

# Phenyl-(2-methyl-naphthyl-1-)amin- o-carbonsäure

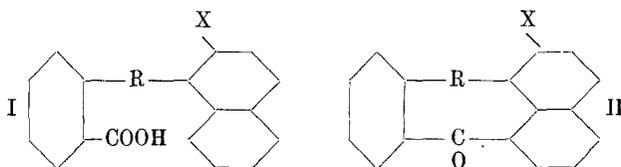
Von

W. KNAPP

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 25. 10. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 18. 11. 1937)

Die Überführungen der Carbonsäuren I ( $R=CO, NH$ ) in die pleozyklischen Verbindungen II ( $R=CO, NH$ )



waren bisher durch Sperre der 2-Stellung im Naphthalinkern mittels der Methoxylgruppe ( $X=OCH_3$ ) ermöglicht oder erleichtert worden<sup>1</sup>.

Gewisse Untersuchungen bedangen nun den Eintritt einer Methylgruppe in den stickstoffhaltigen Heterozyklus II ( $R=NH$ ,  $X=H$ ), beispielsweise durch den Ersatz des erwähnten 2-Wasserstoffatoms mittels des Methylrestes ( $X=CH_3$ ). Daneben sollten nämlich gleichzeitig Erkenntnisse über die Bildungsleichtigkeit weiterer neuartiger Ringsysteme<sup>2</sup> gewonnen werden, bei denen die Beschaffung eines geeigneten methoxylhaltigen Ausgangsmateriales<sup>3</sup> auf präparative Schwierigkeiten stößt.

Der Ringschluß der 2-Methylnaphthalin-phthaloylsäure I ( $R=CO$ ,  $X=CH_3$ ) zum 2-Methyl-1, 8-phthaloylnaphthalin II ( $R=CO$ ,  $X=CH_3$ ) konnte auch durch aggressivste Mittel nicht bewirkt werden<sup>4</sup>. Dagegen erforderte die Wasserabspaltung aus der 2-Methoxynaphthalin-phthaloylsäure I ( $R=CO$ ,  $X=OCH_3$ ) unter Bildung des Siebeneringkörpers II ( $R=CO$ ,  $X=OH$ ) bei Anwendung wasser-

<sup>1</sup> W. KNAPP, Mh. Chem. **60** (1932) 189; **70** (1937) 251, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **141** (1932) 189; **146** (1937) 251.

<sup>2</sup> W. KNAPP, J. prakt. Chem. **145** (1936) 116.

<sup>3</sup> Z. B. 1-Oxy-2-methoxynaphthalin.

<sup>4</sup> Vgl. R. SCHOLL u. W. TRITSCH, Mh. Chem. **32** (1911) 997, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **120** (1911) 997; L. F. FIESER u. M. A. PETERS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3742.

freien Aluminiumchlorids keine besonderen Umstände. Zwischen den Naphthylphenylmethan-o-carbonsäuren I ( $R=CH_2$ ,  $X=CH_3$ ,  $OCH_3$ ) besteht bereits kein Unterschied in der verhältnismäßig starken Neigung für die Dehydratisierung zu den „Pleiadonen“ II ( $R=CH_2$ ,  $X=CH_3$ ,  $OCH_3$ )<sup>5</sup>. Da sich die Zyklisierung der Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ( $R=NH$ ,  $X=OCH_3$ ) zum 2-Methoxy-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketon II ( $R=NH$ ,  $X=OCH_3$ ) überaus leicht gestaltet hatte, war die Gewinnung des gewünschten 2-Methyl-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketons II ( $R=NH$ ,  $X=CH_3$ ) von vornherein ziemlich wahrscheinlich.

Als Ausgangsmaterial diente das von K. E. SCHULZE<sup>6</sup> als en-Brommethylnaphthalin bezeichnete Produkt der Einwirkung von Brom auf 2-Methylnaphthalin, das zunächst von R. SCHOLL und W. TRITSCH<sup>7</sup>, später von F. MAYER und A. SIEGLITZ<sup>8</sup> bezüglich der Anordnung aufgeklärt und einwandfrei als 1-Brom-2-methylnaphthalin erkannt worden war. Ich arbeitete im allgemeinen nach der Methode der letztgenannten Autoren<sup>9</sup>.

Die Kondensation des Bromkörpers mit Anthranilsäure erfolgte im Gegensatz zu den früher untersuchten Naphthalinderivaten erst bei höherer Temperatur (Nitrobenzol) und lieferte diesmal ausschließlich die Phenyl-(2-methyl-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ( $R=NH$ ,  $X=CH_3$ ), aus Alkohol graugelbe Kristalle vom Schmp. 215—216<sup>o</sup><sup>10</sup>.

Die auf dieselbe wie üblich vorgenommene Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid lieferte nun ein ganz unerwartetes Resultat. Aus dem Reaktionsgemisch konnte wohl in entsprechender, allerdings geringerer Ausbeute als beim Methoxyderivat das 2-Methyl-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketon II ( $R=NH$ ,  $X=CH_3$ ), aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 196—197<sup>o</sup>, isoliert werden. Daneben hatte sich aber in wechselnden, manchmal bedeutenden Mengen eine gleichfalls aus Eisessig kristallisierende gelbe Verbindung  $C_{18}H_{18}ON$  eingestellt, die den Schmp. 337—339<sup>o</sup> und alle Eigenschaften eines Acridonabkömmlings aufwies.

Über die Bildungsweise und Konfiguration dieses  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ , $\alpha$ -benzacridons läßt sich vor der Synthese von Vergleichsprä-

<sup>5</sup> L. F. FIESER u. M. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 3010.

<sup>6</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 17 (1884) 1528.

<sup>7</sup> Mh. Chem. 32 (1911) 1003, Fußnote 3.

<sup>8</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922) 1835.

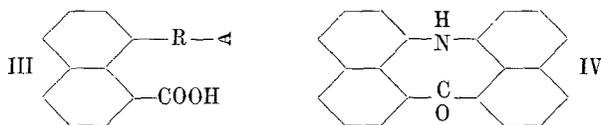
<sup>9</sup> Vgl. O. KRUBER u. W. SCHADE, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935) 11; dagegen läßt W. N. UFIMZEW, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 (1936) 2193 das Konstitutionsproblem offen.

<sup>10</sup> S. aber den experimentellen Teil.

paraten, die unverzüglich in Angriff genommen wurde, kaum wesentliches aussagen. L. F. FIESER und M. A. PETERS<sup>11</sup> haben wohl beobachtet, daß die 2-Methylnaphthalin-phthaloylsäure unter Wanderung des Acylrestes in ein identifizierbares Methylbenzanthrachinon übergehen kann, doch unter Bedingungen, die von denen der obigen Synthese stark abweichen<sup>12</sup>. Übrigens habe ich kürzlich<sup>13</sup> mitgeteilt, daß auch bei der Behandlung der Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure mit Phosphorpentoxyd neben dem vorauszusehenden Ringschlußprodukt ein vermutliches Acridonderivat entstand, daß allerdings nicht analysenrein erhältlich war.

Auch die Phenyl-(2-methyl-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt und ergibt unter Abspaltung von Kohlendioxyd das noch unbekannte Phenyl-(2-methyl-naphthyl-1-)amin, aus verdünntem Alkohol fast farblose Kristalle vom bemerkenswert hohen Schmp. 121—122°.

Trotz der Resistenz der 8-Benzoyl-1-naphthoesäure III ( $R = CO$ ,  $A = C_6H_5$ ), aber im Hinblick auf das Verhalten der 8-(1'-Naphthoyl)-1-naphthoesäure III ( $R = CO$ ,  $A = \alpha-C_{10}H_7$ )<sup>14</sup> hatte ich angenommen, daß auch der Übergang der Aminsäuren III ( $R = NH$ ,  $A = C_6H_5$ ,  $\alpha-C_{10}H_7$ ,  $\alpha-2-OCH_3-C_{10}H_6$ ), die ich aus Naphthostyryl darzustellen vermochte, in



den unsubstituierten siebengliedrigen Heteroring II ( $R = NH$ ,  $X = H$ ), bzw. in das neue achtgliedrige Ringketon IV mühelos zu bewerkstelligen wäre. Es zeigte sich aber, daß die Lactamisierung zu den gewöhnlichen Abkömmlingen des Naphthostyryls weitaus überwog und eine passende Substitution auch des letzten Aminwasserstoffes erforderte; wegen Materialmangels kann ich darüber erst später berichten<sup>15</sup>.

## Experimenteller Teil.

### 1-Brom-2-methylnaphthalin.

Das nach F. MAYER und A. SIEGLITZ<sup>16</sup> erhaltene Rohprodukt der Einwirkung von Brom auf reinstes 2-Methylnaphthalin („Schuchardt“) wurde mehrmals

<sup>11</sup> A. a. O.

<sup>12</sup> S. auch J. W. COOK u. R. A. E. GALLEY, Chem. Zbl. 1931, II, 2461.

<sup>13</sup> Über neuartige Ringsysteme III, I. c.

<sup>14</sup> W. KNAPP, Mh. Chem. 67 (1936) 332, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b)

145 (1936) 196.

<sup>15</sup> Vgl. D. R. P. 635.802, Chem. Zbl. 1937, I, 2466.

<sup>16</sup> L. c.

fraktioniert und der zwischen 280 und 295° übergehende Anteil nach den Angaben von K. E. SCHULZE<sup>16</sup> ins Pikrat vom Schmp. 113° verwandelt. Daraus mittels warmen Ammoniaks in Freiheit gesetzt, destillierte das reine 1-Brom-2-methylnaphthalin bei 290—295° ohne nennenswerte Zersetzung.

Phenyl-(2-methyl-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I  
(R=NH, X=CH<sub>3</sub>).

Nachdem bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols eine Reaktion zwischen den Komponenten nicht eingetreten war, erhitzte ich eine Lösung von 5 g des gereinigten 1-Brom-2-methylnaphthalins und 3,2 g Anthranilsäure in 35 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol in Gegenwart von 3 g getrockneter, gepulverter Pottasche und 0,1 g „Naturkupfer C“ unter Rückfluß und beständigem Schütteln im Ölbad zum gelinden Kochen. Dann wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert, die dunkelbraune wässrige Flüssigkeit mit etwas Alkalihydroxyd versetzt, durch heißes Wasser stark verdünnt und nach einigem Abkühlen von öligen Produkten dekantierend filtriert. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure fällte daraus grauviolette Flocken, die nach dem Trocknen aus Alkohol, schließlich aus Toluol oder Eisessig umgelöst wurden. Graugelbe Kristalle, die bei 215—216° unter beginnender Zersetzung schmolzen. Ausbeute 35% der Theorie.

0,1172 g Subst.: 0,3339 g CO<sub>2</sub>, 0,0588 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77,94, H 5,46.

Gef. „ 77,70, „ 5,61.

Die fast farblose Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird in der Wärme gelbgrün unter hellblauer Fluoreszenz. Salpetersäure-Schwefelsäure färbt sich unbeständig stahlblau. Die farblosen Alkalisalze kristallisieren leicht aus konzentrierteren Alkalien.

Bei Verwendung eines rohen Brommethylnaphthalins vom Sdp. 270—295° erhielt ich eine Aminsäure vom Schmp. 229—230°, die eine lästige Affektion der Haut an den Handflächen hervorrief. Bei der Weiterverarbeitung ergab sie jedoch die gleichen Produkte wie die vorher beschriebene Säure. Nach der Wasserabspaltung zeigte sogar der unveränderte Anteil den Schmp. 215—216° und war nunmehr mit der reinen Säure I identisch.

2-Methyl-1,8-iminonaphthylen-phenylenketon II  
(R=NH, X=CH<sub>3</sub>).

Zur heißen Lösung von 2 g reiner Phenyl-(2-methyl-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I in 100 cm<sup>3</sup> Toluol fügte ich 10 g Phosphorsäureanhydrid und ließ das Gemisch auf dem Sandbad unter Feuchtigkeitsabschluß 3 Stunden sieden. Dann zersetzte ich

noch in der Wärme vorsichtig mit Wasser, ließ unter Schütteln mehrmals aufkochen und sonderte das schwerlösliche Nebenprodukt ab, das einigemal mit warmem Toluol gewaschen wurde. Aus den vereinigten wässrig-toluolischen Filtraten entfernte ich das Toluol durch Destillation über Wasser und trennte das Reaktionsgemisch von der Phosphorsäure. Erschöpfendes Digerieren mit verdünnter wässriger Natronlauge isolierte unverändertes Ausgangsmaterial. Der etwas klebrige ockerfarbige Rückstand ergab aus heißem Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 196—197°. Ausbeute gegen 10% der Theorie.

0'1084 g Subst.: 0'3303 g CO<sub>2</sub>, 0'0486 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 83'36, H 5'06.

Gef. „ 83'10, „ 5'02.

Das Ringketon ist in wässrig-verdünnten und -konzentrierten Alkalien sowie in wässrig-verdünnter als auch -konzentrierter Chlorwasserstoffsäure nicht löslich, leicht dagegen in alkoholischem Alkalihydroxyd unter Aufspaltung zu einer farblosen, nicht weiter untersuchten Säure. Die hellgelbe Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen dunkler unter blauer Fluoreszenz, Salpetersäure-Schwefelsäure vorübergehend blaviolett.

#### x-Methyl-x, x-benzaecridon.

Das in Toluol schwer lösliche, zuweilen sogar überwiegende Nebenprodukt der Wasserentziehung aus der Phenyl-(2-methylnaphthyl-1-)amin-o-carbonsäure wurde nach dem Verreiben mit warmer Natronlauge aus der heißen, violett fluorescierenden Lösung in Eisessig in gelben Kristallen vom Schmp. 337—339°<sup>17</sup> unter Dunkelfärbung erhalten. Ausbeute bis 20% der Menge an Ausgangssäure I.

0'1096 g Subst.: 0'3344 g CO<sub>2</sub>, 0'0508 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 83'36, H 5'06.

Gef. „ 83'21, „ 5'19.

Konzentrierte Schwefelsäure wird durch die Substanz gelb unter hellblauer Fluoreszenz. Alkoholisches Alkalihydroxyd bewirkt eine hellbraune Lösung, die hellblaviolett schimmert.

#### Phenyl-(2-methylnaphthyl-1-)amin.

Die gereinigte Phenyl-(2-methylnaphthyl-1-)amin-o-carbonsäure erhitzte ich im Schwefelsäurebad einige Grade über den Schmelzpunkt, wobei stürmische Gasentwicklung unter teilweiser Sublimation von Substanz eintrat. Die erkaltete Schmelze wurde

<sup>17</sup> Die Schmp. der unsubstituierten Benzaecridone liegen über 360°.

in heißem Alkohol aufgenommen und stark verdünnte Natronlauge hinzugegeben, um saure Anteile zu beseitigen. Der Rückstand kristallisierte aus verdünntem Alkohol in hellgrauen Plättchen vom Schmp. 121—122°.

0·1054 g Subst.: 0·3374 g CO<sub>2</sub>, 0·0621 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 87·50, H 6·49.

Gef. „ 87·31, „ 6·59.

Konzentrierte Schwefelsäure wurde bei gelindem Erwärmen blaßrosa, auf Zusatz von mäßig verdünnter Salpetersäure dunkellila.

Für die Bereitstellung von Mitteln bin ich Herrn Professor H. MARK abermals zu großem Dank verpflichtet.