

Über Benzalarylphthalane und -naphthalane und die Umwandlung der ersteren in disubstituierte Indone

Von

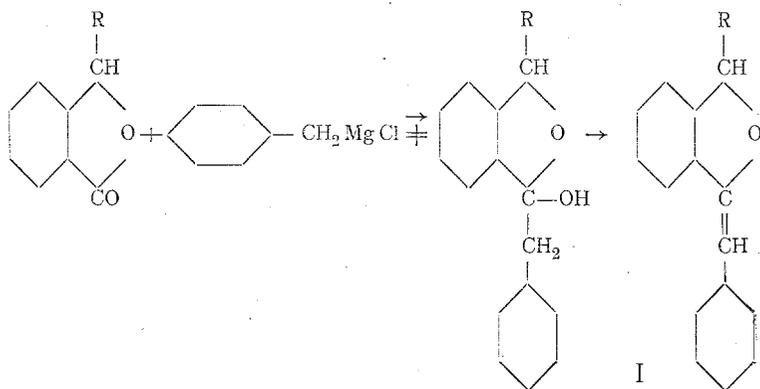
Richard Weiß und Paul Fastmann

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. November 1926)

Carbonsäureester reagieren in der Regel mit 2 Molen Grignard-scher Verbindungen, doch sind auch viele Fälle beschrieben worden, wo bloß 1 Mol der letzteren an die Ester angelagert wird. Diesen Reaktionsmöglichkeiten sind auch die Laktone unterworfen. Zur Erprobung, welche Faktoren die Reaktionsrichtung bei den letzteren beeinflussen, haben Weiß und seine Mitarbeiter das Benzalphthalid¹ und Isobenzalphthalid² in dieser Hinsicht einer Prüfung unterzogen. Im folgenden soll über weitere diesbezügliche Versuche berichtet werden, in welchen Arylphthalide und Arylnaphthalide der Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids unterworfen wurden.

Das Phenylphthalid lieferte auf diesem Wege weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 128 bis 131°, die unbeständig sind und nach einigen Wochen verharzen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O$. Wir denken uns diese Verbindung nach folgendem Reaktionsbild entstanden:



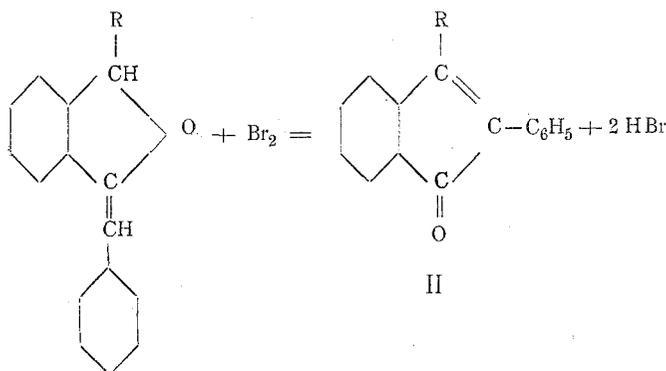
und legen ihr also die Konstitution I ($R = C_6H_5$) eines Phenylbenzalphthalans bei. Die angenommene Doppelbindung wollten wir durch Bromanlagerung nachweisen. Brom reagierte zwar, aber in

¹ R. Weiß und R. Sauermann, B. 58, 2736.

> > , K. Grobstein und R. Sauermann, B. 59, 301.

² > > und L. Sonnenschein, B. 58, 1043.

unerwarteter Weise. Es entstand unter Bromwasserstoffabspaltung Diphenylindon II ($R = C_6H_5$).



Aus dem *p*-Tolylphthalid konnte so ein beständiger Körper der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O$ gewonnen werden, weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 150 bis 155°. Wir fassen ihn analog als *p*-Tolylbenzalphthalan I ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) auf. Auch dieser wurde der Bromeinwirkung unterworfen und ließ unter Bromwasserstoffbildung orangefarbige Krystalle vom Schmelzpunkt 136 bis 137° entstehen, deren Analyse die Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O$ bewies. Es trat also auch hier die gleiche Reaktion wie bei dem niedrigeren Homologen ein und man muß dieser Verbindung die Konstitution des bisher unbekanntes 2-Phenyl-3-*p*-tolylindons II ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) beilegen.

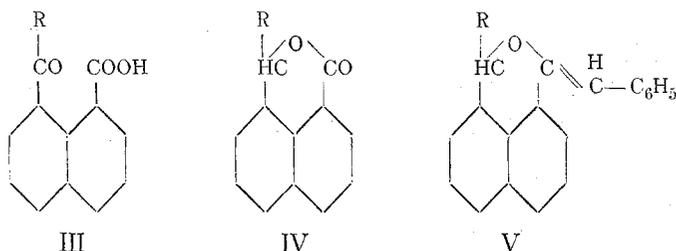
Hiermit ist also ein neuer Weg zur Darstellung von disubstituierten Indonen gegeben.

Zur Gewinnung des geeigneten Versuchsmaterials der Naphthalinreihe mußte zuerst ein neuer Weg zur Darstellung der bisher unbekanntes monosubstituierten Naphthalide ausgearbeitet werden.

Durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf Naphthalsäureanhydrid entstand die 8, α -Naphthoynaphthalin-1-carbonsäure III ($R = C_{10}H_7$), weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 208 bis 212°, die durch konzentrierte Schwefelsäure dunkelblau gefärbt werden. Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Eisessig reduzierte diese Verbindung zu dem bei 192 bis 194° schmelzenden α -Naphthylnaphthalid IV ($R = C_{10}H_7$), das mit Benzylmagnesiumchlorid eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{29}H_{20}O$ gab, der man die Konstitution eines α -Naphthylbenzalnaphthalans V ($R = C_{10}H_7$) zuerkennen muß.

Die gleiche Reaktionsfolge führte vom Naphthalsäureanhydrid und *o*-Tolylmagnesiumbromid ausgehend über die bei 183 bis 184° schmelzende 8,*o*-Toluylnaphthalin-1-carbonsäure III ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) zum *o*-Toluylnaphthalid IV ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$), das wieder durch Benzylmagnesiumchlorid in eine gelbe Verbindung $C_{26}H_{20}O$ vom

Schmelzpunkt 125 bis 127° umgewandelt wurde, der man analog die Struktur eines *o*-Tolylbenzalnaphthalans V ($R = C_6H_4 \cdot CH_3$) zu erkennen muß.



Experimentelles.

Benzalphenylphthalan ($IR = C_6H_5$).¹

Zu einer Lösung von 10 g Phenylphthalid in absolutem Benzol wurde eine ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, bereitet aus 7 cm Benzylchlorid und 1.4 g Magnesium, zutropfen gelassen. Nach längerem Stehen wurde das Gemenge mit verdünnter Salzsäure zersetzt, von der benzolisch-ätherischen Schichte das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des gebildeten Diphenyläthans der Wasserdampfdestillation unterworfen. Vom zurückbleibenden Harze wurden nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 5.3 g gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 128 bis 131° erhalten. Nach mehrwöchigem Stehen verharzt die Verbindung.

0.1967 g Substanz gaben 0.6391 g CO_2 und 0.1057 g H_2O .

Ber. für $C_{21}H_{16}O$: 88.690% C und 5.800% H.

Gef.: 88.610% C und 6.010% H.

0.0104 g Substanz in 0.1371 g Kampfer gaben eine Depression von 10.3°

Molekulargewicht von $C_{21}H_{16}O = 284.13$.

Gef.: 294.6

Umwandlung des Benzalphenylphthalids in Diphenylindon ($IR = C_6H_5$).

1 g Benzalphenylphthalan wurde in Chloroform gelöst und mit 0.57 g Brom versetzt. Unter gelinder Wärmeentwicklung entsteht Bromwasserstoffsäure. Nach längerem Stehen wird mit Wasser und schwefeliger Säure ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wobei rote Krystalle vom Schmelzpunkt 153 bis 155° gewonnen wurden. Ein Mischschmelzpunkt mit Diphenylindon zeigte keine Depression.

¹ Dieser und der folgende Versuch wurden von Herrn Walter Handl ausgeführt.

Benzal-*p*-tolylphthalan (I R = C₆H₄.CH₃)

wurde analog dem Benzalphenylphthalan aus 10 g *p*-Tolylphthalid und einer aus 5·31 g Benzylchlorid und 0·8 g Magnesium bereiteten Lösung von Benzylmagnesiumchlorid dargestellt. Der nach der Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand wird am besten aus Toluol umkrystallisiert. Die reine Verbindung ist farblos und schmilzt von 150 bis 155° Ausbeute 50%₀ der Theorie.

0·1744 g Substanz gaben 0·5655 g CO₂ und 0·0987 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₈O: 88·55%₀ C und 6·08%₀ H.

Gef.: 88·43%₀ C und 6·21%₀ H.

2-Phenyl-3-*p*-tolylindon (II R = C₆H₄.CH₃)

2 g Benzal-*p*-tolylphthalan und 1 g Brom wurden in der bei der Darstellung des Diphenylindons beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Der so erhaltene Körper scheidet sich aus Alkohol oder Eisessig in roten Krystallen vom Schmelzpunkt 136 bis 137° ab. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe.

2·930 mg Substanz gaben 1·540 mg H₂O und 9·550 mg CO₂.

Ber. für C₂₂H₁₆O: 89·15%₀ C und 5·44%₀ H.

Gef.: 88·89%₀ C und 5·88%₀ H.

8- α -Naphthoyl-1-naphthoesäure (III R = C₁₀H₇)

12 g gereinigtes und bei 150° getrocknetes Naphthalsäureanhydrid wird mit 1 l trockenen Toluols zum Sieden erhitzt, wobei der größte Teil in Lösung geht. Hierauf wird etwas abgekühlt und unter Umschütteln mit einer aus 17 g α -Bromnaphthalin und 2 g Magnesium bereiteten ätherischen Lösung von α -Naphthylmagnesiumbromid versetzt. Unter Wärmeentwicklung scheidet sich ein gelber Niederschlag aus. Nach längerem Stehen wird mit verdünnter Salzsäure zersetzt und nach dem Abheben das Lösungsmittel abgeblasen. Der gelbe feste Rückstand wird durch wenig Äther von anhaftenden harzigen Verunreinigungen befreit und durch Umlösen aus Alkohol und Eisessig in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 208 bis 212° erhalten. Die Ausbeuten schwanken zwischen 55 bis 65%₀ der Theorie an reiner Säure. In konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Substanz zuerst blaue Farbe, die bei höherer Temperatur in rotbraun umschlägt, wobei die Substanz weitgehend verändert wird.

0·1782 g Substanz gaben 0·5268 g CO₂ und 0·0667 g H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₃: 80·95%₀ C und 4·33%₀ H.

Gef.: 80·62%₀ C und 4·19%₀ H.

8-*o*-Toluyyl-1-naphthoesäure (III R = C₆H₄.CH₃)

10 g Naphthalsäureanhydrid, 10·8 g *o*-Bromtoluol und 1·53 g Magnesium wurden in der vorstehend beschriebenen Weise zur

Reaktion gebracht, das so erhaltene gelbe, krümelige Rohprodukt wird in Alkohol gelöst, wobei sich die unveränderte Naphthalsäure zuerst abscheidet. Aus der eingeengten Mutterlauge fällt die 8, *o*-Toluyyl-1-naphthoesäure aus. Zur Analyse mehrmals aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 183 bis 184°. Ausbeute 70% der Theorie.

0.1751 *g* Substanz gaben 0.5053 *g* CO₂ und 0.0798 *g* H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₄O₃: 78.60% C und 4.86% H.

Gef.: 78.70% C und 5.10% H.

α -Naphthynaphthalid (IV R = C₁₀H₇).

6 *g* Naphthoynaphthoesäure wurden in 24 *g* Eisessig gelöst und mit 6 *g* 50prozentiger Jodwasserstoffsäure und mit 6 *g* roten Phosphors am Rückflußkühler 1 bis 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Mit 50 bis 70 *cm*³ heißen Eisessigs verdünnt, wird die Lösung vom roten Phosphor über Glaswolle abfiltriert und nach dem Erkalten mit Wasser das Laktone gefällt. Mit 2 *n* Kalilauge wird aus dem Rohprodukt unveränderte α -Naphthoynaphthoesäure entfernt und der Rückstand aus wenig Eisessig in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 192 bis 194° erhalten. Ausbeute 60 bis 65% der Theorie an einmal umkrystallisierter Substanz.

0.1838 *g* Substanz gaben 0.5709 *g* CO₂ und 0.0732 *g* H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₄O₂: 85.13% C und 4.55% H.

Gef.: 84.71% C und 4.46% H.

o-Tolynaphthalid (IV R = C₆H₄CH₃).

Nach derselben Vorschrift wurde unter Einhaltung gleicher Mengenverhältnisse das *o*-Tolynaphthalid aus 8-*o*-Toluyyl-1-naphthoesäure erhalten. Der bisweilen ölige Rückstand wird durch Extraktion mit 2 *n* Kalilauge vom Ausgangsmaterial befreit und aus 80prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Analysenrein konnte die Substanz durch abwechselndes Umlösen aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle und aus 80prozentiger Essigsäure in weißen Krystallen vom Schmelzpunkt 146 bis 150° erhalten werden.

0.1732 *g* Substanz gaben 0.5242 *g* CO₂ und 0.0815 *g* H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₄O₂: 83.18% C und 5.15% H.

Gef.: 82.54% C und 5.27% H.

Di- α -naphthylmethan-8-carbonsäure.

3 *g* α -Naphthynaphthalid löst man in wenig siedenden Alkohol und versetzt allmählich unter weiterem Kochen mit der zehnfachen

Menge 3prozentigen Natriumamalgams. Nach acht bis zehn Stunden ist diese Reaktion beendet. Die vom Quecksilber abgeessene Lösung wird zur Trockene eingedampft. Beim Versetzen des Rückstandes mit heißem Wasser geht das Natriumsalz der Dinaphthylmethancarbonsäure in Lösung, während sich das unveränderte Lakton abscheidet. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gewinnt man die freie Säure in weißen amorphen Flocken. Ihre mit geglühten Natriumsulfat getrocknete Lösung in Äther scheidet beim Verdunsten Krystalle vom Schmelzpunkt 160 bis 162° ab. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird die Verbindung rotbraun gefärbt.

19·995 mg Substanz gaben 61·310 mg CO₂ und 9·700 mg H₂O.

Ber. für C₂₂H₁₆O₂: 84·580/0 C und 5·170/0 H.

Gef.: 83·790/0 C und 5·440/0 H.

α -Naphthylbenzalnaphthalan (VR = C₁₀H₇).

Zu einer benzolischen Lösung von 2·5 g α -Naphthyl-naphthalid wurde eine aus 1·27 g Benzylchlorid und 0·30 g Mg bereitete ätherische Lösung von Benzylmagnesiumchlorid hinzugefügt. Nach längerem Stehen und Zersetzen mit Salzsäure wird das Lösungsmittel mit Wasserdampf abgeblasen. Die Verbindung stellt gelbe verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 177° aus Eisessig dar. Ausbeute 60/0 der Theorie.

0·1679 g Substanz gaben 0·5553 g CO₂ und 0·0822 g H₂O.

Ber. für C₂₉H₂₀O: 90·590/0 C und 5·250/0 H.

Gef.: 90·200/0 C und 5·480/0 H.

o-Tolylbenzalnaphthalan (VR = C₆H₄·CH₃).

Konnte ebenfalls in vorstehend beschriebener Weise aus 4 g *o*-Tolyl-naphthalid und einer aus 2·30 g Benzylchlorid und 0·44 g Magnesium bereiteten ätherischen Lösung von Benzylmagnesiumchlorid, wobei ersteres in 50 cm³ Benzol gelöst war, dargestellt werden. Das so erhaltene Rohprodukt konnte durch Auslaugen mit 20 cm³ Alkohol vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt werden. Aus der heißen Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten lange gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 127° ab. Ausbeute 50/0 der Theorie an reiner Substanz.

0·1745 g Substanz gaben 0·5737 g CO₂ und 0·0951 g H₂O.

Ber. für C₂₆H₂₀O: 89·620/0 C und 5·780/0 H.

Gef.: 89·660/0 C und 6·100/0 H.