

# Über eine Abbausäure des $\alpha$ -Naphthols

Von

Otto Dischendorfer

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1928)

O. Dischendorfer und W. Danziger<sup>1</sup> haben kürzlich die von E. Ehrlich und R. Benedikt<sup>2</sup> bei der Oxydation des  $\beta$ -Naphthols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung aufgefundene Abbausäure vom Schmelzpunkt 281° in ihrer Struktur als 4-(2-Carboxyphenyl)-5,6-benzcumarin  $C_{20}H_{12}O_4$  erkannt. Da E. Ehrlich in seiner Arbeit die allerdings schon von vornherein recht unwahrscheinliche Vermutung ausgesprochen hatte, es könnte das Dihydroprodukt  $C_{20}H_{14}O_4$  der eben genannten Säure vielleicht identisch sein mit einer von R. Henriques<sup>3</sup> beim analogen Abbau des  $\alpha$ -Naphthols erhaltenen, in ihrer Struktur unbekanntem Säure, schien es von Interesse, auch letztere genau zu studieren.

R. Henriques erhielt bei der Oxydation des  $\alpha$ -Naphthols mit alkalischer kalter Kaliumpermanganatlösung als erstes faßbares Produkt Phthalonsäure (*o*-Carboxyphenylglyoxylsäure) neben einer geringen Menge gelblicher Flocken, die beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure ausfielen. Die nähere Untersuchung der letzteren führte ihn zur Aufstellung der Formel  $C_{20}H_{14}O_8$ . Die Substanz ist nach Henriques eine Säure vom Schmelzpunkte 246° und gibt ein Bariumsalz der Formel  $(C_{10}H_6O_4)_2Ba$ ; sie liefert bei weiterer Oxydation *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure, verhält sich gegen Brom gesättigt, reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht und gibt mit Resorzin Fluoreszeinreaktion. Henriques hat ferner eine Phenylhydrazinverbindung vom Schmelzpunkte 175° dargestellt, der er die Formel  $C_{26}H_{18}N_2O_6$  gibt. Beim kurzen Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie unter heftiger Kohlensäureentwicklung zu Diphthalyl und einer bei 162–163° schmelzenden laktontartigen Substanz der Formel  $C_{19}H_{10}O_6$ . Letztere sollte nach der Gleichung  $C_{20}H_{14}O_8 = CO_2 + 4H + C_{19}H_{10}O_6$  entstanden sein; indessen gelang es Henriques nicht, bei der Reaktion das Entweichen von Wasserstoff nachzuweisen. Henriques, der selbst seine Angaben für nicht ganz sicher hält, verzichtet auf die Aufstellung einer Strukturformel.

<sup>1</sup> Monatsh. f. Ch. 48 (1927), 315.

<sup>2</sup> Monatsh. f. Ch. 9 (1888), 527.

<sup>3</sup> Ber. 21 (1889), 1614.

Ich erhielt die Säure auf dem von Henriques angegebenen Wege als in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Kristalle vom ungefähren Schmelzpunkte 246°. Letzterer ließ sich aber durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Phenol ganz wesentlich, nämlich bis auf 266°, erhöhen. Die Analyse und die Titration dieser so gereinigten Säure, ebenso die Analyse ihres Silber- und Bariums Salzes wiesen eindeutig auf eine andere Formel, als sie Henriques angegeben hatte, nämlich auf eine zweibasische Säure  $C_{16}H_{10}O_6$  hin. Unter den bekannten Säuren dieser Formel war ihr die Benzildicarbonsäure-(2,2') oder Diphthalylsäure mit dem Schmelzpunkte 273° sehr ähnlich. Unerklärlich war zunächst die Differenz der beiden Schmelzpunkte. Ich konnte mich jedoch davon überzeugen, was übrigens auch schon Graebe und Juillard<sup>4</sup> betonen, daß der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt der Diphthalylsäure selbst bei analysereinen Präparaten nur sehr schwer zu erreichen ist. Ich stellte deshalb über das Silber-salz den Äthylester der Säure her, der sich tatsächlich mit dem Benzil-*o, o'*-dicarbonsäure-äthylester als identisch erwies. Die von Henriques gefundene Säure ist also Benzil-dicarbonsäure (2,2') (I).

Es galt nun noch, die von Henriques gefundene lakton-artige Substanz mit dem Schmelzpunkte 162—163° aufzuklären. Ich erhielt das Produkt in farblosen, würfelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkte 164° (unkorr.); es ließ sich leicht wieder in die Säure zurückverwandeln und lieferte Analysenwerte, die eindeutig auf die Formel  $C_{16}H_8O_5$  führten. Nun haben einerseits Graebe und Juillard<sup>5</sup> aus Benzildicarbonsäure (2,2') durch Erhitzen mit Eisessig auf 200° ein Anhydrid dieser Formel vom Schmelzpunkte 164.5—165° erhalten. Andererseits aber konnten die genannten Forscher ebenso wie vor ihnen schon Ador<sup>6</sup> bei der Hitzezersetzung der Benzildicarbonsäure nur Diphthalyl und Phthalsäureanhydrid nachweisen. Eine genaue Nachuntersuchung meinerseits ergibt, daß bei kurzem Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt tatsächlich zuerst das Anhydrid in beträchtlichen Mengen unter Abspaltung von Wasser (nicht Kohlendioxyd und Wasserstoff) neben wenig Diphthalyl und Phthalsäureanhydrid entsteht; doch dieses Anhydrid zerfällt bei längerem Erhitzen in Diphthalyl und Phthalsäureanhydrid. Da oben genannte Forscher stets eine Stunde lang erhitzen, ist ihnen natürlicherweise das Zwischenprodukt entgangen. Wegen seiner Farblosigkeit nehme ich für das Anhydrid die untenstehende laktoide Formel (II)<sup>7</sup> an; beim Erhitzen desselben wird Phthalsäureanhydrid abgespalten, das

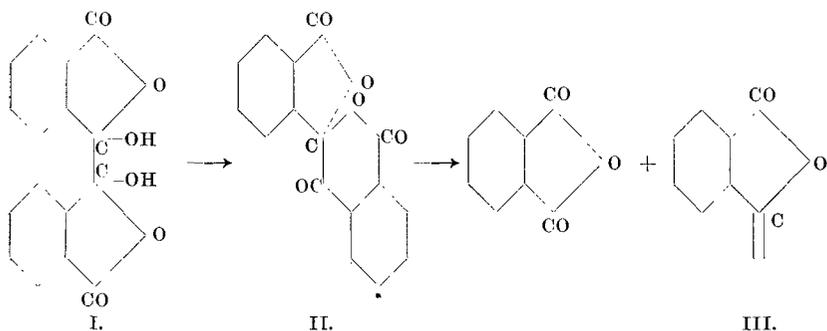
<sup>4</sup> Ann. 242 (1887), 229.

<sup>5</sup> l. c.

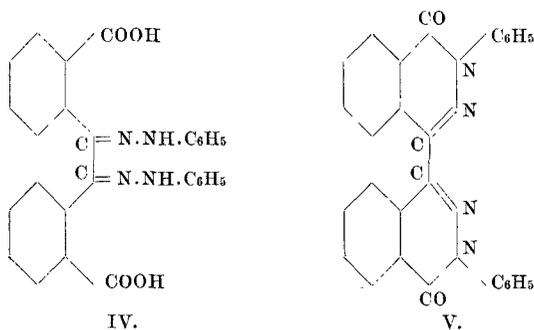
<sup>6</sup> Ann. 164 (1872), 243.

<sup>7</sup> Andere Formeln mit normaler Säureanhydridbindung oder gar mit Äthylen-oxydbindung sind höchst unwahrscheinlich.

größtenteils heraussublimiert, während je zwei der nebenher entstehenden Reste (III) sich sofort zum Diphthalyl vereinigen. Die von Henriques beim Schmelzen des Anhydrids beobachtete Bildung eines höher schmelzenden Körpers (Diphthalyl) findet so eine einfache Erklärung.



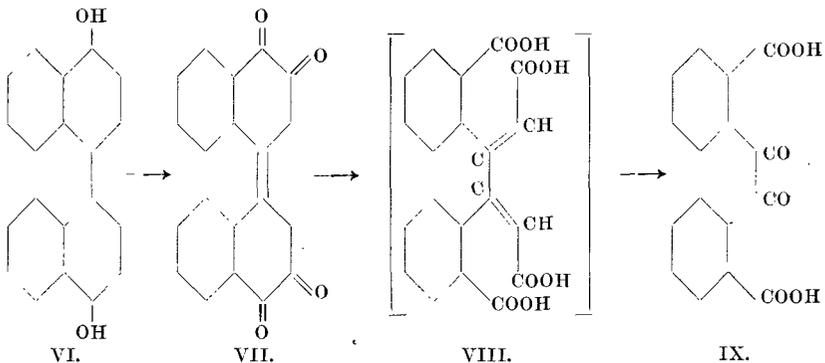
Kocht man die Säure mit Alkohol und überschüssigem Phenylhydrazin gerade bis zu ihrer Auflösung, erhält man weiße Nadelchen vom Zersetzungspunkte  $175^{\circ}$ , denen ihr erster Darsteller Henriques auf Grund einer irrtümlichen Stickstoffbestimmung die Formel  $C_{26}H_{18}N_2O_6$  gegeben hat. Wie nunmehr festgestellt wurde, hat die Substanz die Formel  $C_{28}H_{22}N_4O_4$ ; sie löst sich schon in kaltem Ammoniak auf und ist das Bisphenylhydrazon der Benzil-dicarbonsäure-(2, 2') (IV). Neben diesem bildet sich, bei längerem Kochen sogar ausschließlich, ein zweiter Körper  $C_{28}H_{18}N_4O_2$  von sehr ähnlichem Aussehen und dem Schmelzpunkte  $305-306^{\circ}$ . Er besitzt zwei Moleküle Wasser weniger als IV und ist das Bis-phenyllactazam<sup>s</sup> der Benzil-dicarbonsäure-(2, 2') (V). Beide Verbindungen wurden auch aus reiner Benzil-dicarbonsäure (2, 2') erhalten.



Wie bei der Oxydation des  $\beta$ -Naphthols findet also auch bei der analogen Oxydation des  $\alpha$ -Naphthols eine teilweise Bildung größerer Moleküle durch Vereinigung von zwei Naph-

<sup>s</sup> Roser, Ber. 18 (1885), 802; H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Substanzen. 4. Aufl. Berlin 1922, S. 870.

thalinkomplexen statt. In welchem Stadium diese Vereinigung erfolgt, muß unentschieden bleiben. Am naheliegendsten ist die Annahme, daß sich zuerst zwei  $\alpha$ -Naphtholmoleküle zum  $\alpha$ -Dinaphthol (VI) vereinigen und dann weiter oxydiert werden; überraschend leicht läßt sich aber auch, wie *Stenhouse* und *Groves*<sup>9</sup> gezeigt haben,  $\beta$ -Naphthochinon polymerisieren. Wenn auch die Bildung des letzteren bei der Oxydation des  $\alpha$ -Naphthols bisher nicht nachgewiesen wurde, ist immerhin die Möglichkeit einer untergeordneten primären Oxydation in 1, 2-Stellung neben der Hauptoxydation in 1, 4-Stellung in Betracht zu ziehen. Man erhält auf einem dieser Wege 4-(3, 4-Dioxy-naphthyl-[1])-naphthochinon-(1, 2), bzw. das leicht daraus durch Oxydation herstellbare Di- $\beta$ -naphthochinon (VII). Letzteres ist aber bereits von *Korn*<sup>10</sup> zu Benzil-dicarbonensäure-(2, 2') oxydiert worden. Die Oxydation verläuft mutmaßlich über das Zwischenprodukt VIII entsprechend der Bildung von *o*-Zimtarbonsäure beim Oxydieren von  $\beta$ -Naphthol. Der Versuch, dieses Produkt zu isolieren, scheiterte allerdings ebenso wie die Synthese desselben aus Benzil und Essigsäureanhydrid nach *Perkin*. Die weitere Oxydation zur Benzildicarbonensäure-(2, 2') (IX) entspricht der bekannten Oxydation der *o*-Zimtarbonsäure zu Phthalaldehydsäure<sup>11</sup>.



### Experimenteller Teil.

Darstellung der Säure  $C_{16}H_{10}O_6$  (Benzil-dicarbonensäure-[2, 2']).

92 g reines  $\alpha$ -Naphthol (*Merck*) werden mit 25,2 g Natriumhydroxyd in Wasser gelöst; die Lösung wird auf 9 Liter verdünnt und im Laufe von 5 Stunden bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur unter starkem Schütteln allmählich mit 342 g gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Die letzten Anteile des Oxydationsmittels werden erst nach mehrstündigem

<sup>9</sup> Ann. 194 (1878), 205; Soc. 33 (1878), 418.

<sup>10</sup> Ber. 17 (1884), 3019.

<sup>11</sup> E. Ehrlich, Monatsh. f. Ch. 10 (1889), 574.

Stehen verbraucht. Die schwach gelb gefärbte Lösung wird vom Braunstein abfiltriert und auf etwa einen Liter eingengt. Die nunmehr dunkelbraune Flüssigkeit säuert man mit Schwefelsäure schwach an, worauf sich allmählich ein gelbflockiges Produkt ausscheidet, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei  $110^\circ$  getrocknet wird. Ausbeute 2.75 g. Man kocht zweckmäßig das Rohprodukt mehrmals mit der etwa dreißigfachen Menge Eisessig und darauf mit Alkohol aus, wobei es zusehends heller wird. Es schmilzt nun bei ungefähr  $246^\circ$  (F. P. von Henriques). Zur weiteren Reinigung wird die Säure in verdünnter Natronlauge kalt gelöst, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Die so erhaltenen schönen schneeweißen Kristalle sintern bei  $251^\circ$  und schmelzen bei  $256\text{--}258^\circ$ . Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol oder Phenol gelangt man schließlich zu weißen Blättchen, die bei  $264^\circ$  schwach sintern und bei  $266^\circ$  unter starker Gasentwicklung schmelzen. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln gänzlich unlöslich, leicht löslich in kaltem Pyridin sowie in heißem Nitrobenzol und Phenol.

Zur Analyse wurde bei  $150^\circ$  im Vakuum getrocknet.

4.201 mg	Substanz	gaben	9.900 mg	CO <sub>2</sub>	und	1.382 mg	H <sub>2</sub> O
3.856 mg	"	"	9.060 mg	CO <sub>2</sub>	"	1.235 mg	H <sub>2</sub> O
4.385 mg	"	"	10.345 mg	CO <sub>2</sub>	"	1.420 mg	H <sub>2</sub> O.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>: 64.41% C; 3.38% H.

Gef.: 64.27, 64.08, 64.34% C; 3.68, 3.58, 3.62% H.

0.2259 g Substanz verbrauchten 15.23 cm<sup>3</sup><sub>10</sub><sup>N</sup> Natronlauge

0.2611 g " " 17.67 cm<sup>3</sup><sub>10</sub><sup>N</sup> Natronlauge.

Phenolphthalein als Indikator.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>: 30.20% COOH.

Gef.: 30.34, 30.46% COOH.

### Bariumsalz der Säure, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Ba.

1 g Säure wird in wenig verdünntem Ammoniak gelöst. Nach dem Fortkochen des Überschusses an Ammoniak versetzt man heiß mit einer konzentrierten Lösung von Bariumacetat. Das beim Erkalten ausfallende Bariumsalz wird aus wenig Wasser umkristallisiert und bei  $130^\circ$  im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4.978 mg Substanz gaben 2.698 mg BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Ba: 31.70% Ba.

Gef.: 31.89% Ba.

### Silbersalz der Säure, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>Ag<sub>2</sub>.

Die wässrige Ammonsalzlösung der Säure wird mit Silbernitrat gefällt und das gebildete Silbersalz aus viel Wasser umkristallisiert. Schwach gelbliche Blätter.

4·263 mg Substanz gaben 1·804 mg Ag.  
 Ber. für  $C_{16}H_8O_6Ag_2$ : 42·15% Ag.  
 Gef.: 42·32% Ag.

Durch zweistündiges Kochen des Silbersalzes mit Jodäthyl am Wasserbade erhält man den Diäthylester der Säure vom Schmelzpunkte 154—155°, der durch Mischschmelzpunkt und Analyse als vollkommen identisch mit dem Diäthylester der Benzil-dicarbonsäure-(2, 2') gefunden wurde.

A n h y d r i d d e r S ä u r e,  $C_{16}H_8O_5$ .

(Anhydrid der Benzil-dicarbonsäure-[2, 2'] ).

1 g Säure wird durch einige Minuten wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, bis die erst stürmische Gasentwicklung aufhört. Eine kleine Menge Phthalsäureanhydrid sublimiert hiebei heraus und setzt sich an den kälteren Stellen des Rohres ab. Zur Entfernung desselben wird die hellgelbe Schmelze nach dem Erkalten mit wenig kaltem Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wird mit Alkohol gekocht, wobei nur geringe Mengen von Diphthalyl ungelöst bleiben. Nach dem Abdunsten der alkoholischen Lösung am Wasserbade wird in wenig Eisessig gelöst und filtriert. Es scheiden sich schneeweiße würfelige Kristalle aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Eisessig bei 164° (unkorr.) schmelzen. Sie lösen sich in warmer Natronlauge unter Rückverwandlung in Benzildicarbonsäure-(2, 2') auf.

Die Analyse der im Vakuum bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Werte:

3·883 mg Substanz gaben 9·765 mg  $CO_2$  und 1 050 mg  $H_2O$ .  
 Ber. für  $C_{16}H_8O_5$ : 68·56% C; 2·88% H.  
 Gef.: 68·58% C; 3·02% H.

Erhitzt man die Substanz längere Zeit über ihren Schmelzpunkt, so zerfällt sie vollkommen in Diphthalyl und Phthalsäureanhydrid, wofür letzteres zum größten Teile aus der Schmelze heraussublimiert. Die schon von Henriques beobachtete Schmelzpunkterhöhung der einmal geschmolzenen und durch Abkühlung erstarrten Substanz findet so ihre einfache Erklärung.

Die Identität dieses Anhydrids mit dem auf gleiche Weise von mir dargestellten Anhydrid der Benzildicarbonsäure-(2, 2') ist durch Mischschmelzpunkt und in jeder Hinsicht gleiches Aussehen und Verhalten beider Substanzen sichergestellt.

E i n w i r k u n g v o n P h e n y l h y d r a z i n a u f d i e S ä u r e.

Die in Alkohol für sich unlösliche Säure geht beim Kochen mit einer überschüssigen alkoholischen Phenyl-

hydrazinlösung allmählich in Lösung. Es bilden sich hiebei aus je einem Mol Säure und zwei Molen Phenylhydrazin zwei Kondensationsprodukte, die sich durch die verschiedenen Mengen des austretenden Wassers voneinander unterscheiden. Auch Benzildicarbonsäure-(2,2') gibt die gleichen Produkte.

I. 1 g Säure wurde in einem siedenden Gemische von 30  $cm^3$  Alkohol und 4 g Phenylhydrazin im Verlaufe einer Stunde klar gelöst. Läßt man das Reaktionsgemisch nunmehr noch ungefähr zwei Stunden sieden, so erhält man durch Versetzen mit viel angesäuertem Wasser und durch Trocknen und Umkristallisieren der gefällten Substanz aus Benzol weiße Nadelchen, die sich bei ungefähr 290° dunkler färben und bei 305—306° ohne Gasentwicklung schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Ligroin, schwer löslich in siedendem Alkohol. Sie lösen sich sehr leicht in siedendem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol, in der Kälte schon leicht in Chloroform, Pyridin und Aceton. Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt leicht, ebenso konzentrierte Salzsäure.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° getrocknet.

3·880 mg	Substanz	gaben	10·875 mg	CO <sub>2</sub>	und	1·505 mg	H <sub>2</sub> O
4·375 mg	„	„	12·210 mg	CO <sub>2</sub>	„	1·640 mg	H <sub>2</sub> O
2·940 mg	„	„	0·328 cm <sup>3</sup>	N	(20°, 724 mm).		

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: 75·99% C; 4·10% H; 12·67% N.

Gef.: 76·44, 76·12% C; 4·34, 4·19% H; 12·38% N.

Es handelt sich also hier um das Bis-phenyllactazam C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> der Benzildicarbonsäure-(2,2') (Formel V).

II. Zur Darstellung des zweiten Produktes arbeitet man zweckmäßig mit geringeren Mengen Alkohol, unterbricht die Reaktion, sobald die Säure in Lösung gegangen ist, und läßt den größten Teil des auch hier gebildeten Bis-phenyllactazams bei Zimmertemperatur ausfallen. Aus dem Filtrate von letzterem läßt sich durch Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser, Trocknen und mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol eine kleine Menge weißer Nadelchen gewinnen, die den erst beschriebenen im Aussehen völlig gleichen, aber bei ungefähr 173° zu sintern beginnen und bei 175° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen leichter als die erst beschriebenen, insbesondere in Alkohol und Eisessig, während die Löslichkeit in Benzol ungefähr die gleiche ist. Auffällig ist ihre Löslichkeit in kaltem Ammoniak sowie in Lauge. Um diese zu zeigen, ist es notwendig, die schwer benetzbare Substanz fein zu zerreiben. Letzteres dürfte der Grund sein, warum Henriques diese Löslichkeit entgangen ist. Sie beweist die Anwesenheit wenigstens einer sauren Gruppe.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

3·720 *mg* Substanz gaben 9·650 *mg* CO<sub>2</sub> und 1·610 *mg* H<sub>2</sub>O  
2·685 *mg* „ „ 0·298 *cm*<sup>3</sup> N (20°, 732 *mm*).

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 70·26% C; 4·64% H; 11·72% N.

Gef.: 70·75% C; 4·84% H; 11·67% N.

Die Substanz ist also das Bis-phenylhydrazon der Benzil-dicarbonsäure-(2, 2') (Formel IV).

---