

Derivate des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalins

Von

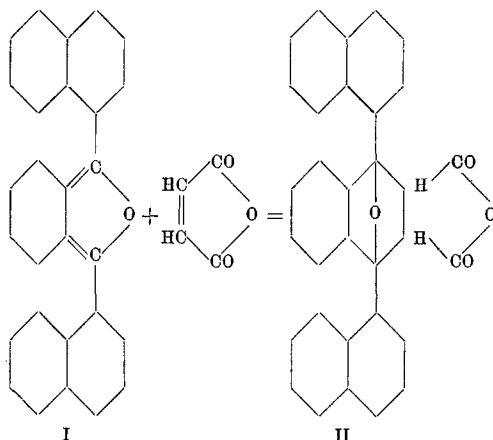
RICHARD WEISS und JAKOB KOLTES

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 23. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1935)

Dem einen von uns beiden gelang es vor kurzer Zeit mit seinen Mitarbeitern¹, durch Anlagerung ungesättigter Verbindungen an Diphenylbenzofuran Derivate des 1,4-Diphenylnaphthalins zu gewinnen. Es schien uns der Mühe wert, auf analogem Wege die Darstellung von Abkömmlingen des 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalins zu versuchen; diese könnten ja durch weitere Umwandlungen in interessante hochkondensierte Ringsysteme übergeführt werden und auch für die Synthese neuer Perylenderivate Bedeutung erlangen.

Durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf das von CH. SEER und O. DISCHENDORFER² beschriebene Di- α -naphthyl-

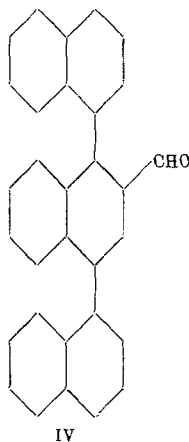
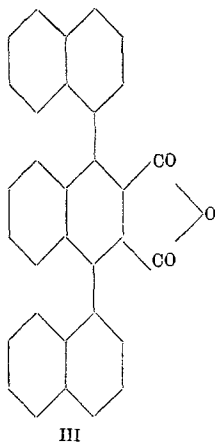


¹ R. WEISS und A. ABELES, *Monatsh. Chem.* **61**, 1932, S. 162—168, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* **141**, 1932, S. 530—546. R. WEISS und A. BELLER, *Monatsh. Chem.* **61**, 1932, S. 143—146, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* **141**, 1932, S. 511—514.

² CH. SEER und O. DISCHENDORFER, *Monatsh. Chem.* **34**, 1913, S. 1500, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* **122**, 1913, S. 1500.

benzofuran (I) erhielten wir das 1,4-Di- α -naphthyl-1,4-oxido-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dikarbonsäureanhydrid (II), das bei 243° schmilzt.

Mit alkoholischer Salzsäure behandelt, ging es unter Wasserabspaltung in die teilweise veresterte 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalin-2,3-dikarbonsäure über, die nach der Verseifung mit alkoholischem Alkali in das entsprechende Anhydrid (III) übergeführt wurde.



Dieses kristallisiert mit einem Molekül Xylol aus diesem Lösungsmittel und verflüssigt sich bei 282°. Durch Erhitzen im Vakuum kann es vom Kristallxylol befreit werden.

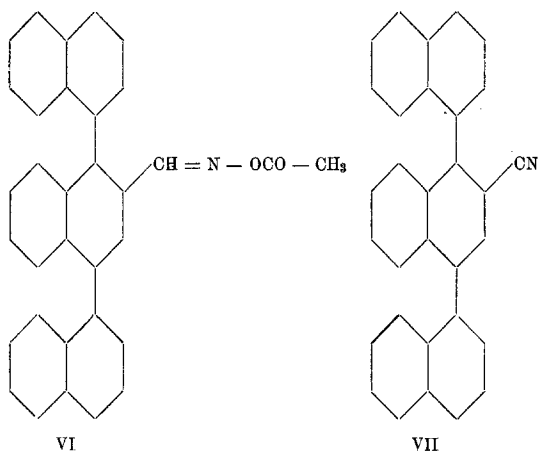
In einer zweiten Versuchsreihe ließen wir mit dem oben genannten Benzofuranderivat Akrolein reagieren, wobei wir nach einem von WEISS und ABELES³ schon einmal benutzten Verfahren mit einer alkoholisch-salzsäuren Lösung arbeiteten. Unter Wasserabspaltung entstand so aus den beiden Komponenten der 1,4-Di- α -naphthyl-naphthalin-2-aldehyd (IV) vom Schmelzpunkt 268—270°.

Der letztere ließ sich durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumazetat in Alkohol in sein Oxim (V) umwandeln, welches wieder von 268—270° schmilzt.

Bei einem Versuch, aus diesem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasser abzuspalten, resultierte das Azetyloxim (VI), das einen Schmelzpunkt von 185° aufweist. Diese Verbindung spaltet beim Erhitzen im Vakuum durch siedendes Anilin

³ R. WEISS und A. ABELES, l. c.

Essigsäure ab und geht dabei in das bei 225° schmelzende 1,4-Di- α -naphthyl-2-naphthomitril (VII) über.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

Darstellung der α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure.

Die von G. HELLER und K. SCHÜLKE ⁴ angegebene Vorschrift für die Darstellung der Säure wurde von uns etwas abgeändert.

100 g Phthalsäureanhydrid wurden mit 130 g Naphthalin zusammenschmolzen und nach dem Erkalten mit 115 g Benzol versetzt, wobei der größte Teil des Naphthalin-Phthalsäure-Gemenges in Lösung ging. Hierauf fügten wir, um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, das Aluminiumchlorid (200 g) in kleinen Portionen unter stetigem Rühren hinzu und ließen zur Vervollständigung die Umsetzung noch vier Stunden am Rührwerk laufen. Nach dem Zersetzen mit Wasser und konzentrierter Salzsäure bildete das Reaktionsgemenge trotz dem Vorhandensein des Benzols eine bröcklige Masse. Das gründlich ausgewaschene Produkt wurde mit der zweifach äquivalenten Menge einer Natriumhydroxydlösung versetzt, der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei das Benzol und nicht in Reaktion getretenes Naphthalin übergingen und im Kolben die dunkle Lösung des α -naphthoyl-*o*-benzoesauren Natriums zurückblieb. Nachdem das ganze Naphthalin abgeblasen war, fügten wir zum Kolbeninhalt Tierkohle hinzu und

⁴ Ber. D. ch. G. 41, S. 3632.

setzten die Wasserdampfdestillation noch eine halbe Stunde fort. Die schließlich vom Ungelösten abfiltrierte Lösung schied beim Versetzen mit Salzsäure in der Wärme die α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure in amorphen Klumpen aus. Die gut abgepreßte Masse ließ sich aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisieren.

Die α -Naphthoyl-*o*-benzoesäure ließ sich leicht zum Phthalid reduzieren, aus welchem hierauf nach der Angabe von CH. SEER und O. DISCHENDORFER (l. c.) durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid das Di- α -naphthylbenzofuran (I) erhalten wurde.

1, 4 - D i - α - n a p h t h y l - 1, 4 - o x y d o - 1, 2, 3, 4 - t e t r a -
h y d r o n a p h t h a l i n - 2, 3 - d i k a r b o n s ä u r e -
a n h y d r i d (II).

Zu einer kochenden Lösung von 5 g Di- α -naphthylbenzofuran in Xylol fügten wir 1.4 g ebenfalls in Xylol gelöstes Maleinsäureanhydrid hinzu. Nach kurzer Zeit schied sich das Reaktionsprodukt aus, das abgesaugt und aus Essigsäureanhydrid umgelöst, gelbe Kristalle ergab, die nach dem Trocknen im Vakuum von 243—245° schmolzen.

0.1257 g Substanz gaben 0.3745 g CO₂ und 0.0509 g H₂O.

Ber. für C₃₂H₂₀O₄: C 82.02, H 4.31 %.

Gef.: C 81.25, H 4.53 %.

1, 4 - D i - α - n a p h t h y l n a p h t h a l i n - 2, 3 - d i k a r b o n -
s ä u r e a n h y d r i d (III).

In eine absolut-alkoholische Lösung von 2 g des Additionsproduktes II wurde zuerst in der Kälte trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet und hierauf das Einleiten unter Erhitzung einige Stunden fortgesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum kristallisierten wir den verbleibenden Rückstand aus absolutem Alkohol um. Schmelzpunkt 218—220°.

0.1052 g Substanz gaben 0.3136 g CO₂ und 0.0494 g H₂O.

Ber. für C₃₆H₂₈O₄: C 82.41, H 5.38 %.

Gef.: C 81.30, H 5.25 %.

Da wir auf die Reindarstellung des Esters keinen besonderen Wert legten, verarbeiteten wir das Produkt, das die obigen Analysenwerte ergeben hatte. Die Verbindung wurde mit alkoholischem Kaliumhydroxyd fünf Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich

die Farbe allmählich aufhellte, jedoch nicht alles in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ging beim Versetzen mit Wasser alles in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit schied auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ein flockiges Produkt aus, welches über Nacht im Wasserdampftrockenschrank entwässert wurde. Einmal aus Benzol, zweimal aus Eisessig und zweimal aus Xylol umkristallisiert, schmolz es von 282—285°.

0·1255 g Substanz gaben 0·3956 g CO₂ und 0·0571 g H₂O.

Ber. für C₄₀H₂₈O₃: C 86·29, H 5·07%.

Gef.: C 85·97, H 5·09%.

0·1395 g zeigten nach dem Erhitzen im Vakuum durch Wasserdampf eine Gewichtsabnahme von 0·0264 g. Dem Übergang von C₃₂H₁₈O₃ + C₈H₁₀ zu C₃₂H₁₈O₃ entspricht ein Gewichtsverlust von 19·07%, während der von uns festgestellte 18·93% beträgt.

Der von Xylol befreite Körper wurde wieder analysiert.

0·1131 g Substanz gaben 0·3521 g CO₂ und 0·0420 g H₂O.

Ber. für C₃₂H₁₈O₃: C 85·31, H 4·03%.

Gef.: C 84·91, H 4·16%.

1, 4 - D i - α - n a p h t h y l n a p h t h - 2 - a l d e h y d (IV).

Zu einer kochenden Aufschlammung von 2 g Di- α -naphthylbenzofuran in 100 cm³ absolutem Alkohol fügten wir die äquivalente Menge in 10 cm³ absolutem Alkohol gelösten Akroleins hinzu und setzten das Erhitzen unter Rückfluß fort, wobei ein beträchtlicher Teil des Bodenkörpers in Lösung ging. Durch weiteres Hinzufügen kleiner Mengen Akrolein wurden die letzten Reste des Bodenkörpers zur Reaktion gebracht, wobei die Lösung unter Aufhellung gelbe Farbe annahm. Hierauf leiteten wir unter Kühlung mit einer Kältemischung trockenes Chlorwasserstoffgas ein, bis Rotfärbung eintrat, und dampften die Lösung im Vakuum zur Trockene ein. Bei manchen Versuchen schied sich hierbei das Reaktionsprodukt kristallinisch ab, in anderen Fällen blieb eine amorphe Masse zurück. Durch Umlösen aus Essigester erhielten wir gelbliche Kristalle, die sich am besten durch ein Gemenge von Eisessig und Toluol weiter reinigen ließen. Schmelzpunkt 268 bis 270°.

0·1233 g Substanz gaben 0·4120 g CO₂ und 0·0571 g H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₀O: C 91·18, H 4·90%.

Gef.: C 91·13, H 5·18%.

1,4-Di-*a*-naphthyl-naphth-2-aldoxim (V).

0·5 g Aldehyd erhitzten wir mit äquivalenten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und entwässertem Natriumazetat in Alkohol, bis alles in Lösung ging, und setzten sodann das Kochen zur Vervollständigung der Reaktion noch fünf Stunden fort. Nach dem Vertreiben des größten Teiles des Lösungsmittels im Vakuum schied sich beim Versetzen mit Wasser das Oxim in Flocken ab. Die abgesaugte und einige Stunden bei 130° getrocknete Verbindung wurde zuerst aus Eisessig und hierauf zur weiteren Reinigung aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umgelöst. Die so erhaltenen Kristalle schmolzen von 268—270°.

0·1237 g Substanz gaben 0·3971 g CO₂ und 0·0531 g H₂O.

Ber. für C₃₁H₂₁ON: C 87·90, H 5·00%.

Gef.: C 87·55, H 4·80%.

1,4-Di-*a*-naphthyl-naphth-2-azetylaldoxim (VI).

Das oben beschriebene Oxim wurde mit einer zu seiner Lösung genügenden Menge Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten der Lösung schieden sich farblose Kristalle ab, die durch weiteres Umlösen aus Essigsäureanhydrid sich analysenrein erhalten ließen und von 185—187° schmolzen.

0·1304 g Substanz gaben 0·4056 g CO₂ und 0·0646 g H₂O.

Ber. für C₃₃H₂₂O₂N: C 85·13, H 4·98%.

Gef.: C 84·83, H 5·54%.

1,4-Di-*a*-naphthyl-2-naphthonitril (VII).

0·25 g Azetylaldoxim VI wurden in einem Verbrennungsschiffchen im Vakuum durch kochendes Anilin erhitzt, wobei die Verbindung zuerst schmolz und hierauf unter Aufschäumen Essigsäure abspaltete. Nach erfolgter Zersetzung erstarrte die Substanz wieder zu kugelligen Kristallaggregaten. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine weitere Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte. Schmelzpunkt 225—227°.

0·1169 g Substanz gaben 0·3903 g CO₂ und 0·0523 g H₂O.

Ber. für C₃₁H₁₉N: C 91·81, H 4·72%.

Gef.: C 91·06, H 5·01%.