

## Zur Oxydation des $\beta$ -Naphthols

Von

Otto Dischendorfer und Werner Danziger

(Aus dem Institute für organisch-chemische Technologie an der Technischen Hochschule in Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1927)

Wie E. Ehrlich und R. Benedikt<sup>1</sup> gezeigt haben, gelingt es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, das  $\beta$ -Naphthol in stark alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat so zu oxydieren, daß eine Säure mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen entsteht, die als *o*-Zimtcarbonsäure erkannt worden ist. Die Reaktion verläuft aber keineswegs glatt. Die Ausbeuten an *o*-Zimtcarbonsäure sind gering, sie betragen nur 6.5 Gewichtsprocente des angewandten Naphthols. Daneben entstehen beträchtliche Mengen harzartiger Körper und eines roten bis violetten Farbstoffes, außerdem ungefähr zwei Gewichtsprocente einer neuen gut krystallisierbaren Säure,<sup>2</sup> die von E. Ehrlich<sup>3</sup> einer eingehenden Untersuchung unterzogen wurde.

Zur Gewinnung der letzteren säuert er die ursprüngliche Kaliumpermanganatlösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach an, filtriert von sich abscheidenden roten Flocken rasch ab und übersättigt nun stark mit verdünnter Schwefelsäure. Nach längerem Stehen werden die inzwischen abgeschiedenen hellbraunen Harzkrusten abfiltriert und getrocknet. Durch mehrfaches Ausziehen mit Äther-Alkohol, Einengen und darauffolgendes mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol läßt sich aus ihnen die neue Säure frei von *o*-Zimtcarbonsäure gewinnen. Zur Analyse reinigt Ehrlich die Säure noch über ihr Bariumsalz. Er erhält so Täfelchen vom Schmelzpunkt 281° und der Formel  $C_{20}H_{12}O_4$ . Außer dem eben erwähnten Bariumsalz  $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba + 7H_2O$  erhielt Ehrlich auch ein amorphes Silbersalz  $C_{20}H_{11}O_4Ag$  und einen Monoäthyläther  $C_{20}H_{11}O_4C_2H_5$ . Die Säure erwies sich also bei der Salz- und Esterbildung als einbasisch; dagegen zeigte sich bei der Ermittlung der Köttsdorferzahl,<sup>4</sup> daß ein Molekül Säure zwei Moleküle Kaliumhydroxyd absättigen kann.

Die Säure ließ sich mittels Natriumamalgam zu einer um zwei Wasserstoffatome reicheren Hydrosäure  $C_{20}H_{14}O_4$ <sup>5</sup> vom Schmelzpunkt

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie 9 (1888), 527.

<sup>2</sup> Sie wird im folgenden der Kürze halber als »die Säure« bezeichnet.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 10 (1889), 115.

<sup>4</sup> Zeitschr. für analyt. Chemie, 18, 199.

<sup>5</sup> Im folgenden kurz als Hydrosäure bezeichnet.

223 bis 224° reduzieren, deren Schmelze bei ungefähr 265° lebhaft Kohlendioxydentwicklung zeigte. Bei der Neutralisation durch Kaliumhydroxyd mit Phenolphthalein als Indikator trat Rotfärbung ein, als fast genau ein Molekül verbraucht worden war. Die Rotfärbung der Flüssigkeit verschwand jedoch allmählich, selbst nach neuerlichem Zusatz von Kaliumhydroxyd. Es wurde also noch Alkali verbraucht. Da auch ein Bariumsalz nach seinem Prozentgehalt an Barium<sup>1</sup> die Formel  $C_{20}H_{12}O_4Ba + 2H_2O$  zu haben schien, bezeichnete Ehrlich die Hydrosäure als zweibasisch.

Irgendeine Vorstellung über die Struktur der Säure oder ihrer Derivate hat Ehrlich nicht entwickelt.

Wir haben uns das Ziel gesetzt, diese Lücke in der Kenntnis vom Abbau des  $\beta$ -Naphthols auszufüllen.

Eine Nacharbeit von unserer Seite brachte im allgemeinen die Bestätigung der Ergebnisse Ehrlich's. Wir erhielten so die Säure  $C_{20}H_{12}O_4$ , ebenso das Barium- und das Silbersalz, den Äthyl- und neuerdings auch den Methylester der Säure. Sie alle beweisen, daß die Säure einbasisch ist. Bei der Titration mit alkoholischem Kali und mit Phenolphthalein als Indikator wird ein Äquivalent Alkali sofort neutralisiert; damit ist aber der Alkaliverbrauch nicht zu Ende, es wird vielmehr allmählich ein weiteres Äquivalent verbraucht. Die Säure ist also einbasisch, verhält sich aber gegen Alkalien zweibasisch. Neben einer freien Carboxylgruppe muß noch ein Laktoring existieren, der sich aufspalten läßt. Beim Ansäuern scheidet sich wieder die ursprüngliche einbasische Säure ab. Der Laktoring schließt sich also leicht wieder. Die Säure läßt sich weder oximieren noch acetylieren oder benzoyleieren, es sind keine freien Carbonyl- oder Hydroxylgruppen vorhanden. Die Säure ist ungesättigt. Durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff geht sie in die schon von Ehrlich erhaltene Hydrosäure  $C_{20}H_{14}O_4$  über. Wie wir erstmals feststellen konnten, nimmt sie zwei Atome Brom auf. Die entstehende Dibromadditionsverbindung spaltet allerdings schon bei der Reinigung mit siedendem Alkohol ein Molekül Bromwasserstoff ab und bildet eine Monobromsäure  $C_{20}H_{11}BrO_4$ , die durch einen Äthylester als einbasisch charakterisiert werden konnte.

Die erwähnte Hydrosäure verhält sich gegen Brom außerordentlich träge; sie enthält also offenbar keine ungesättigte Äthylenbindung mehr. Sie gibt in alkalischer Lösung mit Äthyljodid einen Monoäthylester. Das von Ehrlich analysierte Bariumsalz konnten wir nicht in einwandfreier Weise herstellen, es enthielt stets schwankende Mengen Barium; dieselbe Beobachtung hatte schon Ehrlich an anderen Metallsalzen der Säure gemacht, die er deshalb als für die Analyse ungeeignet bezeichnete. Bei der

<sup>1</sup> Eine Krystallwasserbestimmung Ehrlich's gab freilich recht abweichende Werte.

Titration verhält sich die Hydrosäure wie die ursprüngliche Säure, auch sie neutralisiert 1 Mol Alkali sofort, ein zweites erst allmählich. Sie enthält daher ebenfalls eine freie und eine laktonartig gebundene Carboxylgruppe, welche letztere im Verhalten gegen Alkali zur Geltung kommt. Aus der alkalischen Lösung läßt sich insbesondere nach dem längeren Stehen oder nach dem Kochen nicht ohne weiteres die ursprüngliche Säure wieder gewinnen. Der geöffnete Laktonring schließt sich hier schwerer als bei der nicht hydrierten Säure. Die Hydrosäure läßt sich weder oximieren noch acylieren.

Von großem Wert war die Entdeckung, das sich die Säure durch Destillation im Kohlendioxidstrom bei gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von 1 Molekül Kohlendioxid zu einer Verbindung  $C_{19}H_{12}O_2$  abbauen läßt, die nur eine laktonartig gebundene Carboxylgruppe besitzt. Dieses Destillationsprodukt nimmt sehr leicht zwei Atome Brom auf, eines davon wird beim Umkrystallisieren sehr rasch wieder als Bromwasserstoff abgegeben, so daß ein Monobromsubstitutionsprodukt der Formel  $C_{19}H_{11}BrO_2$  entsteht, das wie die übrigen Körper schön krystallisiert.

Auch die Hydrosäure wurde der Destillation unterworfen, sie lieferte einen Körper der empirischen Zusammensetzung  $C_{19}H_{14}O_4$  mit dem Schmelzpunkt  $264^\circ$ . Da dieser im Vergleich zum Schmelzpunkt des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Destillationsproduktes der Säure enorm hoch war, vermuteten wir, daß es sich ähnlich dem von Simonis und Peters<sup>1</sup> durch Reduktion von 4-Methylcumarin dargestellten Dimethyl-tetrahydrodicumarinyl hier um ein Doppelmolekül handle. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raß zeigte aber, daß dies nicht der Fall ist.

Nun galt es, die Frage nach der Struktur der Säure zu lösen. Da einige orientierende Oxydationsversuche bei den etwas spärlichen Mengen an Ausgangsmaterial zu keinem klaren Ergebnis führten, wandten wir uns synthetischen Versuchen zu, für die die bisherigen Untersuchungen bereits Richtlinien gaben.

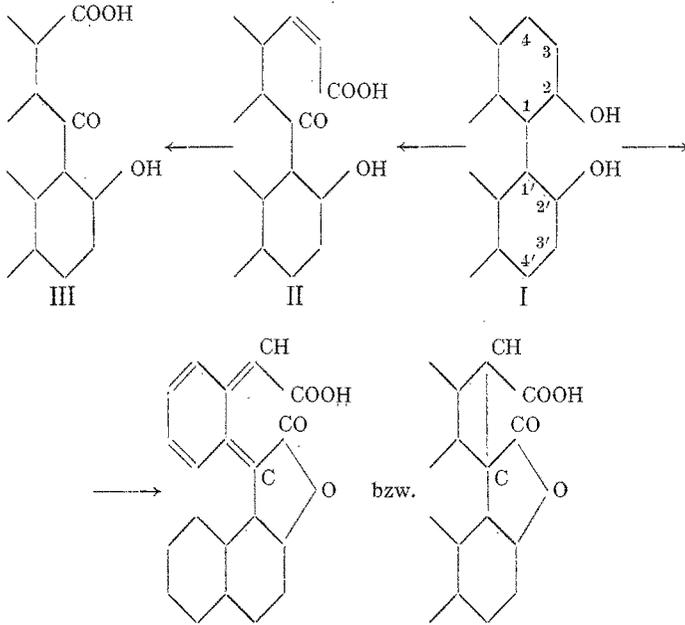
Die Säure kommt offenkundig durch Zusammenritt von zwei Naphthalinkomplexen zustande, und zwar unter Kohlenstoffbindung; denn die Säure enthält nur 4 Sauerstoffatome, die einer Carboxyl- und einer Laktongruppe angehören.

Die erste Stufe des mehrphasigen Vorganges könnte in der Bildung von  $\beta$ -Dinaphthol bestehen. Die weitere Oxydation könnte dann an den Stellen 1 und 2 des einen Naphthalinringes angreifen. Sehr wahrscheinlich war dieser Weg allerdings nicht, denn abgesehen davon, daß  $\beta$ -Dinaphthol (I) unter den hier erhaltenen Oxydationsprodukten des  $\beta$ -Naphthols bisher nicht gefunden wurde, war bei weiterer Oxydation 2-(2-Oxy-naphthoyl-(1))-zimtsäure (II) und 2-(2-Oxy-naphthoyl-(1))-benzoësäure (III)<sup>2</sup> zu erwarten. Eine

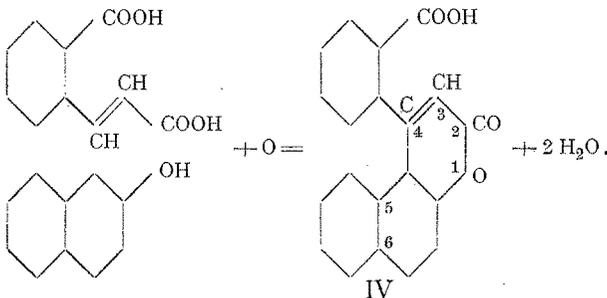
<sup>1</sup> Ber. 41 (1908), 833.

<sup>2</sup> Walder, Ber. 16, 299.

eventuelle Oxydation des  $\beta$ -Dinaphthols an den Stellen 2 und 3 würde etwa zu den folgenden freilich recht gezwungenen Formeln führen, die die beobachteten Umsetzungen der Säure nur zum Teil erklären:



Nahm man dagegen den Zusammentritt eines oxydierten Naphthalinkomplexes mit einem Molekül  $\beta$ -Naphthol an, gelangte man zu einer hypothetischen Formel, die alle an der Säure beobachteten Atomgruppen enthält. Die Säure konnte etwa die Struktur eines 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzcumarins (IV)<sup>1</sup> besitzen.

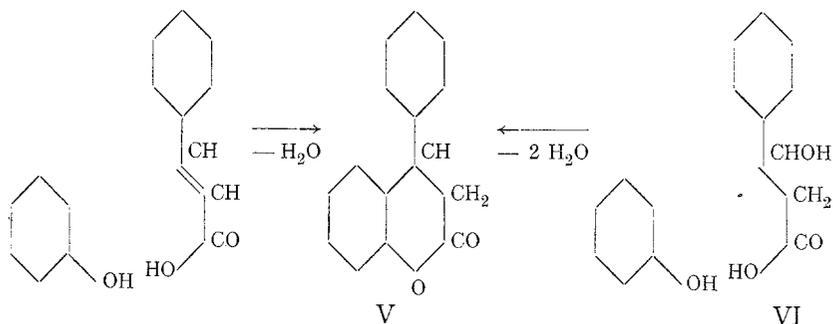


<sup>1</sup> Bezifferung nach Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, Nomenklatur nach Scholl, Ber. 44 (1911), 1662. Der alte Name  $\beta$ -Naphthcumarin ist un zweckmäßig und zudem nicht eindeutig. Vgl. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie, 2. Bd., III. Teil, p. 1105. Andere Strukturmöglichkeiten werden weiter unten erörtert.

Wir versuchten zunächst, durch gemeinsame Oxydation molarer Mengen von  $\beta$ -Naphthol und *o*-Zimtcarbonsäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu diesem Körper zu gelangen. Dieser Versuch lag um so näher, als ja gerade *o*-Zimtcarbonsäure bei der hier untersuchten Oxydation des  $\beta$ -Naphthols in beträchtlichen Mengen entsteht.

Die Synthese war nur dann als gelungen zu betrachten, wenn entsprechende Ausbeuten an Säure entstanden, denn auch das  $\beta$ -Naphthol allein mußte ja geringe Mengen an Säure liefern. Von dieser Überlegung aus mußte der Verlauf des Versuches als negativ bezeichnet werden.

Liebermann und Hartmann<sup>1</sup> haben durch Anlagerung von Zimtsäure an Phenol und Ringschluß das Dihydroderivat des 4-Phenylcumarins (V) dargestellt; Simonis und Fildermann<sup>2</sup> erreichten dasselbe durch Anlagerung von Phenylhydracrylsäure (VI) an Phenol. Durch Dehydrierung gelang es, daraus das 4-Phenylcumarin darzustellen.



Ähnlich beabsichtigten wir die Kondensation von  $\beta$ -Naphthol mit *o*-Zimtcarbonsäure oder mit der um 1 Molekül Wasser reicheren  $\beta$ -(2-Carboxyphenyl)-hydracrylsäure ( $\beta$ -Oxy- $\beta$ -(2-carboxyphenyl)-propionsäure), beziehungsweise mit dem Lakton<sup>3</sup> der letzteren zu einem 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzcumarinbihydrür durchzuführen; letzteres mußte dann identisch sein mit der Hydrosäure. (Formeln auf der nächsten Seite.)

Es gelang uns jedoch nicht, aus dem Reaktionsgemisch das erwartete Produkt zu isolieren.

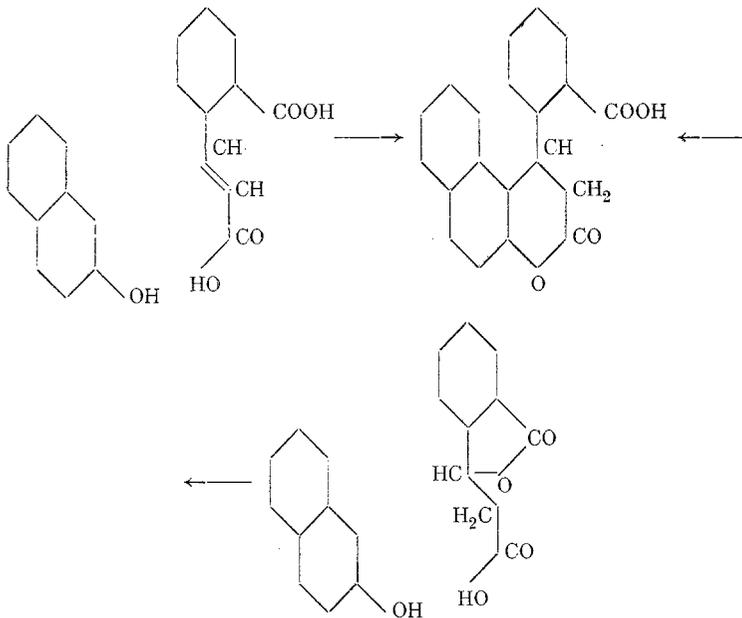
Phenol kann nicht mit Benzoylessigester zu 4-Phenylcumarin kondensiert werden. Erst wenn das in Betracht kommende Wasserstoffatom labilisiert wird wie etwa im Resorzin durch die

<sup>1</sup> Ber. 24 (1891), 2582; 25 (1892), 957.

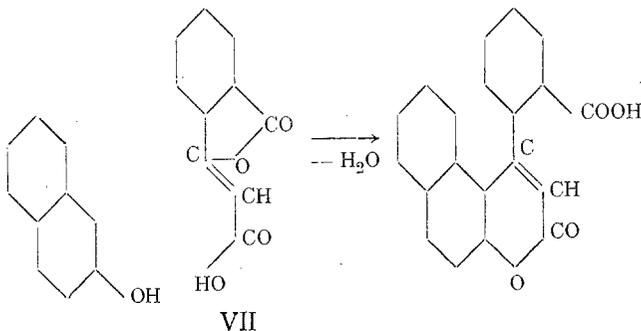
<sup>2</sup> H. Simonis, Die Cumarine, Stuttgart 1916, p. 132.

<sup>3</sup> Das Lakton entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *o*-Zimtcarbonsäure, vgl. Leupold, Ber. 34, 2833.

zweite *p*-ständige Hydroxylgruppe, läßt sich die Reaktion realisieren.<sup>1</sup>



Auch im  $\beta$ -Naphthol zeigt das neben der Hydroxylgruppe in 1-Stellung befindliche Wasserstoffatom stärkere Beweglichkeit, worauf zahlreiche Reaktionen hindeuten. So waren die

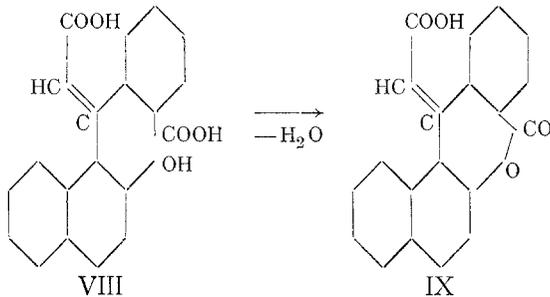


Aussichten für eine Synthese des 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzocumarins aus  $\beta$ -Naphthol und Benzoylessigester günstig. In der Erwägung, daß letzterer bei der Kondensation durch die konzentrierte Schwefelsäure ohnedies verseift und zu Phthalylessigsäure umgelagert worden wäre, verwendeten wir von vornherein unveresterte Phthalylessigsäure (VII) und kamen damit überraschend

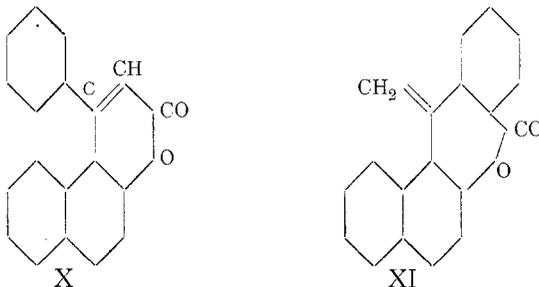
<sup>1</sup> H. Simonis, l. c.

glatt zum Ziel. Die entstehende Säure glich vollkommen der beim Abbau des  $\beta$ -Naphthols erhaltenen, sie gab dieselbe Bromsäure, dieselben Ester, dieselbe Hydrosäure und endlich dasselbe Destillationsprodukt.

Durch das Gelingen der Synthese war die angegebene Strukturformel der Säure sehr wahrscheinlich gemacht, aber nicht streng bewiesen. So konnte bei gleich erfolgender Kohlenstoffbindung zwischen der Phthalylessigsäure und dem  $\beta$ -Naphthol der Laktoring auch in der Weise zustande kommen, daß die kernständige Carboxylgruppe der ersteren mit der Hydroxylgruppe des  $\beta$ -Naphthols reagierte:



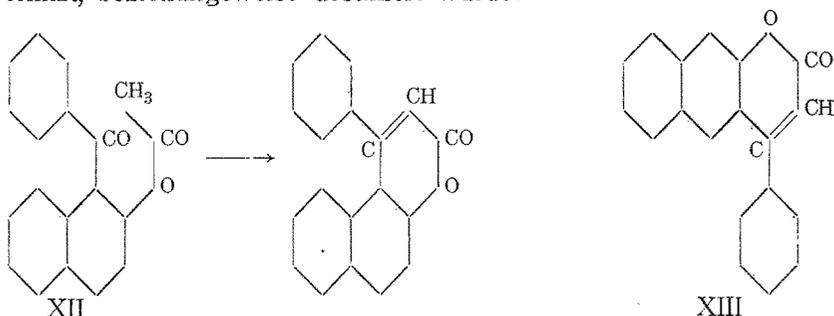
Hatte die Bildung eines derartigen siebengliedrigen Laktoringes auch einiges Unwahrscheinliche an sich, so konnte doch die Formel IX ebenso sämtliche an der Säure beobachteten Umsetzungen erklären wie Formel IV. Eine Entscheidung war aber leicht zu treffen, wenn es gelang, das Destillationsprodukt der Säure in durchsichtiger Weise zu synthetisieren. Die für letzteres in Betracht kommenden Strukturformeln sind recht verschieden; X wäre ein 4-Phenyl-5.6-benzcumarin, XI das Lakton des  $\alpha$ -(2-Oxynaphthyl(1))  $\alpha$ -(2-carboxyphenyl)-äthylens.



W. H. Perkin hat durch Acetylierung von Salizylaldehyd und nachfolgenden Ringschluß durch Destillation Cumarin dargestellt.<sup>1</sup> Analog sollte sich eine Verbindung der Formel X erhalten lassen, wenn 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin mit Essigsäureanhydrid

<sup>1</sup> Ann. 147 (1868), 230; 148 (1868), 206; Soc. (2), 6 (1868), 54.

und Natriumacetat verestert und das entstehende Acetat (XII) erhitzt, beziehungsweise destilliert wurde:



Perrier<sup>1</sup> hat durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\beta$ -Naphthol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein Benzoylnaphthol erhalten, bei dem die Stellung der Benzoylgruppe unsicher war. Mit Rücksicht darauf, daß K. Fries und K. Schimmelschmidt<sup>2</sup> den exakten Nachweis erbringen konnten, daß bei der unter den gleichen Bedingungen verlaufenden Reaktion mit Acetylchlorid die Substitution in 1-Stellung stattfindet und zum 1-Acetyl-2-oxynaphthalin führt, ist diese Verbindung als 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin anzusehen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat stellten wir das Acetat des letzteren mit dem Schmelzpunkt 90 bis 91.5° dar, das beim Erhitzen seiner Schmelze auf 130 bis 160° viel Gas entwickelte und unter Ringschluß in 4-Phenyl-5.6-benzocumarin überging. Zu seiner Reindarstellung destilliert man es am einfachsten bei einer Temperatur von über 300° im Kohlendioxidstrom ab. Es krystallisiert schön und gleicht in jeder Hinsicht dem aus der Säure erhaltenen Destillationsprodukte. Durch diese Synthese erscheint die Formel XI für das Destillationsprodukt ausgeschaltet, gleichzeitig aber auch die Möglichkeit des Eingreifens des Zimtsäurekomplexes in die 3-Stellung des  $\beta$ -Naphthols, was zu 4-Phenyl-6. 7-benzocumarin (XIII) geführt hätte.

Das Destillationsprodukt ist endgültig als 4-Phenyl-5.6-benzocumarin und die zu untersuchende Abbausäure des  $\beta$ -Naphthols als 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzocumarin anzusprechen. Die Hydrosäure<sup>3</sup> ist folgerichtig als 4-(2-Carboxyphenyl)-5.6-benzocumarinbihydrür und endlich die monobromsubstituierte Säure als 3-Brom-4-(2-carboxyphenyl)-5.6-benzocumarin zu bezeichnen. Die Benennung der übrigen Körper ergibt sich hieraus leicht.

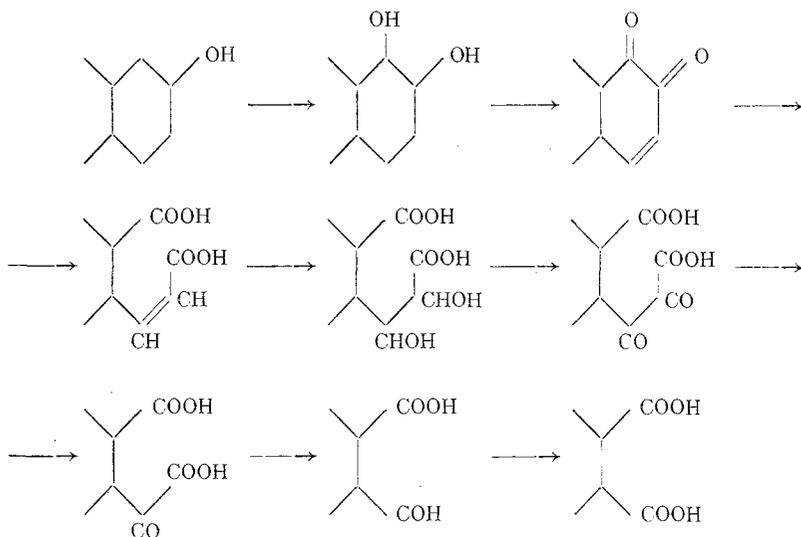
<sup>1</sup> Compt. rend. 116, 1141, 1299.

<sup>2</sup> Ber. 58 (1925), 2835.

<sup>3</sup> Die von E. Ehrlich als möglich hingestellte Identität der Hydrosäure mit der von Henriques (Ber. 21, 1614) durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphthol erhaltenen Säure  $C_{20}H_{14}O_8$  vom Schmelzpunkt 264° erscheint ausgeschlossen.

Es ist nicht ohne Interesse, die Entstehung der Säure im Hinblick auf den Gesamtverlauf der Oxydation des  $\beta$ -Naphthols zu betrachten. Dieser ist allerdings noch recht ungeklärt, da die Isolierung der einzelnen nebeneinander entstehenden Substanzen Schwierigkeiten macht und daher unter verschiedenen Bedingungen immer nur der eine oder der andere Abbaukörper gefaßt wurde.

$\beta$ -Naphthol wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung an der 1.2-Stelle angegriffen. Dabei entstehen verschiedene saure und wahrscheinlich auch nichtsaure Körper, wie die bei der Oxydation aufgefundenen Säuren einerseits, die oft in reichlicher Menge auftretenden noch nicht näher untersuchten Harze und Farbstoffe andererseits beweisen. Die Bildung der *o*-Zimtcarbonsäure ist verhältnismäßig einfach zu erklären, sie kommt offenbar über 1.2-Dioxynaphthalin und  $\beta$ -Naphthochinon zustande. Die *o*-Zimtcarbonsäure besitzt gemäß ihrer Doppelbindung noch Aufnahme-fähigkeit für Sauerstoff und wird daher bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat über die  $\beta$ -(2-Carboxyphenyl)-glyzerincarbonsäure<sup>1</sup> und die allerdings noch nicht bekannte,<sup>2</sup> aber sicherlich gegen Oxydantien recht unbeständige (*o*-Carboxybenzoyl)-glyoxylsäure zu (*o*-Carboxyphenyl)-glyoxylsäure<sup>3</sup> und schließlich zu Phthalaldehydsäure<sup>4</sup> und Phthalsäure abgebaut.



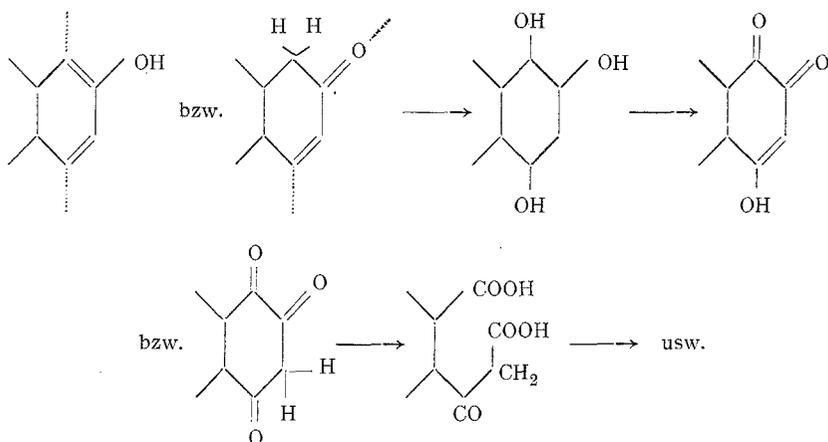
<sup>1</sup> Sie wurde durch Oxydation von  $\beta$ -Naphthochinon mit Chlorkalklösung erhalten. Ber. 27 (1894), 198.

<sup>2</sup> Maitland C. Boswell, Journ. of Physical Chem. 11 (1907), 119.

<sup>3</sup> Sie entsteht bei energischer Oxydation des  $\beta$ -Naphthols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Ber. 28, R. 490; 31, 369 C. 1907, II, 67; Ann. 240, 142.

<sup>4</sup> E. Ehrlich, Monatshefte für Chemie, 10, 574.

Neben der Oxydation des  $\beta$ -Naphthols in 1.2-Stellung scheint eine solche in 1.4-Stellung vor sich zu gehen, was durch die auch sonst bewährte Willstätter-Waser'sche Formel des Naphthalins und  $\beta$ -Naphthols sehr gut begründet wird. Es kann dabei im besonderen für die Erklärung der Oxydation in 4-Stellung auch die Verteilung der Partialvalenzen in der Ketoform des  $\beta$ -Naphthols herangezogen werden. Man gelangt so über das 1,2,4-Trioxynaphthalin und das 4-Oxy-naphthochinon-(1,2)<sup>1</sup> zur *o*-Carbobenzoylessigsäure.<sup>2</sup> Die weitere Oxydation der letzteren führt dann zu denselben Produkten wie der zuerst beschriebene Oxydationsverlauf.



Der Umstand, daß die Produkte dieser zweiten Reihe bisher nicht gefunden wurden, scheint uns durchaus nicht gegen einen derartigen Oxydationsverlauf zu sprechen. R. Arthur Daly<sup>3</sup> konnte nämlich durch vergleichende Geschwindigkeitsmessungen der Oxydation von Naphthalin einerseits und verschiedenen möglichen Abbauprodukten desselben andererseits zeigen, daß im Gegensatz zu einer Reihe anderer Substanzen gerade  $\alpha$ -Naphthochinon und *o*-Carbobenzoylessigsäure als Zwischenprodukte beim Abbau des Naphthalins zur Phthalsäure in Betracht kommen, da sie sehr rasch weiter oxydiert werden. Letzteres Verhalten macht aber sicher eine Isolierung sehr schwer. Unter der Annahme, daß das 4-(2-Carboxyphenyl)-5,6-benzcumarin hier wie bei unserer Synthese durch Kondensation von  $\beta$ -Naphthol und *o*-Carbobenzoylessigsäure sich bildet, wäre letztere damit im Oxydationsgemisch des

<sup>1</sup> Graebe und Ludwig, Ann. 154, 324.

<sup>2</sup> Sie könnte theoretisch auch durch Wasserabspaltung von der  $\beta$ -(2-Carboxyphenyl)-glyzerincarbonsäure abgeleitet werden. Soweit bekannt, führt die Wasserabspaltung von letzterer aber in anderer Weise zu *o*-Carboxyphenylbrenztraubensäure, Ber. 27, 198 (1894).

<sup>3</sup> Journ. of Physical Chem. 11, 93 (1907); C. 1907, II, 67.

$\beta$ -Naphthols nachgewiesen. Sie würde ihren Nachweis dem Umstand verdanken, daß sie in ihrer Naphtholverbindung infolge der Laktonringbildung gegen Oxydantien widerstandsfähiger und durch die Vergrößerung ihres Moleküls schwerer löslich wird. Es müßte allerdings erst durch entsprechende Versuche ermittelt werden, ob die untersuchte Säure nicht auch auf einem anderen Weg zustande kommen kann, etwa durch Kondensation von je einem Molekül  $\beta$ -Naphthol mit einem Molekül  $\beta$ -Naphthochinon, Oxynaphthochinon oder 1, 2, 4-Trioxynaphthalin und darauffolgende Oxydation. Die Entstehung der Säure durch eine gemeinsame Oxydation von je einem Molekül  $\beta$ -Naphthol und *o*-Zimtcarbonsäure erscheint uns dagegen unwahrscheinlich. In Hinkunft wird man jedenfalls bei der alkalischen Oxydation des Naphthalins und seiner Derivate nicht nur Abbauprozesse, sondern auch Kondensationsvorgänge in weiterem Maß als bisher zu berücksichtigen haben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## Experimenteller Teil.

### I. Untersuchung der Säure.

#### Darstellung der Säure.<sup>1</sup>

[4-(2-Carboxyphenyl)-5, 6-benzcumarin,  $C_{20}H_{12}O_2$ , Formel IV.]

100 g technisches  $\beta$ -Naphthol werden in einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 3 l Wasser gelöst. Dann wird langsam und unter beständigem Umrühren eine Lösung von 200 g Kaliumpermanganat in 4 l Wasser mittels eines Hebers in dünnem Strahl zufließen gelassen. Eine Temperaturerhöhung findet hierbei nicht statt. Es scheiden sich aus der sich braun färbenden Lösung große Mengen Braunstein ab, welche nach kurzem Stehen der Reaktionsflüssigkeit abfiltriert werden. Das braune Filtrat wird nun mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Ein Überschuß an Schwefelsäure ist dabei strengstens zu vermeiden, da sonst durch Mitausfallen der Säure große Verluste entstehen. Es scheiden sich rote Flocken aus, welche sofort abfiltriert werden. Das gelbe Filtrat wird nun mit einem größeren Überschuß an verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Lösung trübt. Nach 24stündigem Stehen haben sich am Boden des Gefäßes braune harzige Krusten abgesetzt, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Sie werden nunmehr in ätherhaltigem Alkohol gelöst und von kleinen Verunreinigungen durch Filtrieren befreit. Die Lösung wird dann auf dem Wasserbad auf ein kleines Volumen von

<sup>1</sup> Das von uns angewandte Verfahren zur Darstellung und Reinigung der Säure schließt sich im wesentlichen an das von E. Ehrlich (l. c.) an.

ungefähr 100  $cm^3$  eingengt. Aus der rotbraunen Lösung scheidet sich beim Erkalten eine hellbraune Krystallmasse ab, welche durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Äther und Alkohol von der Mutterlauge getrennt wird. Zur Entfernung von beigemengter *o*-Zimtcarbonsäure wird das Produkt mit verdünntem Alkohol ausgekocht.

Nach dem Lösen in siedendem Alkohol und Versetzen mit dem doppelten Volumen heißen Wassers fallen sofort reichliche Mengen kleiner flimmernder Blättchen aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, getrocknet und nochmals umkrystallisiert. Im ganzen wurden so 3 *kg*  $\beta$ -Naphthol verarbeitet, wobei die Ausbeute an reiner Säure im günstigsten Fall 2.5 *g* auf 100 *g*  $\beta$ -Naphthol beträgt. Trotz mehrfachen Umkrystallisierens unter Verwendung von Tierkohle läßt sich die Substanz nicht rein weiß erhalten, sondern ist stets schwach gelblich gefärbt. Sie fängt bei 268° an leicht zu sintern und schmilzt bei 281 bis 282° zu einer fast farblosen klaren Flüssigkeit, die weiter erhitzt bei ungefähr 320° Gasblasen entwickelt. Um sicher zu sein, daß die geringe Menge entstehender Säure nicht einer schon im technischen  $\beta$ -Naphthol vorhandenen Beimengung ihre Entstehung verdankt, wurden die Oxydationsversuche mit besonders gereinigtem medizinischem  $\beta$ -Naphthol wiederholt. Sie lieferten die völlig gleichen Ergebnisse wie die vorhin beschriebenen.

Die Säure ist fast unlöslich in Ligroin, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol; sie löst sich schwer in Aceton, etwas besser in siedendem Alkohol (zirka 1:250), leicht in siedendem Eisessig und in Essigsäureanhydrid, sehr leicht auch schon in der Kälte in Pyridin. Verdünnte Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak lösen leicht. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die Säure kann bei einem Druck von 14 *mm* Hg aus einem in einem Rohr mit Luftbad befindlichen Porzellanschiffchen im Kohlendioxydstrom destilliert worden. Bei einer Luftbadtemperatur von ungefähr 300° scheiden sich im Rohre hellgelbe Krystalle ab, welche den Schmelzpunkt 281° und alle Eigenschaften des Ausgangsmaterials zeigen. Die Säure destilliert also unzersetzt.

Analyse einer viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten und bei 105° getrockneten Säure:<sup>1</sup>

3.719 *mg* Substanz gaben 1.37 *mg* H<sub>2</sub>O und 10.35 *mg* CO<sub>2</sub>.

3.635 *mg* » » 1.39 *mg* H<sub>2</sub>O » 10.14 *mg* CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: H 3.80, C 75.95%;

gef.: H 4.13, 4.28; C 75.90, 76.08%.

<sup>1</sup> Die Ausführung der Analysen verdanken wir Herrn Dr. A. Soltys Assistenten am Medizinisch-Chemischen Institute der Universität in Graz.

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach Rast mußte wegen der Schwerlöslichkeit der Säure eine größere Menge Kampfer angewandt werden:

0·0095 g Substanz in 0·2502 g Kampfer gaben  $\Delta = 4\cdot5^\circ$ .

Ber. für  $C_{20}H_{12}O_4$ :  $M = 316$ ;

gef.:  $M = 338$ .

#### Titration der Säure.

0·2095 g Säure, gelöst in 30  $cm^3$  96prozentigem Alkohol, verbrauchen 6·72  $cm^3$  1 n-alkoholischer Kalilauge (Phenolphthalein als Indikator).

Ber.: Verbrauch an Kaliumhydroxyd für 1 g Säure bei Vorhandensein von einer Carboxylgruppe: 177·5 mg KOH;

gef.: 179·5 mg KOH.

Die durch einen kleinen Überschuß an alkoholischem Kali rotgefärbte Lösung entfärbt sich bei längerem Stehen allmählich, auch auf Zusatz von weiteren kleinen Mengen Alkali. Die Säure hat also eine freie Carboxylgruppe, während offenbar eine zweite alkalibindende latente Gruppe erst bei längerem Stehen in alkalischer Lösung in Freiheit gesetzt wird.

#### Bariumsalz der Säure.

1 g Säure wird in verdünntem Ammoniak gelöst. Nach dem Fortkochen des überschüssigen Ammoniaks wird heiß mit einer konzentrierten Lösung von Bariumazetat versetzt. Beim Erkalten fällt das Bariumsalz der Säure in weißen Krystallen aus. Es wird viermal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Zur Analyse wurde bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

4·965 mg Substanz gaben 1·497 mg  $BaSO_4$ .

Ber. für  $(C_{20}H_{11}O_4)_2Ba$ : Ba 17·86%;

gef.: Ba 17·74%.

#### Monoäthylester der Säure.

[4-(2-Carbäthoxyphenyl)-5, 6-benzcumarin,  $C_{20}H_{11}O_4C_2H_5$ ].

1 g Säure wurde mit der einfachen molekularen Menge Kaliumhydroxyd (1·8  $cm^3$  einer zehnprozentigen Lösung) in 30  $cm^3$  Alkohol gelöst und mit 5 g Jodäthyl 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das überschüssige Äthyljodid sowie der Alkohol bis auf einen kleinen Rest abdestilliert und der Rückstand in 100  $cm^3$  Wasser gegossen. Es trat eine milchige Trübung auf, welche sich beim Erwärmen oder Schütteln zu weißen Klumpen zusammenballte. Sie wurden nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser an der Luft getrocknet. Bei der folgenden Behandlung mit kaltem Chloroform bleiben nur kleine Mengen

unveresterter Säure ungelöst zurück. Die abfiltrierte Chloroformlösung wurde unter Zusatz von wenig Alkohol stehen gelassen. Beim Abdunsten hinterbleibt eine weiße Krystallmasse. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man Krystalle von vierseitig schiefer prismatischer Form mit rhombischer Basis und geringer Höhe. Sie schmelzen scharf und ohne Zersetzung bei 123 bis 124°.

Die Substanz löst sich leicht in kaltem Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leicht dagegen in heißem Alkohol. Natriumcarbonatlösung vermag den Ester nicht zu lösen, Natronlauge nur nach längerem Kochen; konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

4·630 mg Substanz gaben 1·92 mg H<sub>2</sub>O und 13·05 mg CO<sub>2</sub>.

4·410 mg        »        »        1·84 mg H<sub>2</sub>O   » 12·42 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: H 4·68, C 76·72%;

gef.: H 4·64, 4·66; C 76·87, 76·81%.

Beim vorherigen Kochen mit der zweifach molekularen Menge Kalilauge und nachherigem Verestern analog dem vorher angeführten Versuche wurde wieder nur der Monoäthylester erhalten.

### Monomethylester der Säure.

[4-(2-Carbomethoxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>].

1 g Säure wurde mit der einfach molekularen Menge Kaliumhydroxyd in 30 cm<sup>3</sup> Methylalkohol gelöst und mit 5 g Jodmethyl 3 Stunden an Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Jodmethyls und Einengen der Lösung wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser gefällt und die entstehende milchige Trübung durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen verdünnter Salzsäure ausgeflockt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden schwach gelbliche Blättchen erhalten, die bei 152 bis 153° scharf und ohne Zersetzung schmolzen. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln ist dieselbe wie beim Äthylester.

Die bei 105° getrocknete Substanz gab folgende Analysenwerte:

5·115 mg Substanz gaben 2·05 mg H<sub>2</sub>O und 14·36 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>: H 4·27, C 76·34%;

gef.: H 4·48, C 76·57%.

### Versuch zur Herstellung eines Oxims der Säure.

0·5 g Säure wurden in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 1·5 cm<sup>3</sup> einer zehnprozentigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und 1·8 cm<sup>3</sup> einer zehnprozentigen

Lösung von Natriumacetat in Wasser 3 Stunden gekocht. Nach dem Versetzen mit Wasser fiel wieder das unveränderte Ausgangsmaterial aus.

#### Versuche zur Acylierung der Säure.

- I. 0·2 g Säure wurden in 20  $cm^3$  15 prozentiger Natronlauge mit 1·5  $cm^3$  Benzoylchlorid eine Stunde geschüttelt. Es fand keine Einwirkung statt.
- II. 0·2 g Säure wurden in Pyridin mit 0·22 g *m*-Nitrobenzoylchlorid 1½ Stunden erhitzt. Beim Fällen mit Wasser erhielten wir die ursprüngliche Säure.
- III. Auch bei einstündigem Sieden der Säure in Essigsäureanhydrid erhielten wir das Ausgangsmaterial zurück.  
Die Säure läßt sich also weder oximieren noch benzoyleieren oder acetylieren.

#### Monobromsubstitutionsprodukt der Säure.

[3-Brom-4 (2-carboxyphenyl)-5, 6-benzcumarin,  $C_{20}H_{11}BrO_4$ .]

0·5 g Säure wurden in einem Gemisch von 30  $cm^3$  Äther und 45  $cm^3$  Alkohol heiß gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 0·5 g Brom in Äther versetzt. Die Lösung wurde an der Luft bei Zimmertemperatur abdunsten gelassen. Es hinterblieben schöne gelbe Krystalle. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Benzol schmilzt das Produkt bei 250 bis 252° ohne vorherige Sinterung oder Zersetzung. Erhitzt man jedoch die Schmelze weiter, so entwickelt sie bei ungefähr 274° lebhaft Gasblasen. Beim Trocknen auf 100° werden die Krystalle trübe.

Die Bromierung der Säure kann auch in anderer Weise vorgenommen werden. Die Säure ist an sich in Chloroform, Äther und Benzol so gut wie unlöslich, löst sich aber in diesen Lösungsmitteln auf Zusatz von Brom langsam auf. So trat vollständige Lösung ein, als wir 0·5 g Säure in einer Lösung von 0·5 g Brom in 50  $cm^3$  Chloroform über Nacht in einem verschlossenen Kolben stehen ließen. Beim Abdunsten des Chloroforms an der Luft hinterblieb eine rötliche glasige Masse, welche sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schiefe gelbe Prismen verwandeln ließ, die mit dem oben erhaltenen Produkt identisch waren.

Die Bromsäure löst sich kalt leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Pyridin, beim Erhitzen leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Die im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknete Substanz verliert beim Erhitzen auf 105° 1 Molekül Alkohol:

4·991 mg Substanz gaben 0·512 mg Gewichtsabnahme.  
3·322 mg       »       »       0·341 mg       »

Ber. für  $C_{20}H_{11}BrO_4 - C_2H_5OH$ :  $C_2H_5OH$  10·43%;  
gef.:  $C_2H_5OH$  10·26, 10·26%.

Analyse einer viermal aus Alkohol umkrystallisierten und bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrockneten Substanz:

|          |          |       |         |                  |     |          |                   |
|----------|----------|-------|---------|------------------|-----|----------|-------------------|
| 4·540 mg | Substanz | gaben | 1·53 mg | H <sub>2</sub> O | und | 9·94 mg  | CO <sub>2</sub> . |
| 5·106 mg | »        | »     | 1·81 mg | H <sub>2</sub> O | »   | 11·18 mg | CO <sub>2</sub> . |
| 4·512 mg | »        | »     | 1·99 mg | AgBr.            |     |          |                   |
| 5·340 mg | »        | »     | 2·32 mg | AgBr.            |     |          |                   |

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH: H 3·88, C 59·85, Br 18·12<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;  
gef.: H 3·77, 3·97; C 59·71, 59·77; Br 18·77, 18·49<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Äthylester der Monobromsäure.

[3-Brom-4-(2-carbäthoxyphenyl)-5, 6-benzcumarin, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>BrO<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.]

0·5 g Monoäthylester der Säure wurden in 20 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0·5 g Brom in Chloroform versetzt. Es wurde an der Luft bei Zimmertemperatur abdunsten gelassen. Die hinterbleibende rötlichgelbe Masse wurde viermal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so schöne vierkantige schiefe Prismen von gelber Farbe, die bei 134° ohne Zersetzung schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Pyridin, etwas weniger in Eisessig und Benzol; Alkohol löst nur in der Hitze gut. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man sofort eine gelbe Lösung.

Analyse der im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrockneten Substanz:

|          |          |       |         |                  |     |          |                   |
|----------|----------|-------|---------|------------------|-----|----------|-------------------|
| 4·341 mg | Substanz | gaben | 1·40 mg | H <sub>2</sub> O | und | 9·93 mg  | CO <sub>2</sub> . |
| 5·825 mg | »        | »     | 2·03 mg | H <sub>2</sub> O | »   | 13·35 mg | CO <sub>2</sub> . |
| 5·532 mg | »        | »     | 2·38 mg | AgBr.            |     |          |                   |
| 3·314 mg | »        | »     | 1·43 mg | AgBr.            |     |          |                   |

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>BrC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: H 3·57, C 62·41, Br 18·89<sup>0</sup>/<sub>10</sub>;  
gef.: H 3·61, 3·90; C 62·39, 62·51; Br 18·31, 18·36<sup>0</sup>/<sub>10</sub>.

### Dihydroprodukt der Säure.

[4-(2-Carboxyphenyl)-3, 4-dihydro-5, 6-benzcumarin, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.]

5 g Säure wurden in 2 l Wasser suspendiert und mit 500 g zweiprozentigem Natriumamalgam 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es trat allmählich Lösung der Säure ein. Nach beendeter Reduktion wurde vom Quecksilber abgegossen, abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Hierauf wurde die trockene Substanz mit Chloroform übergossen, wobei kleine Anteile an nicht hydrierter Säure ungelöst bleiben und von der in Lösung gehenden Hydrosäure abfiltriert werden können.

Die Chloroformlösung wurde an der Luft unter Zusatz von wenig Alkohol verdunsten gelassen, und die zurückgebliebenen Krusten wurden aus Benzol umkrystallisiert. Die Hydrosäure bildet ein weißes krystallinisches Pulver, welches bei  $221^\circ$  ohne Zersetzung schmilzt. Erst bei  $250$  bis  $260^\circ$  beginnt lebhaft Gasentwicklung.

Die Substanz löst sich leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Pyridin, Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, nur heiß in Benzol (ungefähr 1:250) und in Ligroin. Verdünnte Natronlauge, Sodalösung und Ammoniak lösen die Säure sehr leicht. Aus einer längere Zeit mit Natronlauge erwärmten Lösung fällt beim Ansäuern nicht mehr die unveränderte Säure aus, es scheint sich hier der Laktoring schwerer wieder zu schließen. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte gelb.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und bei  $105^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3·769 mg Substanz gaben 1·51 mg  $H_2O$  und 10·47 mg  $CO_2$ .

4·156 mg » » 1·63 mg  $H_2O$  » 11·51 mg  $CO_2$ .

Ber. für  $C_{20}H_{11}O_4$ : H 4·43, C 75·47 $\frac{0}{10}$ ;

gef.: H 4·48, 4·39; C 75·76, 75·53 $\frac{0}{10}$ .

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gab folgende Werte:

0·0108 g Substanz in 0·095 g Kampfer gaben  $\Delta = 14^\circ$ .

Ber. für  $C_{20}H_{11}O_4$ : M = 318;

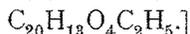
gef.: M = 324·8.

Die Hydrosäure addiert kein Brom. Erst bei langem Stehen ließen sich in dem entstandenen Produkt Spuren von Brom nachweisen.

Die Hydrosäure läßt sich ebensowenig wie die Säure oximieren, benzoylieren oder acetylieren.

### Monoäthylester der Dihydrosäure.

[4-(2-Carbäthoxyphenyl)-3, 4-dihydro-5, 6-benzcumarin,



0·5 g Dihydrosäure und die einfach molekulare Menge Kaliumhydroxyd ( $0·9 \text{ cm}^3$  einer zehnpromzentigen Kalilauge) wurden in  $20 \text{ cm}^3$  Alkohol gelöst und mit 5 g Äthyljodid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Äthyljodid sowie der Alkohol wurden bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, welcher in  $100 \text{ cm}^3$  Wasser gegossen wurde. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich an den Wänden des Gefäßes eine rötlich gefärbte glasige Masse abgesetzt, welche an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet wurde. Zur Trennung von unveresteter Säure wurde die Masse in einer Porzellanschale innig mit Ammoniak verrieben. Der ungelöst gebliebene Ester wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus Alkohol

umkrystallisiert. Die farblosen Krystalle haben die Gestalt vierseitiger dicker Prismen mit abgeschragten Enden und schmelzen bei 147 bis 149°.

Die Substanz löst sich leicht in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig und Benzol, ebenso in heißem Alkohol. Sodalösung löst nicht, Natronlauge erst bei längerem Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde die Substanz viermal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

5·002 mg Substanz gaben 2·38 mg H<sub>2</sub>O und 13·97 mg CO<sub>2</sub>.  
 5·080 mg » » 2·39 mg H<sub>2</sub>O » 14·22 mg CO<sub>2</sub>.  
 4·923 mg » » 2·31 mg H<sub>2</sub>O » 13·71 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: H 5·24, C 76·27%;  
 gef.: H 5·32, 5·26, 5·25; C 76·17, 76·34, 75·96%.

### Destillationsprodukt der Säure.

(4-Phenyl-5, 6-benzcumarin, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Formel X.)

Die Säure kann, wie oben bereits erwähnt, bei einem Druck von 14 mm Quecksilber unzersetzt destilliert werden. Zu einem ganz anderen Ergebnis gelangt man, wenn man die Destillation in der früher angegebenen Apparatur und im Kohlendioxidstrom, aber nunmehr bei gewöhnlichem Atmosphärendruck, vornimmt. Die geschmolzene Masse entwickelt dann bei einer Luftbadtemperatur von 300° Gasblasen. Steigert man die Temperatur auf 330 bis 350°, so destilliert ein rötliches, beim Erkalten teilweise krystallin erstarrendes Öl über. Letzteres wurde aus dem Rohr mit dreiprozentiger Natronlauge herausgelöst, der ungelöste Teil rasch abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Die braunrote Masse wurde zweimal aus verdünntem und nachher aus konzentriertem Alkohol umkrystallisiert. Es bilden sich schöne schwach gelbliche lange Nadeln, welche bei 161 bis 162° ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

Die Substanz löst sich sehr leicht in kaltem Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Pyridin, dagegen nur in der Hitze in Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Wäßrige Lauge löst auch beim Kochen nur langsam, rascher alkoholische Lauge.

Zur Analyse wurde die mehrmals aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bei 100° getrocknet.

4·320 mg Substanz gaben 1·88 mg H<sub>2</sub>O und 13·27 mg CO<sub>2</sub>.  
 4·044 mg » » 1·73 mg H<sub>2</sub>O » 12·44 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: H 4·44, C 83·79%;  
 gef.: H 4·87, 4·78; C 83·78, 83·89%.

Es wurde also bei der Destillation der Säure ein Molekül Kohlendioxyd abgespalten.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast gab folgende Werte:

0·0110 *g* Substanz in 0·1496 *g* Kampfer gaben  $\Delta = 11\cdot25^\circ$ .

Ber. für  $C_{19}H_{12}O_2$ :  $M = 272\cdot1$ ;

gef.:  $M = 261\cdot4$ .

### Monobromderivat des Destillationsproduktes der Säure.

(3-Brom-4-phenyl-5, 6-benzcumarin,  $C_{19}H_{11}BrO_2$ .)

0·2 *g* des eben beschriebenen Destillationsproduktes der Säure wurden in 15 *cm*<sup>3</sup> Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0·2 *g* Brom in Chloroform versetzt. Beim Abdunstenlassen an der Luft bei Zimmertemperatur hinterbleibt eine rötliche in Alkohol recht schwer lösliche glasige Masse. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Das schon einmal umkrystallisierte Produkt benötigt zum Wiederauflösen nur ungefähr ein Drittel der beim ersten Mal notwendigen Lösungsmittelmenge. Die feinen langen Nadeln sind hellgelb und schmelzen bei 198° ohne Zersetzung.

Der Körper löst sich leicht in der Kälte in Chloroform, Äther und Benzol, dagegen in Alkohol und Eisessig nur beim Erhitzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde viermal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 105° getrocknet.

6·304 *mg* Substanz gaben 1·93 *mg* H<sub>2</sub>O und 14·96 *mg* CO<sub>2</sub>.

4·797 *mg* » » 1·52 *mg* H<sub>2</sub>O » 11·35 *mg* CO<sub>2</sub>.

4·141 *mg* » » 2·34 *mg* AgBr.

5·189 *mg* » » 2·91 *mg* AgBr.

Ber. für  $C_{19}H_{11}BrO_2$ : H 3·16, C 64·95, Br 22·78%;

gef.: H 3·43, 3·55; C 64·72, 64·53; Br 24·05, 23·87%.

Die Substanz zeigt stets einen zu hohen Bromgehalt, offenbar infolge Beimengung eines schwer zu entfernenden höher bromierten Produktes.

### Destillationsprodukt der Dihydrosäure.

(4-Phenyl-3, 4-dihydro-5, 6-benzcumarin,  $C_{19}H_{14}O_2$ .)

1 *g* Hydrosäure wurde auf die für die Säure beschriebene Weise bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxydstrom destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von 225° schmilzt die Säure, bei 260° entwickelt die Schmelze Gasblasen. Bei weiterer Steigerung der Temperatur destilliert ein rötliches Öl über, welches teilweise krystallin erstarrt. Das Destillat wurde mit wenig Alkohol aus der Röhre herausgekocht; beim Abkühlen der Lösung fallen rötliche

Krystalle aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden feine farblose Nadelchen erhalten, die bei 264° scharf und ohne Zersetzung schmelzen.

Der Körper löst sich leicht in kaltem Chloroform, Äther, Pyridin, Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas schwerer in Aceton und recht schwer in Alkohol. Natronlauge löst erst nach längerem Kochen. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit gelber Farbe.

Zur Analyse wurde der Körper bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4·924 mg Substanz gaben 2·37 mg H<sub>2</sub>O und 14·98 mg CO<sub>2</sub>.  
 3·203 mg » » 1·56 mg H<sub>2</sub>O » 9·74 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: H 5·14, C 83·18<sub>0</sub>;  
 gef.: H 5·39, 5·45; C 82·97, 82·93<sub>0</sub>.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0·0039 g Substanz in 0·0405 g Kampfer gaben  $\Delta = 11·25^\circ$ .

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>: M = 274;  
 gef.: M = 342.

## II. Synthese der Säure.

### 4-(2-Carboxyphenyl)-5, 6-benzcumarin.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (Formel IV).

1 g aus Nitrobenzol umkrystallisierte Phthalylessigsäure wurde mit 0·76 g reinem  $\beta$ -Naphthol in 8 g konzentrierter Schwefelsäure kalt zur Lösung gebracht. Die Lösung nahm hierbei eine dunkelrote, leicht fluoreszierende Färbung an. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur tropfenweise auf Eis gegossen. Die sich hierbei ausscheidende gelbe Krystallmasse wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet. Beim Versetzen ihrer heißen alkoholischen Lösung mit dem doppelten Volumen heißen Wassers scheiden sich gelbliche flimmernde Krystalle ab, die bei 281° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit der bei der Oxydation von  $\beta$ -Naphthol erhaltenen Säure ergab keine Depression, ein Mischschmelzpunkt mit der bei 264° schmelzenden Phthalylessigsäure eine Depression von 30°.

Die Eigenschaften der synthetischen Säure stimmen vollkommen überein mit den Eigenschaften der untersuchten Abbausäure des  $\beta$ -Naphthols, ebenso haben wir uns von der Identität der Bromierungs-, Veresterungs- und Destillationsprodukte beider Säuren durch Mischschmelzpunkte und Eigenschaften, zum Teil auch durch Analysen überzeugt.

Die Säure zeigt die von Jordan und Thorpe<sup>1</sup> als für die 4-substituierten Cumarine charakteristisch erkannte Farbenreaktion beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid; sie liefert dabei eine hochrote Schmelze.

### III. Synthese des Destillationsproduktes der Säure.

#### 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin.<sup>2</sup>

Wir haben im wesentlichen nach der Vorschrift von Perrier<sup>3</sup> gearbeitet, welcher den Körper als  $\alpha$ -Benzoyl-2-oxynaphthalin beschrieben hat.

10·25 g  $\beta$ -Naphthol wurden mit 20 g fein gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid vermischt und mit 100 g Schwefelkohlenstoff versetzt. Hierauf wurden durch den Rückflußkühler in kleinen Portionen 10 g Benzoylchlorid zugegeben. Es trat eine starke Entwicklung von Chlorwasserstoff ein. Sobald sie nachließ, wurde das Reaktionsgemisch durch 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Abkühlen die Lösung zur Zersetzung des überschüssigen Aluminiumchlorids mit kleinen Stückchen Eis beschickt, der Schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf abgeblasen und die ausgeschiedenen braunen Klumpen auf der Absaugnutsche mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Nun wurde die Masse mit wenig Eisessig verrieben, einige Stunden stehen gelassen und abgesaugt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 138° erhalten.

Die Substanz löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform, Pyridin und Benzol, in der Siedehitze auch in Alkohol und Eisessig. Verdünnte Natronlauge löst leicht, konzentrierte Schwefelsäure mit rötlicher Farbe.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet:

4·564 mg Substanz gaben 13·700 mg CO<sub>2</sub> und 1·935 mg H<sub>2</sub>O.

3·477 mg » » 10·460 mg CO<sub>2</sub> » 1·485 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: C 82·22, H 4·870<sub>10</sub>;

gef.: C 81·87, 82·05; H 4·74, 4·770<sub>10</sub>.

#### Acetat des 1-Benzoyl-2-oxynaphthalins.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Formel XII.

1·5 g 1-Benzoyl-2-oxynaphthalin wurden mit 1 g frisch geschmolzenem Natriumacetat in 8 g Essigsäureanhydrid 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das überschüssige

<sup>1</sup> Soc. 107, 387 (1911), C. 1915, I, 1311.

<sup>2</sup> Auf einen Beweis der 1-Stellung der Benzoylgruppe konnte im Hinblick auf die inzwischen von Fries und Schimmelschmidt (Ber. 58, 2835 [1925]) für das analog dargestellte 1-Acetyl-2-oxynaphthalin erbrachten Strukturbeweise füglich verzichtet werden.

<sup>3</sup> C. r. 116, 1141

Essigsäureanhydrid durch Alkohol verestert und der gebildete Essigsäureäthylester abdestilliert. Beim Eingießen der Lösung in Wasser scheiden sich zähe braune Klumpen ab, welche auf Filtern gesammelt und an der Luft getrocknet wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol wurde das Acetat in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 90 bis 91·5° erhalten.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Pyridin, ebenso in heißem Alkohol und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn mit rötlicher Farbe. In Natronlauge ist er unlöslich.

Der vakuumtrockene Körper lieferte folgende Analysenwerte:

4·155 mg Substanz gaben 11·980 mg CO<sub>2</sub> und 1·685 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>: C 78·59, H 4·860/0;

gef.: C 78·64, H 4·540/0.

#### 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin.

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Formel X.

Wir gedachten erst durch langes (ungefähr 30stündiges) Kochen des 1-Benzoyl-2-naphthols mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat direkt zum 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin zu gelangen. Wir erhielten so aber nur das Acetat des ersteren.

Der Ringschluß läßt sich aber durch Anwendung höherer Temperaturen erreichen. Erhitzt man nämlich das ebenerwähnte Acetat auf 130°, so tritt in der dunkelbraunen Schmelze lebhaft Gasentwicklung auf. Es wird eine halbe Stunde lang auf 140 bis 160° erhitzt, die noch heiße flüssige Masse in ein geräumiges Porzellanschiffchen gegossen und in der für die Destillation der Säure beschriebenen Weise bei gewöhnlichem Druck im Kohlendioxidstrom destilliert. Bei einer Luftbadtemperatur von ungefähr 320° sammelt sich im kalten Teil des Rohres ein hellgelbes Destillat an, welches nach dem Erkalten zum größten Teil krystallin erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol werden hellgelbe lange Stäbchen vom Schmelzpunkt 161° erhalten. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Destillationsprodukt der Säure ergab keine Depression. Auch die Eigenschaften beider Substanzen sowie ihrer Derivate stimmen vollkommen überein.

4·976 mg Substanz gaben 2·03 mg H<sub>2</sub>O und 15·29 mg CO<sub>2</sub>.

5·573 mg        »        »        2·30 mg H<sub>2</sub>O        »        17·17 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>: H 4·44, C 83·790/0;

gef.: H 4·57, 4·62; C 83·80, 84·030/0.

Auch das 4-Phenyl-5, 6-benzcumarin gibt als 4-substituiertes Cumarinderivat beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid eine hochrote Schmelze.