

Über die Kondensation von 2-Oxynaphtoesäuremethylester-3 mit *n*-Opiansäuremethylester

Von

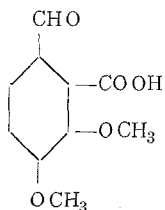
Dr. Karl Stosius

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

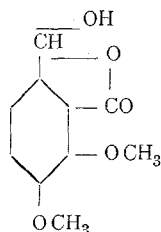
(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1921)

Guido Goldschmiedt hat in seinen letzten Lebensjahren mit seinen Schülern eine Reihe von Kondensationen von aromatischen Aldehyden mit 2, 3-Oxynaphtoesäureestern vorgenommen. In den Jahren 1913 bis 1914 habe ich auf seine Anregung eine Arbeit auf diesem Gebiete durchgeführt, deren bescheidenes Ergebnis ich im folgenden veröffentliche, weil sie die letzte unter Guido Goldschmiedt's Leitung ausgeführte Untersuchung in der genannten Richtung darstellt.

Meine Aufgabe war, die Kondensation von Opiansäure mit 2, 3-Oxynaphtoesäureester zu studieren. Die Opiansäure reagiert in zwei tautomeren Formen, nämlich in einer Aldehyd- und in einer Lactonform, was namentlich durch die Bildung von zwei isomeren Estern, den normalen und den Pseudoestern, bewiesen werden konnte. Die Kondensation von Opiansäure mit 2, 3-Oxynaphtoesäureester war von Interesse, weil sie einen Beitrag liefern konnte zur Frage, ob die freie Opiansäure in derartigen Fällen in ihrer normalen (I) oder in ihrer tautomeren (II) Form reagiert.

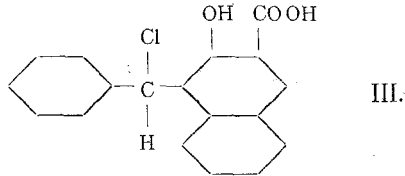


I.



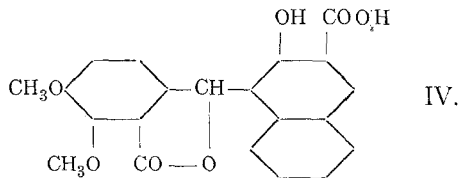
II.

Entsprechend den früheren Arbeiten G. Goldschmiedt's und seiner Schüler entstehen bei der Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Oxynaphtoesäureestern und Chlorwasserstoff Produkte, denen die allgemeine Formel



zukommt und deren Brückenkohlenstoffatom ein sehr reaktionsfähiges Halogenatom trägt.

Reagiert die freie Opiansäure in ihrer normalen Form, also als aromatischer Aldehyd, so war ein ähnlicher Reaktionsverlauf zu erwarten, die Pseudof orm mußte aber, falls überhaupt Reaktion eintreten sollte, zu einem Lacton folgender Zusammensetzung führen:



Wie die vorgenommenen Versuche zeigten, ist es nicht gelungen, die Opiansäure mit 2, 3-Oxynaphtoesäureester in den verschiedensten Lösungsmitteln durch Chlorwasserstoff zur Kondensation zu bringen, die Umsetzung gelang erst, als ich statt der freien Opiansäure den Normal-Methylester, der sicher eine Aldehydgruppe im Kern besitzt, anwandte. Während aber bei früheren Kondensationen die Verwendung von Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel zum Ziele führte, gelang dies im vorliegenden Falle erst bei Verwendung von Bromwasserstoff. Aber auch dann verläuft die Kondensation viel träger als bei den früher beschriebenen Versuchen mit Benzaldehyd¹ und *p*-Toluyaldehyd.² Abweichend von den Ergebnissen von F. Friedl und M. Rebek wurde ferner bei der Opiansäure festgestellt, daß ihr Kondensationsprodukt mit 2, 3-Oxynaphtoesäureester kein Halogenatom enthält, sondern als Lacton der Formel IV anzusehen ist. Übereinstimmend damit war das Ergebnis der Titration, wobei entsprechend einer freien Carboxylgruppe ein Mol Alkali auf ein Mol Substanz sofort in Reaktion trat,

¹ F. Friedl, Monatshefte für Chemie, Bd. XXXI, p. 917.

² M. Rebek, Monatshefte für Chemie, Bd. XXXIV, p. 775.

während eine weitere gleiche Menge Alkali infolge der allmählichen Aufspaltung des Lactonringes langsam gebunden wurde.

Die erhaltenen Resultate, nämlich, daß freie Opiansäure mit 2, 3-Oxynaphtoesäureester nicht kondensiert wird, während der Normalester gleich anderen aromatischen Aldehyden in Reaktion tritt, sind ein Hinweis darauf, daß unter den angegebenen Bedingungen die freie Opiansäure zum weitaus größten Teil in der Pseudoform auftritt. Daß die Opiansäure in vielen Fällen, wo nicht Salzbildung stattfindet, in ihrer Pseudoform reagiert, ist schon früher von R. Wegscheider¹ gezeigt worden. Es ist auch nicht auffällig, daß bei der Kondensation von normalem Opiansäuremethylester mit 2, 3-Oxynaphtoesäureester ein Lacton entsteht, da infolge des stark ausgeprägten Bestrebens der Verbindung vom Typus der Benzylalkohol-*o*-Carbonsäure in das entsprechende Lacton überzugehen, das zunächst gebildete bromhaltige Produkt, jedenfalls unter Abspaltung von Bromwasserstoff reagiert.

Experimentelles.

2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

Wurde aus der käuflichen freien Säure durch Esterifizieren mit Methylalkohol im Chlorwasserstoffstrome dargestellt.¹ F. P. 71·5°.

0·1425 g Ester gaben 0·1643 g AgJ.

In 100 Teilen OCH₃: Gefunden 15·21; berechnet für C₁₁H₇O₂(OCH₃) 15·34.

Ausbeute 70% der angewandten freien Säure.

Opiansäure.

Darstellung aus Narkotin,³ Ausbeute 35% des verwendeten Narkotins, das ist 69% der Theorie F. P. 149°. Den Literaturangaben nach soll sich Opiansäure in Äther gut lösen, was ich nicht bestätigen konnte. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab:

100 Teile trockener reiner Äther lösen bei 18° 0·2133 Teile Opiansäure.

n-Opiansäuremethylester.

Da die normalen Esterifizierungsmethoden stets zum Ester der Opiansäure führen, wurde der Ester durch Umsetzung des

¹ R. Wegscheider, Monatshefte für Chemie, III, 350; XIII, 263; XXVI, 1231 ff.

² Friedl, Monatshefte für Chemie, Bd. XXXI, p. 917.

³ Wegscheider, Monatshefte für Chemie, Bd. III, p. 350.

Silbersalzes der Opiansäure mit Jodmethyl dargestellt. Die Darstellung des opiansauren Silbers nach den Angaben Wegscheider's ergab theoretische Ausbeute.

Die Silberbestimmung ergab: 0·2836 g Substanz gaben 0·0959 g Ag.

In 100 Teilen: Gefunden Ag 33·81; berechnet für $C_{10}H_9AgO_5$ 34·03.

Das opiansaure Silber wurde in trockenem Aceton gelöst und mit der berechneten Menge Jodmethyl versetzt. In einigen Tagen krystallisierte der Opiansäuremethylester in gut ausgebildeten rhombischen Prismen aus, welche aus Äther umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend. F. P. 82°.

Die Methoxylbestimmung ergab: 0·1594 g Substanz gaben 0·4983 g AgJ.

In 100 Teilen: Gefunden OCH_3 41·27; berechnet für $C_8H_5O_2(OCH_3)_3$ 41·54.

1-Opiansäure-2-Oxynaphtoesäure-3.

Wie bereits eingangs erwähnt, haben die Versuche, die Kondensation mit Chlorwasserstoff durchzuführen, zu keinem Resultate geführt.

Bei der Kondensation mit Bromwasserstoff wurden beide Ester in molekularen Mengen in Äther gelöst, das Äthergemisch in Eis gekühlt und getrockneter Bromwasserstoff eingeleitet. Nach zweistündigem Einleiten zeigte das Kondensationsgefäß trotz sichtbarem Ätherverlust eine Gewichtszunahme. Das Reaktionsgemisch wurde nun vier Tage im Eisschrank gehalten, in welcher Zeit die anfangs gelbe Flüssigkeit einen dunklen rötbraunen Ton annahm. Nach weiterem dreitägigem Stehen über Ätzkali und Reinigen der entstandenen Schmierer durch wiederholtes Waschen mit Äther krystallisierte die Substanz mit dem Schmelzpunkt 170 bis 175°.

Mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton gab einen schwach gelb gefärbten Körper von konstantem F. P. 193·5°. Der Körper löst sich in wässriger Kalilauge und Natriumcarbonat schwer, in ersterer mit schwach gelber, ins Grünliche fluoreszierender Farbe.

0·2136 g Substanz gaben 0·5183 g CO_2 und 0·0880 g H_2O .

0·2266 g Substanz gaben 0·2844 g AgJ.

In 100 Teilen: Gefunden C 66·18, H 4·64, OCH_3 16·56;

berechnet für $C_{21}H_{16}O_7$: 66·28, 4·27, 16·31.

Er ist daher mit dem Körper

IV.

identisch.

Natriumsalz der 1-Opiansäure-2-Oxynaphtoesäure-3.

Das Kondensationsprodukt wurde in absolutem Aceton gelöst und mit der Menge Natriumalkoholat versetzt, welche theoretisch zur Absättigung beider Carboxylgruppen genügt. Nach einigem Stehen stellte sich Krystallisation ein, das Natriumsalz fiel in feinen glänzenden Nadeln aus. Abgesaugt erwies es sich als außerordentlich hygroskopisch, so daß alle weiteren Manipulationen unter vollständigem Luftabschluß durchgeführt werden mußten.

0·2495 g Substanz gaben 0·7410 g Na_2SO_4 .

In 100 Teilen: Gefunden Na 10·92; berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{Na}_2$ 10·84.

1-Opiansäuremethylester-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.

Die Esterifizierung wurde nach Ullmann und Werner¹ mit Dimethylsulfat durchgeführt. Das Natriumsalz der Säure wurde in Wasser gelöst und mit etwas mehr als der theoretisch notwendigen Menge Dimethylsulfat versetzt. Nach kurzem Erwärmen und darauffolgendem Stehen bei Zimmertemperatur fällt der Ester in schwach gelb gefärbten Krystallen aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zeigt er einen Schmelzpunkt von 164°.

0·1872 g Substanz gaben 0·4262 g AgJ.

In 100 Teilen: Gefunden OCH_3 29·97; berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_8\text{O}_3(\text{OCH}_3)_4$ 30·40.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Titration erfolgte durch Zurücktitrieren der mit überschüssiger Lauge versetzten alkoholischen Lösung der Säure nach zweistündigem Stehen. Mangels eines entsprechenden Indikators konnte der zeitliche Verlauf der Absättigung der gebundenen Carboxylgruppe nicht gut verfolgt werden.

0·1589 g Substanz wurden mit 15·15 cm^3 zehntelnorm. Kalilauge versetzt. Nach zweistündigem Stehen wurden 6·4 cm^3 zehntelnorm. HCl beim Zurücktitrieren verwendet. Verbraucht wurden daher 8·75 cm^3 zehntelnorm. KOH.

Molekulargewicht: Gefunden 363·2; berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_7$ 380.

¹ Ullmann und Werner, Berichte, 33, p. 2476 (1900). Ullmann, Annalen, 327, 104 (1903).