Isophthalsäurechlorid auf Naphthalin unter Berücksichtigung der von Caille¹ zur Vermeidung der Bildung von β -isomeren Naphthalinderivaten angegebenen Vorsichtsmaßregeln. Beide Säurechloride wirken schon in der Kälte äußerst lebhaft auf Naphthalin ein; die in guter Ausbeute erhaltenen Rohketone setzten jedoch, obwohl sie nach der Analyse bereits annähernd rein waren, allen Krystallisationsversuchen einen energischen Widerstand entgegen, so daß wir nur kleine Substanzmengen beider Körper in krystallisierter Form erhalten konnten.

Infolge der bekannten Eigenschaft der *o*-Dicarbonsäurechloride, bei Friedel-Crafts'schen Synthesen in der unsymmetrischen Form zu reagieren, haben wir zur Darstellung des *o*-Di- α -naphthoylbenzols von vornherein auf die Anwendung des Phthalylchlorids verzichtet und haben nur einen Versuch angestellt, das Chlorid der α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure mit Naphthalin in Reaktion zu bringen. Bei gewöhnlicher Temperatur findet jedoch keine Einwirkung statt, während bei erhöhter Temperatur 1,2-Benzanthrachinon² (III) gebildet wird.³ Das Chlorid liegt demnach wahrscheinlich ursprünglich in der tautomeren Form (I) vor,⁴ wird erst bei Temperaturerhöhung in das normale Säurechlorid (II) umgelagert



¹ Compt. rend., 153, 393 (1911).

² Zur Nomenklatur siehe Scholl, Berl. Ber., 44, 1662 (1911); Scholl und Eberle, Monatshefte für Chemie, 32, 1048 (1911).

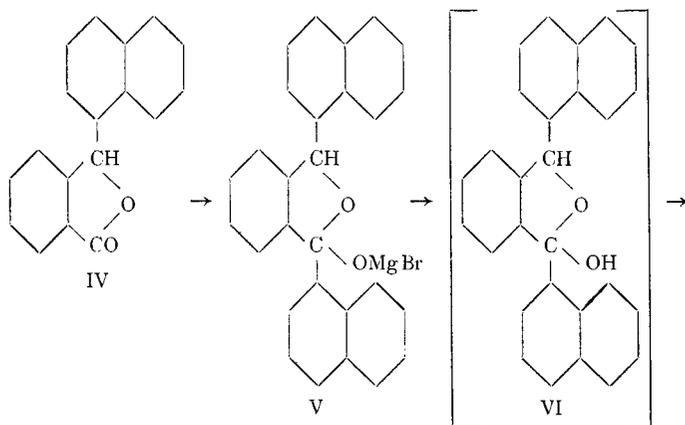
³ Vgl. Graebe, Liebigs Annalen, 340, 249 (1905).

⁴ Vgl. Goldschmiedt, Monatshefte für Chemie, 25, 1164 (1904); H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 25, 1177 (1904); G. Egerer und H. Meyer, Monatshefte für Chemie, 34, 69 (1913).

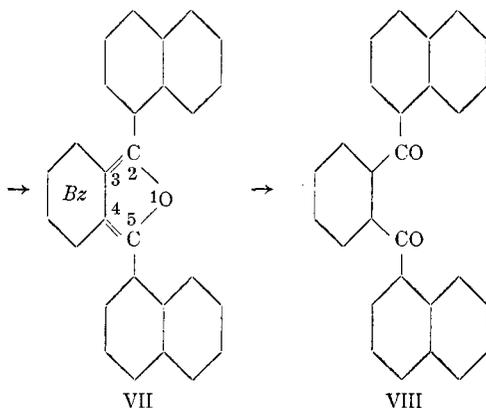
und reagiert dann trotz der Anwesenheit von Naphthalin schneller mit sich selbst als mit ersteren.

Wir beschritten nun den von Guyot und Vallet¹ zur Darstellung des *o*-Dibenzoylbenzols und anderer *o*-Diketone benutzten Weg, der uns über verschiedene Zwischenkörper zu dem gesuchten *o*-Di- α -naphthoylbenzol gelangen ließ.

Unser Ausgangsmaterial war die α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure, die wir zunächst durch Kochen ihrer Lösung in Essigsäure mit Zink in das Laktone der α -Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure (IV) verwandelten. Dieses gibt mit α -Naphthylmagnesiumbromid die Magnesiumdoppelverbindung V, welche beim Behandeln mit Salzsäure zunächst das von uns wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isolierte Dihydrofurfuranderivat VI liefert und dann durch Abspaltung von Wasser in 2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzfurfuran (VII) übergeht.

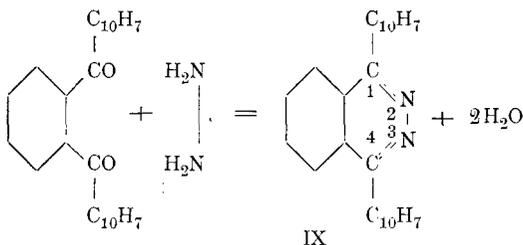


¹ Ann. d. chim. et phys. (8), 23, 363 (1911).



Durch Oxydation des letzteren mit Bichromat erhält man unter Aufspaltung des Furanringes das *o*-Di- α -naphthoylbenzol (VIII).

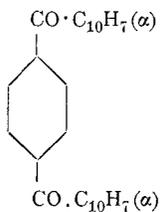
Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Oxydationsprodukt (VIII) entsteht das 1,4-Di- α -naphthylphthalazin (IX),



wodurch die Struktur der Verbindung als *o*-Di- α -naphthoylbenzol einwandfrei bewiesen ist.

Experimenteller Teil.

p-Di- α -naphthoylbenzol.



23·8 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden in kleinen Portionen im Verlauf von 3 Stunden unter Außenkühlung mit fließendem Wasser (Chlorcalciumverschluß) in eine Lösung von 8·75 g Terephthalylchlorid¹ und 12 g Naphthalin in 50 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetragen. Wenn die anfangs sehr lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung schwächer geworden ist, hört man mit dem Kühlen auf und läßt das Gemisch dann noch 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf gießt man die Schwefelkohlenstofflösung ab, zersetzt den Bodenkörper vorsichtig unter Vermeidung zu starker Erwärmung mit Wasser und behandelt das zähe Harz zunächst in saurer, dann in alkalischer Flüssigkeit mit Wasserdampf. Das auf diese Weise von unveränderten Ausgangsprodukten befreite, beim Erkalten zu einer hellbraunen, glasigen Masse erstarrende Keton wurde für die Analyse bei 120° getrocknet, wobei es zu einer durchsichtigen Schmelze zusammenfloß. Ausbeute 15·5 g, d. i. 93% der Theorie.

7·732 mg Substanz: 24·772 mg CO₂; 3·20 mg H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386·1) |
|---------|----------|---|
| C | 87·36 | 87·01 |
| H | 4·64 | 4·70 |

Da alle Versuche, das Keton direkt zur Krystallisation zu bringen, ohne Erfolg waren, haben wir das Rohprodukt der Destillation im Vakuum unterworfen. Nach etwas Vorlauf erhielten wir als erste Fraktion (Siedepunkt 315 bis 330° bei 20 bis 11 mm) ein hellgelbes durchsichtiges Öl, das sich in siedendem Eisessig klar auflöste. Fraktion 2 (Siedepunkt 330 bis 335° bei 11 mm) war bereits durch Zersetzungsprodukte etwas dunkel gefärbt und löste sich nur teilweise in Eisessig. Die über 335° übergangenden Anteile (etwa die Hälfte der angewandten Substanz) waren stark dunkelgefärbte, in den tiefer-siedenden Lösungsmitteln unlösliche Zersetzungsprodukte. Die Eisessiglösungen der Fraktionen 1 und 2 schieden beim Erkalten zunächst harzige Produkte aus, von denen bei beginnen-

¹ Journ. f. pr. Chem. (2), 74, 123 (1906).

der Krystallisation abgegossen wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren der so gewonnenen Krystallmasse aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle erhielten wir farblose, zu Rosetten zusammengesetzte, stark glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 233 bis 234°. Später ist es uns gelungen, mit Hilfe dieser Impfkristalle auch aus dem Rohprodukt ohne vorhergehende Destillation Krystalle zu erhalten; jedoch war die Ausbeute an reinem krystallisiertem Keton in allen Fällen sehr schlecht.

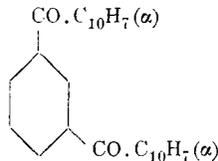
3·702 mg Substanz: 11·81 mg CO₂; 1·59 mg H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386·1) |
|---------|----------|---|
| C | 87·00 | 87·01 |
| H | 4·81 | 4·70 |

p-Di- α -naphthoylbenzol ist unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol; siedender Eisessig nimmt es mittelleicht auf, während es in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löslich ist. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot.

m-Di- α -naphthoylbenzol



entsteht nach der für die *p*-Verbindung gegebenen Vorschrift durch Einwirkung von Isophthalylchlorid¹ auf Naphthalin. Das in der oben beschriebenen Weise bearbeitete, in einer Ausbeute von 89% der Theorie erhaltene Rohketon ergab folgende Analysenwerte:

0·2456 g Substanz: 0·7781 g CO₂; 0·1118 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386·1) |
|---------|----------|---|
| C | 86·40 | 87·01 |
| H | 5·09 | 4·70 |

¹ Dargestellt nach Schreder, Berl. Ber., 7, 708 (1874).

Zur Reinigung wurde die Verbindung in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen Chloroform gelöst, die Lösung im offenen Kolben mit Tierkohle gekocht, wobei gleichzeitig die zur besseren Lösung zugesetzte kleine Menge Chloroform verdampft, und das Filtrat mit Wasser gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde eine nicht zu konzentrierte Eisessiglösung im offenen Gefäß der freiwilligen Verdunstung überlassen. Von den zunächst ausgeschiedenen Harzen wurde bei beginnender Krystallisation abgossen und nach mehrwöchigem Stehen die Krystalle abfiltriert. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren derselben aus verdünntem Pyridin erhielten wir dann glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 191° .

4·639 mg Substanz: 14·833 mg CO_2 ; 1·92 mg H_2O .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (386·1) |
|---------|----------|---|
| C | 87·20 | 87·01 |
| H | 4·63 | 4·70 |

m-Di- α -naphthoylbenzol zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die *p*-Verbindung, ist jedoch im allgemeinen etwas leichter löslich als diese. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ebenfalls blutrot.

Lakton der α -Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäure¹ (Formel IV).

10 g α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure werden in 100 cm^3 Essigsäure (auf 4 Teile Eisessig 1 Teil Wasser) mit 20 g granuliertem Zink am Rückflußkühler 6 Stunden zum Sieden erhitzt und heiß vom ungelösten Zink abfiltriert. Beim Stehen der Lösung scheidet sich das Lakton allmählich in Form lichtgelber, stark zinkhaltiger Krystalle aus, die zur Entfernung der

¹ Vgl. 4-Metho-1-naphthylphenylcarbinol-2'-carbonsäurelakton, Scholl und Tritsch, Monatshefte für Chemie, 32, 1006 (1911); sowie Benzhydrylcarbonsäurelakton, F. Ullmann, Liebig's Annalen, 291, 24 (1896).

anorganischen Beimengungen wiederholt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden. Ausbeute 5·5 g. Die nicht reduzierte Säure wird durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser zurückgewonnen.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Lakton in schwach gelblich gefärbten spießigen Krystallen vom Schmelzpunkt 135 bis 136°.

0·0933 g Substanz: 0·2839 g CO₂; 0·0412 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₁₈ H ₁₂ O ₂ (260·1) |
|---------|----------|---|
| C | 82·99 | 83·01 |
| H | 4·94 | 4·61 |

α -Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelakton ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, etwas schwerer löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in heißer Sodalösung und kalter verdünnter Natronlauge. Beim Kochen mit Natronlauge geht die Substanz in Lösung unter Aufspaltung des Laktonringes. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht; beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit braun.

2, 5-Di- α -naphthyl-3, 4-benzofuran (Formel VII).

Zu einer Lösung von 5 g vollkommen trockenem α -Naphthylphenylcarbinol-*o*-carbonsäurelakton in 50 cm³ Benzol läßt man eine absolutätherische Lösung von α -Naphthylmagnesiumbromid (bereitet aus 0·78 g Magnesiumspänen und 8·3 g α -Bromnaphthalin) unter fortwährendem Umschütteln im Verlauf einer Stunde zutropfen (das Lakton muß stets im Überschuß sein, da die Reaktion sonst anders verläuft.)¹ Die Magnesiumdoppelverbindung (Formel V) scheidet sich dabei als flockiger, weißer Niederschlag an den Wandungen des Gefäßes aus. Nachdem alles zugegeben ist, erhitzt man zur Vervollständigung der Reaktion am Rückflußkühler (Chlorcalciumverschluß) noch 4 Stunden auf dem Wasserbad und fügt nach dem Abkühlen solange tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis alles in

¹ Vgl. Guyot und Vallet, Ann. d. chim. et phys. (8), 23, 368 ff. (1911).

Lösung gegangen ist. Die anfangs schwachgelbe Lösung wird nach kurzer Zeit intensiv gelb und nimmt die prachtvolle moosgrüne Fluoreszenz des Furfurderivates an. Nach etwa einstündigem Stehen trennt man im Scheidetrichter, trocknet das Benzol-Äthergemisch mit Chlorcalcium und konzentriert es im Vakuum bei 40 bis 50° bis auf ein kleines Volumen. Das 2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzfurfuran krystallisiert dann in stark gelb gefärbten glänzenden Nadelchen vom Schmelzpunkt 166° aus, die abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute 3·5 g, d. i. 46% der Theorie (durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man ein weniger reines Produkt, aus dem man aber auch durch Oxydation mit Natriumbichromat nach der folgenden Vorschrift *o*-Di- α -naphthoylbenzol gewinnen kann).

0·2171 g Substanz: 0·7214 g CO₂; 0·0931 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ O (370·2) |
|---------|----------|--|
| C | 90·63 | 90·81 |
| H | 4·80 | 4·86 |

Die Substanz ist sehr wenig löslich in Äther und Ligroin, leicht (schon in der Kälte) löslich in Benzol und Chloroform; ebenfalls leicht in siedendem Eisessig und Alkohol. Das letzte Mittel löst sie in der Kälte wenig, so daß es zum Umkrystallisieren am Geeignetesten erscheint. Alle Lösungen sind stark gelb gefärbt und zeigen eine leuchtend grüne Fluoreszenz.

o-Di- α -naphthoylbenzol (Formel VIII).

Zu der heißen Eisessiglösung von einem Teil 2,5-Di- α -naphthyl-3,4-benzfurfuran gibt man die gleiche Gewichtsmenge Natriumbichromat (gelöst in wenig Wasser) und erhitzt eine halbe Stunde zum Sieden, gießt in heißes Wasser ein, filtriert den ausgeschiedenen weißen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser gut aus. Ausbeute quantitativ. Die Substanz krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 131°.

0·0936 g Substanz: 0·2980 g CO₂; 0·0406 g H₂O.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ O ₂ (386·1) |
|---------|----------|---|
| C | 86·83 | 87·01 |
| H | 4·85 | 4·70 |

o-Di- α -naphthoylbenzol ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich; wenig löslich ist es in Ligroin und kaltem Alkohol. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist kirschrot.

1, 4-Di- α -naphthylphthalazin (Formel IX).

0·6 g *o*-Di- α -naphthoylbenzol wurden in so viel Alkohol gelöst, daß beim Zusatz von 4 cm³ einer 50prozentigen Hydrazinhydratlösung keine Fällung erfolgte und die Lösung 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in einer Krystallisierschale schied sich das Azin in rhombischen, fast rechtwinkligen Täfelchen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sinterte die Substanz oberhalb 162° und schmolz bei 176°.

0·3837 g Substanz: 25·4 cm³ N (22·5°: 732 mm).

In 100 Teilen:

| | Gefunden | Berechnet für C ₂₈ H ₁₈ N ₂ (382·2) |
|---------|----------|---|
| N | 7·37 | 7·33 |

1,4-Di- α -naphthylphthalazin ist leicht löslich in siedendem Methyl- und Äthylalkohol; die meisten anderen organischen Lösungsmittel lösen es schon in der Kälte leicht.