

# Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf die Methyläther des $\beta$ -Naphthols und des $\beta$ -Thionaphthols

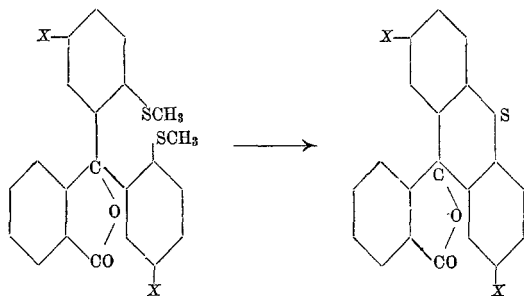
Von

WALTER KNAPP

Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1932)

Es lag nahe, die aus früheren Untersuchungen über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf die Methyläther von *Thiophenolen*<sup>1</sup> sich ergebenden Tatsachen und Erfahrungen für die Synthese von 1-Thiofluoranen der *Naphthalinreihe* zu verwerten. In jenen Arbeiten war gezeigt worden, daß man aus *parasubstituierten* Thiophenolmethyläthern und *o*-Phthalylchlorid unter dem Einflusse von wasserfreiem Aluminiumchlorid an Stelle der primär sicherlich entstehenden, aber wohl nur intermediär bestehenden Thiophenolphthalein-dimethyläther in den bisher beschriebenen Fällen ausschließlich Derivate des *1-Thiofluorans* erhält.

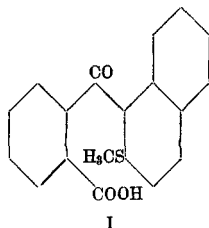


Zum Aufbau eines *Thionaphtholphthalein-dimethyläthers*, der die eben angeführten strukturellen Erfordernisse zur Umwandlung in ein *1-Thionaphthofluoran* besäße, war offenkundig der leicht erhältliche  $\beta$ -Thionaphtholmethyläther prädestiniert; man kann ihn ja auch als *Thiophenolmethyläther* mit besetzter Parastellung auffassen. Ferner wird er, wie die Methyläther fast

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 50, 1928, S. 392; 56, 190, S. 66, 106, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, 1928, S. 868; 139, 1930, S. 336, 376. Eine Überprüfung des Verhaltens der analogen *Selenverbindungen* gegenüber dem *o*-Phthalylchlorid ist in Vorbereitung.

aller aromatischen Mercaptane von wasserfreiem Aluminiumchlorid allein unter den üblichen Reaktionsbedingungen fast gar nicht angegriffen; daher waren Nebenreaktionen, wie sie bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphthofluorans<sup>2</sup> auftraten, nicht zu befürchten<sup>3</sup>.

Beim Zusammenbringen des genannten Ausgangsmaterials mit *o*-Phthalylchlorid in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid trat zwar Reaktion ein, sie führte aber, auch bei großem Überschuß an Katalysator, nur zum Anschluß *eines* Moles des  $\beta$ -Thionaphtholmethyläthers an den Phthalsäurerest unter Bildung einer in verdünnten Alkalien und Alkalikarbonaten leicht löslichen Substanz, die aus Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 178—179° lieferte und mutmaßlich die  $\beta$ -Methylmercaptanphthalin-phthaloylsäure I darstellt.

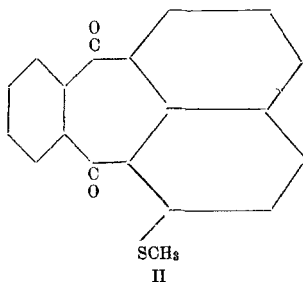


In der Hoffnung, durch Steigerung der Reaktionstemperatur die Entstehung des gewünschten  $\beta$ -Thionaphtholphthalein-dimethyläthers bzw. eines der nach den obigen Erwägungen aus diesem zu erwartenden 1-Thio- $\beta$ -naphthofluorane bewirken zu können, wurde anstatt des sonst immer bewährten Schwefelkohlenstoffes, der bei den ersten Versuchen als Verdünnungsmittel zur Anwendung gelangte, Azetylentetrachlorid (symmetrisches Tetrachloräthan) als Medium herangezogen; diese Maßnahme ermöglichte es, die Wärme des Reaktionsgemisches durch Erhitzen desselben im siedenden Wasserbade auf die gegen früher doppelte Höhe zu steigern. Auch bei dieser Versuchsanordnung konnte eine *prinzipielle* Änderung des Reaktionsverlaufes nicht festgestellt werden. Die unter den modifizierten Umsetzungsbedingungen natürlich bedeutend verstärkte Kondensationsfähigkeit des wasserfreien Aluminiumchlorids ließ jedoch ein Produkt von ziemlich

<sup>2</sup> R. MEYER, Ber. D. ch. G. 24, 1891, S. 1414; 26, 1893, S. 206.

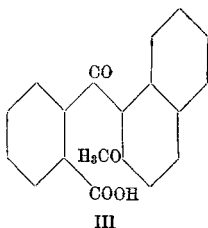
<sup>3</sup> Über die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf das freie  $\beta$ -Thionaphthol siehe J. TRÜGER und V. HORNUNG, J. prakt. Chem. 66, 1902, S. 345; G. Ch. CHAKRAVARTI und J. M. SAHA, Journ. Indian Chem. Soc. 4, 1927, S. 141, bzw. Chem. Centr. II, 1927, S. 1689.

ungewöhnlicher Zusammensetzung zustandekommen, dessen Analysenresultate seine Bildung durch Abspaltung eines Moles Chlorwasserstoff aus dem Chlorid der  $\beta$ -Methylmerkaptonaphthalin-phthaloylsäure I erkennen lassen. Die Substanz, die aus heißem Eisessig in dunkelgelben Blättchen vom Schmelzpunkt  $195^\circ$  kristallisierte, muß daher zwangsläufig als 2-Methylmerkapto-1,8-phthaloylnaphthalin II angesprochen werden.



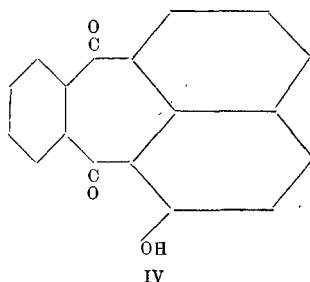
Diese nicht vorherzusehenden, in mehr als einer Hinsicht merkwürdigen Versuchsergebnisse bewogen mich, auch die Einwirkung des *o*-Phthalylchlorids auf den  $\beta$ -Naphtholmethyläther zu studieren, zumal ja der  $\alpha$ -Naphtholmethyläther nach den Mitteilungen W. SCHULENBURGS<sup>4</sup> in normaler Weise, sogar überaus leicht und glatt, den  $\alpha$ -Naphtholphthalein-dimethyläther ergibt.

In dieser Versuchsreihe ließen sich ungefähr die gleichen Ergebnisse konstatieren, wie sie oben bei den Synthesen mit dem  $\beta$ -Thionaphtholmethyläther geschildert wurden; aus beiden Komponenten entstand, auch beim Zufügen großer Mengen an wasserfreiem Aluminiumchlorid, bei einer über das gewöhnliche Maß nicht hinausgehenden Erwärmung des Reaktionsgemenges das Produkt der Kondensation von nur *einem* Mole des  $\beta$ -Naphtholmethyläthers mit dem *o*-Phthalylchlorid, nämlich das Chlorid der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure III; diese selbst präsentiert aus Alkohol schwachgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte  $195\text{--}196^\circ$ .



<sup>4</sup> Ber. D. ch. G. 53, 1920, S. 1445.

Steigerung der Reaktionstemperatur (wie früher durch Austausch des Verdünnungsmittels) ließ auch hiebei weitere Kondensation und Ringschluß zum Diketon erfolgen. Entsprechend der im Vergleich zu den meisten Thiophenolalkyläthern bedeutend größeren Entalkylierbarkeit der Phenolalkyläther wurde gleichzeitig die Methoxylgruppe aufgespalten; das entmethylierte Diketon kristallisierte aus heißem Eisessig in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200° und verkörpert wahrscheinlich das 2-Oxy-1, 8-phthaloylnaphthalin IV.

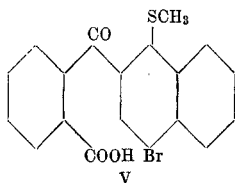


Ausgehend vom 2', 7'-Dibrom-1-thiofluoran, erhalten aus *o*-Phthalylchlorid und *p*-Bromthiophenolmethyläther, habe ich das 1-Thiofluoran darstellen können (Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 106); es schien daher aussichtsreich, den gleichen Weg auch in der Naphthalinreihe zu beschreiten. Den noch unbekanntem 4-Brom-1-thionaphtholmethyläther gewann ich durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Natronlauge auf das 4-Brom-1-thionaphthol in Gestalt eines schwachgelben, dickflüssigen Öles vom Siedepunkt 200° unter einem Druck von 13 mm Hg. Das 4-Brom-1-thionaphthol selbst synthetisierte F. TABOURY<sup>5</sup> durch Behandlung der Grignard'schen Verbindung aus dem 1, 4-Dibromnaphthalin mit Schwefel. Ich wählte eine für die Darstellung von Mercaptanen üblichere Methode, und zwar die der Reduktion des Chlorides der 1-Bromnaphthalin-4-sulfosäure, die im Gegensatz zu den Angaben R. OTTOS<sup>6</sup> mit Hilfe von Zinn und konzentrierter Salzsäure ohne Schwierigkeiten gelang. Die Eigenschaften des so erhaltenen Produktes stimmen mit den von TABOURY angeführten völlig überein. Die Reaktion zwischen *o*-Phthalylchlorid und dem 4-Brom-1-thionaphtholmethyläther in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid lieferte jedoch in der Hauptsache eine Verbindung, in der

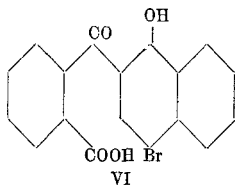
<sup>5</sup> Compt. rend. 138, S. 982.

<sup>6</sup> Liebigs Ann. 147, 1868, S. 185.

bloß *ein* Mol des Thioäthers mit dem Phthalsäurerest verknüpft ist. Die derart entstandene 1-Methylmerkapto-4-brom-2-benzoylnaphthalin-*o*-karbonsäure V



kristallisierte aus heißem Eisessig in hellgelben derben Prismen vom Schmelzpunkt 185—186°. Um die Ursache eines solchen Reaktionsverlaufes zu erforschen, brachte ich auch das 1-Methoxy-4-bromnaphthalin, das nach den Angaben von J. B. SHOESMITH und H. RUBLI<sup>7</sup> dargestellt wurde, mit *o*-Phthalylchlorid unter Zusatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid zusammen. Das Resultat unterschied sich kaum von dem der obigen Reaktion. Auch in diesem Falle verband sich in weitaus überwiegendem Ausmaß nur *ein* Mol des Naphthalinderivates mit dem Säurechlorid bei gleichzeitiger Aufspaltung der Methoxygruppe unter Bildung der 1-Oxy-4-brom-2-benzoylnaphthalin-*o*-karbonsäure VI vom Schmelzpunkt



235—236°, die sich als identisch erwies mit dem Produkte, das J. Qu. ORCHARDSON und Ch. WEIZMANN<sup>8</sup> durch Bromierung der 1-Oxy-2-benzoylnaphthalin-*o*-karbonsäure erzielten.

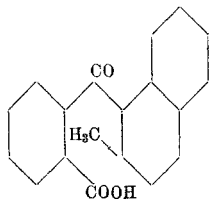
#### K o n s t i t u t i o n s e r m i t t l u n g.

Aus  $\beta$ -Methylnaphthalin und Phthalsäureanhydrid entsteht in normaler Weise eine  $\beta$ -Methylnaphthalin-phthaloylsäure, in welcher der Phthalsäurerest mit dem die Methylgruppe enthaltenden Ringe des Naphthalinsystems verbunden ist; der vollkommen geklärten Konstitution der Verbindung entspricht folgende Formulierung<sup>9</sup>:

<sup>7</sup> Journ. Chem. Soc. London 1927, S. 3098 ff.

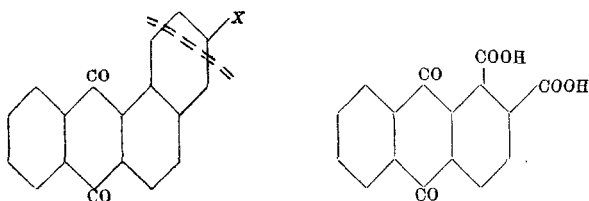
<sup>8</sup> Journ. Chem. Soc. London 89, S. 118.

<sup>9</sup> R. SCHOLL und W. TRITSCH, Monatsh. Chem. 32, 1911, S. 997, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 120, 1911, S. 997.



Die sehr oft angetroffene Ähnlichkeit in den Reaktionsmechanismen von Kohlenwasserstoffen, Phenol- und Thiophenolalkyläthern<sup>10</sup> erlaubte den Schluß auf einen entsprechenden Reaktionsverlauf auch bei den eingangs aufgezählten Naphthalinderivaten; eine strenge Konsequenz müßte für die Phthaloylsäuren aus dem  $\beta$ -Thionaphtholmethyläther und dem  $\beta$ -Naphtholmethyläther die Zuweisung ausschließlich derselben Strukturbilder fordern, wie sie vorhin wiedergegeben wurden.

Im Hinblick auf die bemerkenswerten Veröffentlichungen von R. SCHOLL<sup>11</sup> und G. HELLER<sup>12</sup> wäre aber diese Annahme von vornherein durchaus nicht zu rechtfertigen. Die genannten Autoren haben überzeugend nachgewiesen, daß die Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit einigen in 2-Stellung substituierten Naphthalinen entgegen allen Erwartungen verläuft; in den von ihnen angeführten Beispielen trat nämlich der Phthalsäurerest in den *freien*, nicht den Substituenten tragenden Teil des Naphthalinkernes; den Beweis dieser interessanten Tatsache führten SCHOLL und HELLER durch Oxydation der aus den Phthaloylsäuren erlangten Derivate des 1, 2-Benzanthrachinons mit Kaliumpermanganat in wässrig-schwefelsaurer Suspension, wobei nur die nicht-substituierte, von früher her bekannte Anthrachinon-1, 2-dikarbonsäure, und zwar in guter Ausbeute gefaßt werden konnte.



<sup>10</sup> L. GATTERMANN, Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 1139; 23, 1890, S. 1199 u. v. a.

<sup>11</sup> Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 526, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 121, 1912, S. 526.

<sup>12</sup> L. c.; siehe auch R. SCHOLL, Chr. SEER und A. ZINKE. Monatsh. Chem 41, 1920, S. 592, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 592.

Diese Methode schien daher vortrefflich dazu geeignet, als eine der Grundlagen für Versuche zu dienen, die eine Aufklärung über die Konstitution der Phthaloylsäuren des  $\beta$ -Thionaphtholmethyläthers und des  $\beta$ -Naphtholmethyläthers bzw. der aus jenen erhaltenen Ringschlußprodukte bringen sollten. Zu diesem Zwecke wurde zuerst das Diketon aus der  $\beta$ -Methylmerkaptonaphthalinphthaloylsäure der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Suspension unterworfen. Trotz genauester Befolgung der Vorschrift für den Abbau von 1,2-Benzanthrachinonen<sup>13</sup> verlief die Reaktion gänzlich unbefriedigend; ein Teil des Ausgangsmaterials blieb unverändert, während der Rest fast vollkommen zerstört wurde. Die geringfügige Menge an faßbarem Oxydationsprodukt genügte wohl für eine qualitative, positiv verlaufende Probe auf Schwefel (nach VOHL), war aber wegen der mangelnden Kristallisationsfähigkeit und schwierigen Reinigung für eine Identifizierung der Substanz nicht zu verwenden.

Die Erwartung, am Sauerstoffanalogen eine an isolierbarem Oxydationsprodukt günstigere Ausbeute zu erzielen, veranlaßte Versuche auch in dieser Richtung, ging aber nicht in Erfüllung<sup>14</sup>.

Durch Schütteln einer heißen Lösung des entmethylierten Diketons aus der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure in Natronlauge mit Dimethylsulfat entstand der in Alkalien unveränderliche Methyläther  $C_{19}H_{12}O_3$ , gelbe Kristalle aus Eisessig vom Schmelzpunkt 206—208°; dieser wurde nun ebenfalls der oben angegebenen Behandlung nach SCHOLL unterzogen. Auch diesmal konnte die gebildete Säure (?) in hellbraunen, undeutlichen Kristallen vom Zersetzungspunkt 210—215° nur in minimalen Mengen gewonnen werden. Es mußte genügen, deren Nichtübereinstimmung mit der Anthrachinon-1,2-dikarbonsäure, deren Schmelzpunkt bei 267—268° liegt, wahrscheinlich zu machen.

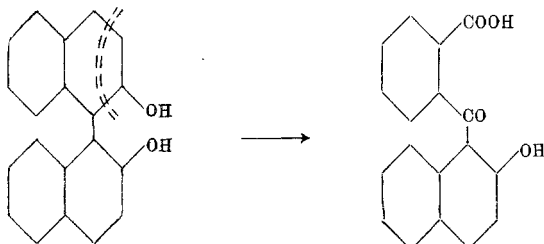
Durch Oxydation von  $\beta$ -Dinaphthol erhielt H. WALDER<sup>15</sup> eine als  $\beta$ -Oxynaphthoyl-*o*-benzoesäure bezeichnete Verbindung, die beim Erhitzen mit Chlorzink wohl Wasser abspaltete, jedoch nach seinen Angaben unter ätherartiger Verknüpfung zweier Mole des Ausgangsmaterials; die Bestrebungen von Ch. DEICHLER und

<sup>13</sup> R. SCHOLL und E. SCHWINGER, Ber. D. ch. G. 44, 1911, S. 2994.

<sup>14</sup> Das Diketon mit freier phenolischer Hydroxylgruppe wird in alkalischer Lösung durch starke Oxydationsmittel fast sofort zerstört, während schwache nur bei kurzer Einwirkungsdauer je nach dem Agens verschiedene, noch nicht näher untersuchte Produkte lieferten.

<sup>15</sup> Ber. D. ch. G. 16, 1883, S. 299.

Ch. WEIZMANN<sup>16</sup>, die ebenso wie W. PETER<sup>17</sup> sowie H. DECKER und H. BUNZLY<sup>18</sup> dieselbe Säure nach WALDER<sup>8</sup> Rezept bekommen haben wollten, aus ihr mittels konzentrierter Schwefelsäure ein Anthrachinon(?)derivat zu gewinnen, blieben erfolglos. Der von WALDER nicht dargestellte und mit Rücksicht auf die von ihm beschriebenen Eigenschaften der Säure aus ihr nur schwer oder vielleicht gar nicht hervorgehende Methyläther müßte nach dem Schema des Oxydationsverlaufes, wie es WALDER für das  $\beta$ -Dinaphthol angibt, mit der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure III identisch sein.



Von A. RIECHE und K. JUNGHOLT ist vor kurzem<sup>19</sup> die Oxydation des  $\beta$ -Dinaphthols in ihrem *gewöhnlichen* wahren Verlaufe aufgeklärt worden. Es schien daher von Wichtigkeit, durch Vergleich der Schmelzpunkte der bezüglichen freien Säuren und ihrer Derivate den eventuellen Unterschied zwischen der WALDERSCHEN und der wirklichen  $\beta$ -Oxynaphthoyl-*o*-benzoesäure beweiskräftiger zu gestalten. Jedoch ergaben Entmethylierungsversuche an der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure, nach den Anweisungen von R. SCHOLL und W. NEUBURGER<sup>20</sup> ausgeführt, nicht das gewünschte Resultat, indem eine weitergehende Spaltung des Ausgangsmaterials stattfand. Die gleichen Erfahrungen machte SCHULENBURG (l. c.) bei den Bestrebungen, die 1,4-Naphthanisol-phthaloylsäure zu entmethylieren. Nach seinen Vermutungen, daß Methoxygruppen, die sich in Orthostellung zum Karbonyl befinden, besonders leicht spaltbar seien, müßte eine Verseifung des Äthers in der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure III glatt vor sich gehen; die obigen Resultate zeigen, daß durch die erwähnte Konfiguration gerade die Spaltung des ganzen Systems begünstigt wird, da doch

<sup>16</sup> Ber. D. ch. G. 36, 1903, S. 557.

<sup>17</sup> Thèse, Genève 1904.

<sup>18</sup> Ber. D. ch. G. 38, 1905, S. 3268.

<sup>19</sup> Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 578; Dissertation (JUNGHOLT) Erlangen.

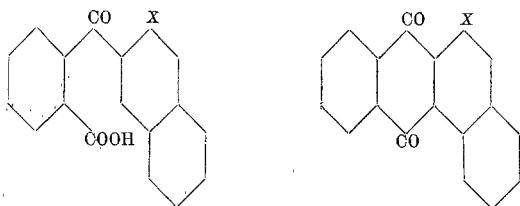
<sup>20</sup> Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 526, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 121, 1912, S. 526.



SCHOLL und NEUBERGER (l. c.) die Entmethylierung einer Methoxynaphthalin-phthaloylsäure, welche die Methoxylgruppe nicht in Orthostellung zum Carbonyl enthält, ohne Mühe gelang. Bei Anwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid dagegen konnte einwandfrei nur das entmethylierte Diketon isoliert werden.

Im D. R. P. 298.345 der *Farbenfabriken* vorm. *Bayer & Co.* wird ein Verfahren zur Herstellung eines Oxynaphthanthrachinons<sup>21</sup> aus  $\beta$ -Naphthol, Phthalsäureanhydrid und wasserfreiem Aluminiumchlorid durch Verbacken bei 180—250° geschützt, ohne Angabe der genauen Konstitution des Reaktionsproduktes. Ein nach den wohl etwas knappen Ausführungen der Patentschrift unter Zuhilfenahme der im Versuchsteil beschriebenen Reinigungsmethode in guter Ausbeute gewonnenes Präparat erwies sich als identisch mit dem entmethylierten Diketon aus der  $\beta$ -Methoxynaphthalinphthaloylsäure.

Dies war im Verein mit den obigen Versuchsergebnissen der Grund, daß ursprünglich für die Konstitution der Phthaloylsäuren aus den Methyläthern des  $\beta$ -Naphthols und des  $\beta$ -Thionaphthols und dementsprechend für die Diketone, die sich von jenen ableiten, eine modifizierte Formulierung ins Auge gefaßt wurde, die teils eine, wenn auch nicht absolut stichhaltige, so doch in Anbetracht der Kompliziertheit des Problems hinreichende Erklärung der aufgefundenen Tatsachen gestattete, teils die Annahme umgehen ließ, daß in den Diketonen ein aus mehr als *sechs* Kohlenstoffatomen bestehender Ring enthalten sei, wie er in der isozyklisch-aromatischen Reihe bis nun noch nicht angetroffen wurde. Es hätte sich danach der Phthalsäurerest wohl an den substituierten Benzolkern der Naphthalinderivate gegliedert, jedoch nicht an die 1-, sondern an die andere freie Ortho-Stellung zum Substituenten.



Im Oktober 1930<sup>22</sup>, als die vorstehenden Untersuchungen, be-

<sup>21</sup> Chem. Centr. II 1917, S. 256.

<sup>22</sup> Die korrespondierende Abhandlung von RIECHE und FRÜHWALD wurde erst im Mai 1931 der Redaktion der Ber. D. ch. G. vorgelegt.

gonnen anfangs des gleichen Jahres, was den experimentellen Teil betrifft, zur Gänze abgeschlossen waren, erhielt ich aus Anlaß der Übersendung eines Vergleichspräparates von der *I. G. Farbenindustrie*, Leverkusen a. Rh., die Mitteilung von der Nichtberechtigung der Benennung Oxynaphthanthrachinon für das Produkt aus  $\beta$ -Naphthol und Phthalsäureanhydrid nach D. R. P. 298.345, dem vielmehr die Siebenringformel IV zuzuschreiben sei<sup>23</sup>. Da verschiedenartige Abbauversuche, wie oben erwähnt, nicht den gewünschten Erfolg gezeitigt hatten, schien es zweckmäßig, die Konstitutionsermittlung durch Reduktion des entmethylierten Diketons aus der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure zum zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff zielsicher zu Ende zu bringen. Wirklich gelang es auf diesem Wege, eine Klarstellung zu erreichen.

Durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom nach bewährten Modalitäten<sup>24</sup> ergab das entmethylierte Diketon aus der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure ein farbloses Produkt, das sich aus wässrigem Alkohol in nadelförmigen Kristallen ausschied, die bei 113—115° schmolzen. Die Analyse zeigte das Vorliegen eines kristallwasserhaltigen Kohlenwasserstoffes von der Bruttoformel  $C_{18}H_{14}H_2O$  an. Derselbe ist weder mit dem Naphthanthrazen (1, 2-Benzanthrazen) noch mit dem Naphthazeten (2, 3-Benzanthrazen) oder deren Dihydroprodukten identisch<sup>25</sup>; es zeigte sich demnach, daß in dem Diketon IV in der Tat eine neuartige<sup>26</sup> Verkettung von Kohlenstoffatomen vorhanden ist; der neue Kohlenwasserstoff ist dann als *o*-Xylylen-1, 8-naphthalin VII zu nominieren.

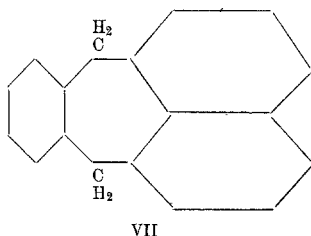
---

<sup>23</sup> Durch ein Übereinkommen war eine Rückstellung dieser Resultate auf einige Zeit vorgesehen; infolge des Erscheinens der Arbeit von RIECHE und FRÜHWALD gab die *I. G. Farbenindustrie* ihre Einwilligung dazu, die bisher erzielten Resultate bereits derzeit zu veröffentlichen.

<sup>24</sup> C. GRAEBE, a. a. O.

<sup>25</sup> Der Kohlenwasserstoff Dihydronaphthanthrazen (Dihydro-1, 2-benzanthrazen) ist noch unbekannt, so daß ein Vergleich der Schmelzpunkte nicht möglich war; die Tatsache jedoch, daß dieser bei der Zinkstaubdestillation des Naphthanthrachinons eben noch nie aufgefunden wurde, ferner negativ verlaufende Versuche, das Reduktionsprodukt VII auf die gleiche Art zu reoxydieren wie das Naphthanthrazen (GRAEBE, l. c.) schließen eine Identität aus.

<sup>26</sup> Das Fluorocyclen (peri-Tetranaphthylen-cyclooctadien) von K. DZIEWOŃSKI, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1990; 58, 1925, S. 723, hat zyклоolefinen Charakter.



War auf diese Weise die Entscheidung getroffen über die Konfiguration des Diketons aus der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure und dieser selbst, so trifft auf Grund der am Beginn dieses Abschnittes befindlichen Erörterungen die analoge Konstitution auch auf die schwefelhaltigen Substanzen I und II zu. Die Arbeit wird fortgesetzt.

### Versuchsteil.

#### $\beta$ -Methylmerkaptonaphthalin-phthaloylsäure (I).

Eine Lösung von 3.5 g  $\beta$ -Thionaphtholmethyläther und 4.5 g frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid in 20 cm<sup>3</sup> trockenem Schwefelkohlenstoff wurde mit 6 g feinst gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid unter kräftigem Schütteln nach und nach versetzt und auf 45—50° gehalten. Nach Beendigung der unter Violettfärbung des Gemisches ziemlich stürmisch vor sich gehenden Chlorwasserstoffentbindung wurde das Reaktionsgemenge der üblichen Aufarbeitung unterzogen. Aus dem alkalischen Auszuge des Rückstandes fällte verdünnte Salzsäure die Verbindung in gelben amorphen Flocken. Aus wenig heißem Eisessig, nach einmaligem Zusatz von Knochenkohle, ergaben sich hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 178—179°. Ausbeute 45% der Theorie.

0.1426 g Substanz gaben 0.3688 g CO<sub>2</sub> und 0.0536 g H<sub>2</sub>O

0.1233 g       "       "       0.0901 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S: C 70.77, H 4.38, S 9.95%.

Gef.: C 70.54, H 4.21, S 10.04%.

Die  $\beta$ -Methylmerkaptonaphthalin-phthaloylsäure ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht im ersten Moment eine braunrote Färbung, die alsbald in tiefes Violett umschlägt; nach längerem Stehen, rascher beim Erwärmen, tritt völlige Aufhellung ein<sup>27</sup>.

<sup>27</sup> Dabei wird vermutlich die Substanz vor Umwandlung ins Diketon sulfuriert; siehe R. SCHOLL, a. a. O.

2 - Methylmerkapto - 1, 8 - phthaloylnaphthalin  
(II).

Ein Gemisch von 3·5 g  $\beta$ -Thionaphtholmethyläther und 4·5 g frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid, verdünnt durch 20  $cm^3$  trockenes, reines Azetylentetrachlorid, wurde nach Zufügung von 8 g feinst pulverisiertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid im siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis Salzsäure nicht mehr entwich. Dabei wechselte die Farbe des Gemenges von Violett nach Dunkelgrün. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wurde das Lösungsmittel im Wasserdampfstrom abgetrieben. Der aus harten, schwarzen Klumpen bestehende Destillationsrückstand kristallisierte nach dem Trocknen aus heißem Eisessig unter Zuhilfenahme von Tierkohle in dunkelgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 195°. Ausbeute 50% der Theorie.

0·1674 g Substanz gaben 0·4584 g  $CO_2$  und 0·0604 g  $H_2O$ .

Ber. für  $C_{10}H_{12}O_2S$ : C 74·96, H 3·98%.

Gef.: C 74·68, H 4·04%.

Konzentrierte Schwefelsäure wird dunkelrot.

$\beta$  - Methoxynaphthalin - phthaloylsäure (III).

Unter den üblichen Bedingungen wurde zwischen 3 g  $\beta$ -Naphtholmethyläther und 4·5 g frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid in 20  $cm^3$  trockenem Schwefelkohlenstoff als Medium durch Eintragen von 6 g feinst gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid und Erwärmen auf 45—50° die Reaktion herbeigeführt. Das dunkelviolette Gemenge lieferte bei der Aufarbeitung, die wie bei der  $\beta$ -Methylmerkaptonaphthalin-phthaloylsäure I erfolgte, ein Produkt, das aus wenig Alkohol in glänzenden Nadeln von schwachgelber Farbe, die bei 195—196° schmolzen, kristallisierte. Ausbeute 60% der Theorie.

0·1358 g Substanz gaben 0·3701 g  $CO_2$  und 0·0568 g  $H_2O$

0·1125 g „ „ 0·0873 g AgJ.

Ber. für  $C_{10}H_8O_4$ : C 74·48, H 4·61,  $OCH_3$  10·13%.

Gef.: C 74·32, H 4·68,  $OCH_3$  10·25%.

In organischen Lösungsmitteln ist die  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure ziemlich leicht schon in der Kälte löslich. Auch bei ihr geht die Farbe der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure von Rotbraun in Violett über, um bei langem Stehen oder beim Erwärmen in Hellgelb umzuschlagen.

In mehreren Versuchen, durch Einwirkung von 48%iger Bromwasserstoffsäure in Eisessig (Methode STÖRMER) auf eine Lösung der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure in Eisessig, wobei das Entalkylierungsmittel tropfenweise unter gelindem Erhitzen zugefügt wurde, zur  $\beta$ -Oxynaphthoyl-*o*-benzoesäure zu gelangen, trat weitgehende Spaltung des Ausgangsmaterials ein, die je nach der Dauer des Eingriffes Phthalsäure und  $\beta$ -Naphtholmethyläther bzw.  $\beta$ -Naphthol oder ein Gemisch aller drei Substanzen lieferte.

#### 2 - O x y - 1, 8 - p h t h a l o y l n a p h t h a l i n (IV).

Gleiche Mengen an  $\beta$ -Naphtholmethyläther, *o*-Phthalylchlorid und wasserfreiem Aluminiumchlorid, wie sie bei der Synthese der  $\beta$ -Methoxynaphthalin-phthaloylsäure genommen wurden, ergaben, in Azetylentetrachlorid bei der Temperatur des siedenden Wassers zur Reaktion gebracht, nach der Vertreibung des Verdünnungsmittels harte, schwarze Brocken, die mit verdünnter Natronlauge verrieben und mehrmals ausgekocht wurden. In das klare dunkelbraune Filtrat leitete ich nach dem Erkalten einen Strom reiner Kohlensäure bis zur Sättigung. Dabei schied sich das Diketon in gelben amorphen Flocken ab, die, nach dem Trocknen aus heißem Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 199—200° bildeten. Ausbeute 35% der Theorie.

0.1542 g Substanz gaben 0.4441 g CO<sub>2</sub> und 0.0518 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 78.81, H 3.68%.

Gef.: C 78.54, H 3.76%.

Das 2-Oxy-1, 8-phthaloylnaphthalin ist in verdünnten Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich; beim Erwärmen werden erstere nicht verändert, letztere dunkelgrün.

Aus der karbonatalkalischen Lösung fällte Salzsäure einen dunkelbraunen amorphen Körper, der vielleicht die wirkliche  $\beta$ -Oxynaphthoyl-*o*-benzoesäure enthielt. Es konnte jedoch ein eindeutiges Produkt nicht isoliert werden.

#### 2 - M e t h o x y - 1, 8 - p h t h a l o y l n a p h t h a l i n.

Eine warme Lösung von 2 g 2-Oxy-1, 8-phthaloylnaphthalin in 18 cm<sup>3</sup> 1/2*n*-Natronlauge wurde mit 1.2 g reinem Dimethylsulfat kräftig geschüttelt. Die Reaktion trat alsbald ein, verlief aber nicht vollständig. Durch Erhitzen des Gemenges mit verdünnter Natronlauge und Filtrieren der heißen Suspension konnte der unveränderte Anteil abgetrennt werden. Der Rückstand kristallisierte

aus heißem Eisessig in gelben Aggregaten vom Schmelzpunkt 206—208°.

0·1193 g Substanz gaben 0·3448 g CO<sub>2</sub> und 0·0436 g H<sub>2</sub>O

0·1002 g „ „ 0·0778 g AgJ.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>; C 79·14, H 4·20, OCH<sub>3</sub> 10·77%.

Gef.: C 78·83 H 4·09, OCH<sub>3</sub> 10·26%.

#### 4 - B r o m - 1 - t h i o n a p h t h o l .

In einen Jenaer Rundkolben von 750 cm<sup>3</sup> Inhalt wurden 75 g Zinn und 30 g 1-Bromnaphthalin-4-sulfochlorid gegeben. Nach dem Übergießen des Gemenges mit 200 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure erhitzte ich mit einer starken Flamme möglichst rasch zu stürmischem Sieden. Nach ungefähr einer halben Stunde wurde die nunmehr an die Oberfläche der Flüssigkeit emporgetauchte organische Substanz vom übrigbleibenden Zinn in viel kaltes Wasser gegossen, wo das penetrant riechende ölige Produkt alsbald zu einem Kristallbrei erstarrte. Dieser wurde mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und sodann abgepreßt. Durch mehrmaliges Umlösen aus 50%igem Alkohol konnte die Verbindung rein erhalten werden und bildete farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 55—56°. Ausbeute 80% der Theorie.

0·1977 g Substanz gaben 0·3611 g CO<sub>2</sub> und 0·0516 g H<sub>2</sub>O

0·1365 g „ „ 0·1056 g AgBr und 0·1314 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>BrS: C 50·20, H 2·95, Br 33·43, S 13·42%.

Gef.: C 49·81, H 2·92, Br 32·92, S 13·22%.

#### 4 - B r o m - 1 - t h i o n a p h t h o l m e t h y l ä t h e r .

10 g des 4-Brom-1-thionaphthols wurden unter Erwärmen mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 100 cm<sup>3</sup> Wasser vermengt und mit 7·5 g Dimethylsulfat vorsichtig versetzt, wobei unter starker Erwärnung Reaktion eintrat, die durch kurzes Schütteln vollendet wurde. Nach der Zerstörung des Überschusses an Methylierungsmittel durch konzentriertes Ammoniak wurden nochmals 2 g Natriumhydroxyd hinzugefügt, das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die ätherische Schichte mehrmals mit Wasser gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Beim Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwachgelb gefärbtes Öl, das bei der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 13 mm Hg bei 200° übergang.

0·1527 g Substanz gaben 0·2910 g CO<sub>2</sub> und 0·0499 g H<sub>2</sub>O

0·1331 g „ „ 0·0992 g AgBr und 0·1215 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>BrS: C 52·16, H 3·58, Br 31·58, S 12·67%.

Gef.: C 51·97, H 3·66, Br 31·72, S 12·54%.

1-Methylmerkapto-4-brom-2-benzoylnaphthalin-*o*-karbonsäure (V).

Eine Lösung von 2·5 g 4-Brom-1-thionaphtholmethyläther und 2·1 g frisch destilliertem *o*-Phthalylchlorid in 15 cm<sup>3</sup> trockenem Schwefelkohlenstoff wurde mit 3·5 g feinst zerriebenem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade erhitzt. Der nach der regulären Aufarbeitung des Reaktionsgemenges erhaltenen dunklen, brockigen organischen Substanz entzog warme verdünnte Sodalösung die alkalilöslichen Bestandteile. Aus dem klaren Filtrat fällte verdünnte Salzsäure gelbe amorphe Flocken, die beim Umkristallisieren aus Eisessig hellgelbe derbe Prismen vom Schmelzpunkt 185—186° lieferten.

0·1644 g Substanz gaben 0·3413 g CO<sub>2</sub> und 0·0469 g H<sub>2</sub>O.  
 0·1839 g „ „ 0·0844 g AgBr und 0·1086 g BaSO<sub>4</sub>.  
 Ber. für C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>BrS: C 56·84, H 3·27, Br 19·93, S 8·00%.  
 Gef.: C 56·62, H 3·19, Br 19·53, S 8·11%.

Die Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefviolett und zum Unterschied von den halogenfreien Phthaloylsäuren sehr beständig.

Der alkaliumlösliche Rückstand konnte nicht zur Kristallisation veranlaßt werden; die beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure auftretende starke hellbraune Fluoreszenz läßt eine Beimengung des erwarteten 2', 7'-Dibrom-3', 4', 5' 6'-dibenzo-1-thiofluorans vermuten.

1-Oxy-4-brom-2-benzoylnaphthalin-*o*-karbonsäure (VI).

Unter den gleichen Begleitumständen, wie vorhin beschrieben, wurde die Reaktion zwischen 2·4 g 1-Methoxy-4-brom-naphthalin und 2·1 g *o*-Phthalylchlorid, gelöst in 12 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff, in Anwesenheit von 4·5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, durchgeführt. Das entstandene Körpergemenge digerierte ich mit heißer verdünnter Sodalösung und isolierte die freie Verbindung aus dem Filtrat durch Ansäuern. Nach mehrmaligem Umlösen aus heißem Eisessig erhielt ich schwachgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 235—236° in einer Ausbeute von 55% der Theorie.

0·1856 g Substanz gaben 0·3941 g CO<sub>2</sub> und 0·0506 g H<sub>2</sub>O  
 0·1673 g „ „ 0·0834 g AgBr.  
 Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br: C 58·22, H 2·99, Br 21·54%.  
 Gef.: C 57·91, H 3·05, Br 21·21%.

Die rotviolette Lösung der Säure in konzentrierter Schwefel-

säure lieferte nach kurzem Erhitzen auf 150° beim Eingießen in Wasser rote Flocken, die in kaustischen Alkalien, nicht aber in Alkalikarbonaten löslich waren; offenbar war das entsprechende Naphthazenchinonderivat (ORCHARDSON und WEIZMANN, l. c.) entstanden, das aber nicht näher untersucht wurde. Der gleiche Körper konnte auch aus dem sodaunlöslichen Rest des obigen Umsetzungsproduktes in Freiheit gesetzt werden; phthalidartige Substanzen ließen sich jedoch nicht auffinden.

*o*-Xylylen-1,8-naphthalin (VII).

2 g des 2-Oxy-1,8-phthaloylnaphthalins IV wurden, mit 15 g reinstem Zinkstaub innig gemischt, im Wasserstoffstrome in einem etwas schräge nach abwärts liegenden Verbrennungsrohre erhitzt, die entweichenden Substanzdämpfe weiter über mäßig erhitzten Zinkstaub geleitet und am kühlen Rohrende zu einer rosafarbenen Flüssigkeit von zäher Konsistenz kondensiert, die beim Anreiben kristallinisch erstarrte. Die zuerst durch warmen, gewöhnlichen Alkohol in Lösung gebrachte Substanz wurde durch Zusatz ungefähr der gleichen Menge heißen Wassers unter fortwährendem Erwärmen zur Kristallisation veranlaßt. Einmalige Wiederholung dieser Operation genügte für die Reindarstellung, Ausbeute 35% der Theorie. Die Analyse des farblosen, nadelförmigen Körpers vom Schmelzpunkt 113—115° zeigte das Vorliegen einer Additionsverbindung mit einem Mole Kristallwasser.

0·1262 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 100° 0·0101 g.

0·1236 g „ gaben 0·3935 g CO<sub>2</sub> und 0·0763 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub> + H<sub>2</sub>O: C 87·05, H 6·50%, H<sub>2</sub>O 7·26%.

Gef.: C 86·83, H 6·90%, H<sub>2</sub>O 8·00%.

Der Kohlenwasserstoff kristallisiert auch aus Eisessig, ist aber in anderen organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte leicht löslich. Das Pikrat entsteht beim Zusammengießen kaltgesättigter alkoholischer Lösungen der Komponenten in Form brauner Kristalle, die jedoch beim weiteren Umlösen Zersetzung erlitten.

Ein Versuch, das *o*-Xylylen-1,8-naphthalin in Eisessiglösung durch Einwirkung der berechneten Menge Kaliumbichromat in Eisessig-Schwefelsäure ins 1,8-Phthaloylnaphthalin überzuführen, ließ einen Teil unverändert, während der Rest vollkommen zerstört wurde.

Die Ansätze für die Berechnung der Mengen der Ausgangsmaterialien bei den oben beschriebenen Kondensationen entsprechen nunmehr dem tatsächlichen Reaktionsverlaufe.