

Über die Kondensation von Glyoxal und β -Naphthol

2. Die Bromierung des Kondensationsproduktes

VIII. Mitteilung über die Kondensation von Aldehyden und Phenolen¹

Von

O. DISCHENDORFER

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz

(Eingegangen am 8. 5. 1940. Vorgelegt in der Sitzung am 9. 5. 1940)

Es war zunächst von Interesse, die reaktionsfähigen Stellen des Kondensationsproduktes von Glyoxal und β -Naphthol, des inneren Acetals des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, festzustellen. Zu diesem Zwecke wurden auf ein Mol der in Chloroform gelösten Verbindung zwei Mole Brom einwirken gelassen. Es fiel schon nach einigen Minuten eine schwer lösliche, in weißen Nadeln kristallisierende Dibromverbindung $C_{22}H_{12}Br_2O_2$ (Körper I) vom Schmp. $322^{\circ}5'$ aus.

Die überraschende Leichtigkeit, mit der diese Bromierung vor sich ging, ließ zunächst die Vermutung aufkommen, daß das Brom an den meso-Kohlenstoffatomen angegriffen habe. Dies hat sich jedoch nicht bestätigt. Die Bromatome haften sehr fest. Sie lassen sich durch Kochen mit Naturkupfer C nicht abspalten. Ihre Stellung wurde durch die Kondensation der in Betracht kommenden Brom-oxy-naphthaline, nämlich des 3-, des 4- und des 6-Brom-2-oxy-naphthalins mit Glyoxal und durch die Vergleichung der Schmelzpunkte der entstandenen Körper mit dem von Körper I festgestellt.

Das 3-Brom-2-oxy-naphthalin wurde nach der Vorschrift von C. H. MARSCHALK² aus 1-Nitroso-2-oxy-naphthalin durch Bromierung in 3-Stellung, Reduktion, Diazotieren des entstandenen Amins und Abspalten des Stickstoffs unter gleichzeitiger Reduktion erhalten. Es gibt mit Glyoxal das schön kristallisierende innere

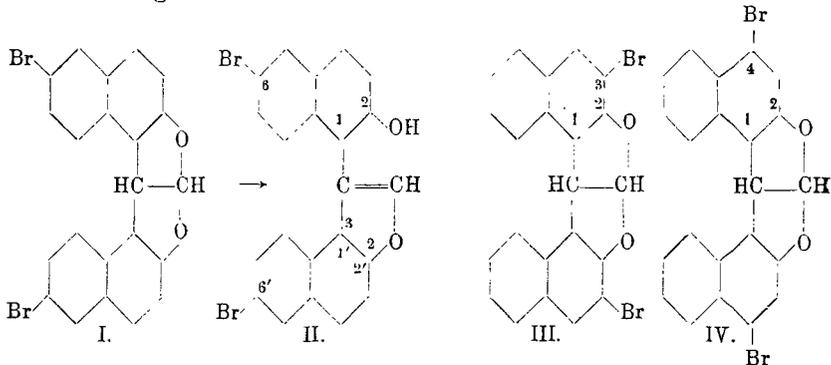
¹ 7. Mitteilung, Mh. Chem. **73** (1940) 45, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **148** (1940) 175.

² Bull. Soc. chim. France [4] **43** (1928) 1361; Chem. Zbl. **1929**, I, 1104.

Acetal des Bis-[3-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (III) vom Schmp. 330°, das sich vom Körper I deutlich unterscheidet.

Das 4-Brom-2-oxy-naphthalin (nach K. FRIES und K. SCHIMMEL-SCHMIDT³ aus 4-Brom-2-nitro-1-amino-naphthalin dargestellt) gab bei der Kondensation mit Glyoxal das innere Acetal des Bis-[4-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (IV) vom Schmp. 294'5°; das ist ein im Vergleich zum Körper I bedeutend niedrigerer Schmp.

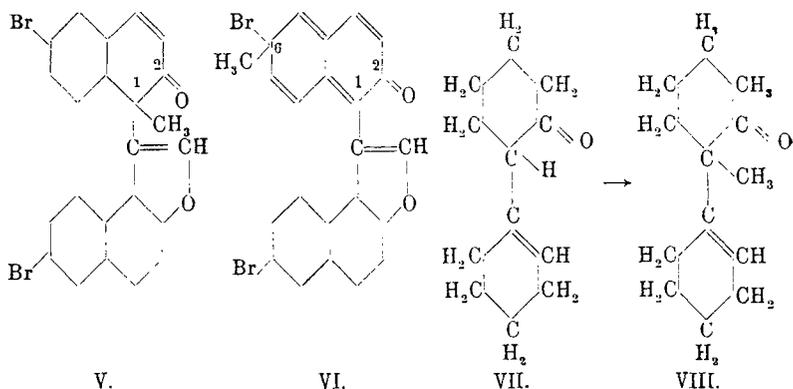
Erst die Kondensation des 6-Brom-2-oxy-naphthalins mit Glyoxal führte zum gewünschten Ziele. Das entstandene innere Acetal des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds vom Schmp. 322'5° erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit Körper I, der durch die Bromierung des Kondensationsproduktes aus Glyoxal und β -Naphthol entsteht. Der Körper I ist somit konstitutiv aufgeklärt.



Erhitzt man das innere Acetal des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds mit Salzsäure in Eisessig, so spaltet sich wie beim unsubstituierten Kondensationsprodukte¹ die Acetalgruppe auf. Es entsteht das 6'-Brom-4-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1': 2, 3-furan] $C_{22}H_{12}Br_2O_2$ vom Schmp. 186'5° (II). Die Hydroxylgruppe des letzteren läßt sich verestern. So entsteht mit Essigsäureanhydrid das Acetat $C_{24}H_{14}Br_2O_3$ vom Schmp. 151°, mit Benzoylchlorid das Benzoat $C_{29}H_{16}Br_2O_3$ vom Schmp. 171°. Die Methylierung mit Dimethylsulfat gibt ein Monomethylsubstitutionsprodukt $C_{23}H_{14}Br_2O_2$ vom Schmp. 221° (V oder VI). Die analytischen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte desselben beweisen das Vorhandensein einer Methylgruppe, die sich jedoch nach der Methode von ZEISEL nicht nachweisen läßt. Die Methylgruppe kann also nicht an Sauerstoff gebunden sein. Diese

³ Liebigs Ann. Chem. 484 (1930) 269; Chem. Zbl. 1931, I, 934.

zunächst befremdende Tatsache steht in Analogie mit dem Verhalten, das KON und NUTLAND⁴ an α - β -ungesättigten Ketonen (z. B. Zyklopentyliden-zyklopentanon) und an β - γ -ungesättigten Ketonen, z. B. an Zyklohexenyl-zyklohexanon (VII) bei der Behandlung mit Natrium und Jodmethyl feststellen konnten. Auch hier entstehen Körper, deren Methylgruppen an Kohlenstoffatomen haften (VIII). Ob bei meinem Methylkörper die Methylgruppe tatsächlich in die 1-Stellung (V) der Oxy-naphthylgruppe eingetreten ist oder aber in die 6-Stellung derselben (VI), muß offen gelassen werden. Für letztere Formel spricht, daß das nicht bromierte 4-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-naphtho-2',1':2,3-furan im Gegensatz zum bromsubstituierten eine normale Methoxyverbindung gibt¹, folglich die zwischen den meso-Kohlenstoffatomen befindliche Doppelbindung allein wohl



nicht die Ursache für das abnorme Verhalten beim Methylieren sein kann.

Läßt man auf das innere Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds nur ein Mol Brom einwirken, so erhält man ein Produkt, das erst nach oft wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig den konstanten Schmp. 251° zeigt. Die Schmelze ist allerdings trübe und wird erst bei 255° klar. Es handelt sich zweifellos um das in der 6-Stellung eines Naphthalinkernes monobromierte innere Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, das mit etwas hartnäckig mit ausfallendem Dibromderivat (I) verunreinigt ist, wie aus den Analysenwerten hervorgeht. Daß die Existenz eines Monobromkörpers durch ein kon-

⁴ J. chem. Soc. London, 1926, 3101; Chem. Zbl. 1927, I, 1925. Vgl. W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Akadem. Verlagsges. 1931, I. Bd., S. 198.

stant schmelzendes Gemisch aus annähernd gleichviel Molekülen inneren Acetals und dibromierten inneren Acetals nur vorge-tauscht werde, ist dabei sicherlich nicht anzunehmen, denn aus einem solchen künstlich hergestellten Gemische läßt sich durch einfaches Umkristallisieren aus Eisessig das schwer lösliche Dibromprodukt größtenteils in fast reiner Form wieder gewinnen, während die leichter löslichen Anteile hauptsächlich aus nicht bromiertem Acetal bestehen, dem etwas Dibromkörper beigemischt ist. Dieser leichter lösliche Anteil schmilzt auch bei öfterem Umkristallisieren aus Eisessig stets tiefer wie das nicht bromierte Acetal. Das künstlich hergestellte Gemisch verhält sich somit anders als das monobromierte Acetal.

Experimenteller Teil.⁵

Inneres Acetal des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (dibromiertes Kondensationsprodukt). $C_{22}H_{12}Br_2O_2$ (Körper I).

I. 2 g inneres Acetal des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds („Kondensationsprodukt“) werden in 36 cm^3 Chloroform heiß gelöst und sofort nach dem Erkalten der Lösung mit einer Lösung von 2·3 g Brom (2 Mole Brom + 10 % Überschuß) in 20 cm^3 Chloroform versetzt. Nach einigen Minuten fallen aus der lichtbraunen Lösung farblose Nadeln aus; sie lassen sich aus der ungefähr 370fachen Menge Benzol oder der ungefähr 60fachen Menge Chlorbenzol umkristallisieren. Nach feinem Zerreiben und mehrstündigem Trocknen schmilzt die Substanz bei 322° zu einer klaren farblosen Flüssigkeit zusammen. Ausbeute ungefähr 43 % d. Theorie.

4·186 mg Sbst.: 8·69 mg CO_2 , 1·04 mg H_2O .

4·055 „ „ : 8·45 „ „ , 0·96 „ „ .

4·812 „ „ : 3·835 „ AgBr.

$C_{22}H_{12}Br_2O_2$. Ber. C 56·42, H 2·58, Br 34·16.

Gef. „ 56·62, 56·83, „ 2·78, 2·65, „ 33·92.

Bessere Ausbeuten ergibt die Bromierung des Kondensationsproduktes in Essigsäureanhydrid: 1 g Kondensationsprodukt wird in 15 cm^3 siedendem Essigsäureanhydrid gelöst; dazu gibt man eine Lösung von 1·2 g Brom in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid. Es fallen momentan farblose Nadelchen aus. Man schwenkt das

⁵ Teilweise mitbearbeitet von FR. HIRSCHL, Inaugural-Dissertation, Universität Graz 1932.

Kölbchen noch eine Minute über freier Flamme und läßt auskühlen. Ausbeute an einmal aus Chlorbenzol umkristallisierter Substanz: 0·90 g (60 % d. Th.).

II. 1 g 6-Brom-2-oxy-naphthalin wird in 10 cm³ wasserfreier Ameisensäure am siedenden Wasserbade gelöst, mit 1 g Glyoxalnatriumbisulfit versetzt und eine Stunde unter häufigem Schwenken auf dem Wasserbade belassen. Nach dem Erkalten und mehrstündigen Stehen wird abgesaugt und mit Eisessig und dann mit Alkohol gewaschen. Es bleiben 0·43 g hellgelber kristallisierter Substanz zurück, die aus Pyridin und aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Die nunmehr weißen Nadeln schmelzen nach kurzem Sintern bei 322·5° und geben, mit dem nach I. durch Bromierung des Kondensationsproduktes hergestellten Körper gemengt, keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

5·263 mg Sbst.: 10·85 mg CO₂, 1·30 mg CO₂.

5·860 „ „ : 4·66 „ AgBr.

C₂₂H₁₂Br₂O₂. Ber. C 56·42, H 2·58, Br. 34·16.

Gef. „ 56·23, „ 2·76, „ 33·84.

Das Dibromderivat des Kondensationsproduktes ist in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als seine Stammsubstanz. Es ist in Petroläther und Äther unlöslich. In Alkohol, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Essigester löst es sich nur sehr schwer, etwas besser in Benzol, gut in Essigsäureanhydrid, Xylol, Chlorbenzol (1:60), Nitrobenzol (1:10) und Pyridin (1:4). Es ist unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure, in Salpetersäure und Lauge.

Inneres Acetal des Bis-[3-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, C₂₂H₁₂Br₂O₂ (Formel III).

1 g 3-Brom-2-oxy-naphthalin wird in 10 cm³ 100%iger Ameisensäure am Wasserbade gelöst. Die rötliche Lösung wird mit 1 g Glyoxalnatriumbisulfit versetzt, das sich allmählich löst. Es fallen schon nach einigen Minuten lichtviolette Nadeln aus, die aus schwach mit Wasser verdünntem Pyridin und aus Xylol umkristallisiert werden. Wenn man die Nadeln gleich nach ihrem Auskristallisieren abfiltriert, sind sie rein weiß. Sie werden durch zwei Stunden bei 115° getrocknet und schmelzen dann nach kurzer Sinterung bei 300°.

5'736 mg Sbst.: 11'88 mg CO₂, 1'44 mg H₂O.

4'876 „ „ : 3'93 mg „

C₂₂H₁₂Br₂O₂. Ber. C 56'42, H 2'58, Br 34'16.

Gef. „ 56'49, „ 2'81, „ 34'30.

Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ungefähr wie das in den 6-Stellungen bromierte Kondensationsprodukt. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich.

Inneres Acetal des Bis-[4-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, C₂₂H₁₂Br₂O₂ (Formel IV).

Die Darstellung dieses Körpers erfolgt aus 4-Brom-2-oxy-naphthalin₁ in analoger Weise wie die des inneren Acetals des Bis-[3-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds. Das violettgraue Rohprodukt wird durch Kochen mit Tierkohle und Essigsäureanhydrid farblos. Auch durch Lösen in der ungefähr 40fachen Menge siedenden Dekalins und heißes Abfiltrieren eines dunklen Rückstandes kann man den Körper reinigen. Die langgestreckten Täfelchen schmelzen nach vorheriger Sinterung bei 294'5°.

4'417 mg Sbst.: 9'11 mg CO₂, 1'10 mg H₂O.

6'309 „ „ : 5'08 „ AgBr.

C₂₂H₁₂Br₂O₂. Ber. C 56'42, H 2'58, Br 34'16.

Gef. „ 56'25, „ 2'79, „ 34'27.

Die Substanz löst sich in Äther und Ligroin nicht, in Alkohol, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Essigester ist sie nur sehr schwer löslich. Besser löst sie sich in Benzol und Essigsäureanhydrid (ungefähr 1:120), in Pyridin (1:20) und in Chlorbenzol (1:14). In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich.

6'-Brom-4-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-naphtho-
2',1':2,3-furan], C₂₂H₁₂Br₂O₂ (Körper II).

0'3 g inneres Acetal des Bis-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds (Körper I) werden heiß in 500 cm³ Eisessig gelöst, die klare Lösung wird mit 10 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzt und vier Stunden gekocht. Man engt dann auf ungefähr 50 cm³ ein und gießt den Rückstand in Wasser. Der ausgefallene Niederschlag wird in wenig Alkohol gelöst. Die Lösung wird filtriert und vorsichtig mit Wasser versetzt. Man erhält so kurze verzweigte Spieße, die nach Sinterung bei 186'5° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

3'788 mg Sbst.: 7'89 mg CO₂, 0'93 mg H₂O.

3'015 " " : 2'38 " AgBr.

C₂₂H₁₂Br₂O₂. Ber. C 56'42, H 2'58, Br 34'16.

Gef. „ 56'81, „ 2'75, „ 33'59.

Die Substanz löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht bis sehr leicht. In kaltem Ligroin und in konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich. Beim Wasserezusatz zu den hydrophilen Solventien oder beim Abdunsten der flüchtigen kommen Spieße heraus.

In wäßriger verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz in der Siedehitze leicht, wenn man sie vorher durch Auflösen in etwas Alkohol und rasches Füllen mit viel Wasser in feine Verteilung bringt. Aus einer solchen Lösung fällt beim Erkalten das Natriumsalz in hauchdünnen Blättchen aus, die beim Bewegen der Flüssigkeit seidigglänzende Schlieren bilden.

6'-Brom-4-[6-brom-2-acetoxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan], C₂₄H₁₄Br₂O₃, Acetat von Körper II.

0'2 g der vorigen Substanz (II) werden in 10 cm³ Essigsäureanhydrid gelöst, mit 0'2 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und zwei Stunden gekocht. Man gießt in 100 cm³ Wasser und kristallisiert die Substanz nach mehrstündigem Stehen aus Alkohol um. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 151°.

3'979 mg Sbst.: 8'34 mg CO₂, 1'00 mg H₂O.

C₂₄H₁₄Br₂O₃. Ber. C 56'48, H 2'77.

Gef. „ 57'16, „ 2'81.

Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Alkohol schon in der Kälte sehr leicht. In kalter konzentrierter Schwefelsäure und in Natronlauge ist sie unlöslich.

6'-Brom-4-[6-brom-2-benzoyloxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan], C₂₉H₁₆Br₂O₃, Benzoat von Körper II.

0'5 g von Körper II werden in 10 cm³ Pyridin gelöst, mit 1 g Benzoylchlorid versetzt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Auf Wasserezusatz fällt aus der Lösung ein grünes Öl aus, welches allmählich erstarrt. Die Substanz kristallisiert aus Eisessig in vierseitigen farblosen Platten, die bei 171° schmelzen.

4'135 mg Sbst.: 9'28 mg CO₂, 1'17 mg H₂O.

C₂₉H₁₆Br₂O₃. Ber. C 60'84, H 2'82.

Gef. „ 61'21, „ 3'17.

Der Körper löst sich nur sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol, leicht in siedendem Aceton und Eisessig, in der Kälte schon leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Benzol und Pyridin. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich nicht.

Monomethylkörper aus 6'-Brom-4-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan], $C_{23}H_{14}Br_2O_2$
(Formel V oder VI).

0.6 g 6'-Brom-4-[6-brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-[naphtho-2', 1':2, 3-furan] werden in 250 cm^3 5%iger Natronlauge unter portionenweisem Zusatze eines großen Überschusses an Dimethylsulfat durch mehrere Stunden am siedenden Wasserbade behandelt. Der Niederschlag wird in ungefähr 70 cm^3 Eisessig heiß gelöst, filtriert und mit Wasser gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig und aus wenig Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in gelblichen glashellen vierseitigen Prismen mit abgeschrägten Enden. Sie schmelzen nach dem Zerreiben und sorgfältigen Trocknen bei 221°.

4.868 mg Sbst.: 10.19 mg CO_2 , 1.34 mg H_2O .

4.328 " " : 9.01 " " 1.15 " "

5.928 " " : 4.60 " AgBr.

$C_{23}H_{14}Br_2O_2$. Ber. C 57.27, H 2.33, Br 33.16, OCH_3 6.44.

Gef. " 57.15, 56.77, " 3.08, 2.97, " 33.02, " 0.00.

Die Methoxylbestimmung fiel negativ aus, so daß angenommen werden muß, daß die Methylgruppe nicht an ein Sauerstoff-, sondern an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

Die Substanz löst sich in Äther und Ligroin kaum, wohl aber in Aceton und Alkohol nach längerem Erwärmen, leicht in Eisessig, Benzol und Pyridin. In Lauge ist sie unlöslich, auch wenn sie vorher in feine Verteilung gebracht worden war. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie nicht.

Inneres Acetal des [6-Brom-2-oxy-naphthyl-(1)]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds, $C_{22}H_{13}BrO_2$, monobromiertes Kondensationsprodukt.

0.5 g des inneren Acetals des Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-acetaldehyds werden in 25 cm^3 Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0.25 g Brom in 25 cm^3 Chloroform versetzt. Nach fünf Stunden wird das Chloroform durch einen Luftstrom bei Zimmertemperatur abgeblasen. Der weiße Rückstand wird aus Eisessig umkristallisiert.

Die feinen farblosen Nadelchen schmelzen nach Sintern bei 213° . Nach zehmaligem Umkristallisieren aus der anfänglich vierzig-, später bis zweihundertfachen Menge Eisessig erhält man schließlich $0\cdot04\text{ g}$ einer konstant bei 251° trübe schmelzenden Verbindung. Die trübe Schmelze wird erst bei 255° klar.

$2\cdot183\text{ mg}$ Sbst.: $5\cdot345\text{ mg}$ CO_2 , $0\cdot740\text{ mg}$ H_2O .

$5\cdot247$ „ „ : $2\cdot720$ „ AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Ber. C $67\cdot86$, H $3\cdot37$, Br $20\cdot54$.

Gef. „ $66\cdot78$, „ $3\cdot79$, „ $22\cdot06$.

Wie ersichtlich, sind die gefundenen Kohlenstoffwerte zu nieder, die Bromwerte jedoch zu hoch. Es ist also noch eine gewisse Menge des schwer löslichen Dibromproduktes dem monobromierten beigemischt; sie hat sich nicht entfernen lassen.

Die Löslichkeit des Monobromproduktes steht zwischen der der nicht bromierten und der doppelt bromierten Verbindung.

Der Arbeitsgemeinschaft der Hochschullehrer gebührt mein besonderer Dank für eine gewährte Unterstützung, mit der ich einen Teil der vorstehenden Arbeit durchgeführt habe.