

### Ungewöhnlicher Verlauf einer Knoevenagel'schen Diarylamin-Synthese

H.D.Sauerland, M.Zander und W.H.Franke

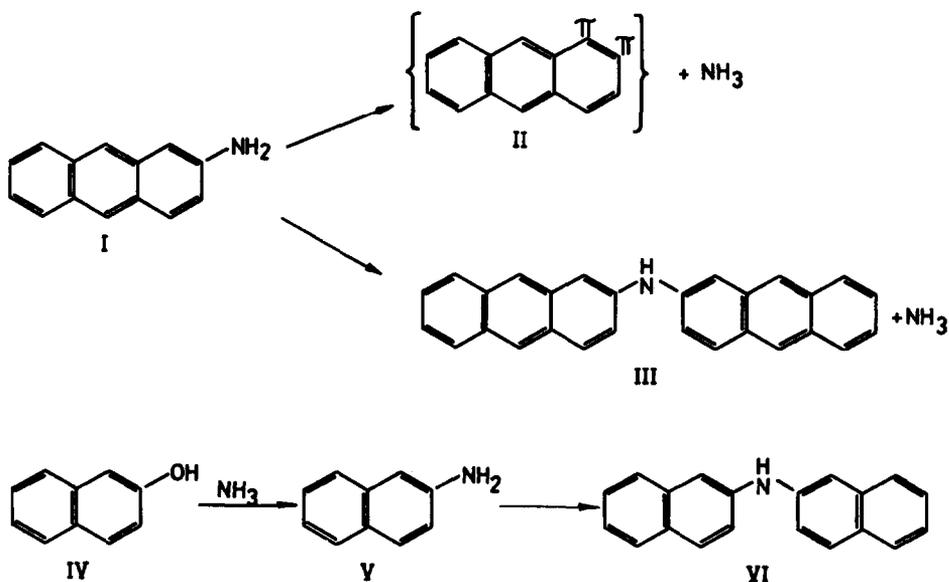
Laboratorium der Rütgerswerke AG, 462 Castrop-Rauxel, DBR

(Received in Germany 30 November 1970; received in UK for publication 4 January 1971)

Die Knoevenagel'sche Diarylamin-Synthese [1] besteht in der Umsetzung eines primären aromatischen Amins mit einem Phenol bei Anwesenheit von katalytischen Mengen Jod und Temperaturen von 180 - 200°. - Buu-Hoi et al [2] haben die Synthese von 2-Naphthyl-2'-anthrylamin nach Knoevenagel beschrieben. Hierbei wurde eine Mischung von 2 g 2-Amino-anthracen, 10 g 2-Naphthol und 0.05 g Jod 6 Stdn. auf 200° erhitzt. Wir haben Buu-Hoi's Vorschrift nachgearbeitet und das erhaltene Rohprodukt der Umsetzung durch analytische und präparative Gaschromatographie sowie durch präparative Aufarbeitung untersucht.

Das überraschende Ergebnis dieser Untersuchung war, daß eine Hauptkomponente des Reaktionsprodukts 2,2'-Dinaphthyl-amin ist. Da 2-Naphthol im Ueberschuß eingesetzt wird und 2-Amino-anthracen die einzige Stickstoffquelle in der Reaktion ist, muß die Dinaphthyl-amin-Ausbeute auf 2-Amino-anthracen bezogen werden. Aus 2 g 2-Amino-anthracen (10.4 mMol) entstanden 0.75 g 2,2'-Dinaphthyl-amin (2.8 mMol) entsprechend einer Ausbeute von 27 % der Theorie. 2-Naphthyl-amin als wahrscheinliches Vorprodukt der Dinaphthyl-amin-Bildung wurde ebenfalls nachgewiesen (0.50 mMol).

Ein möglicher Mechanismus der Bildung von 2,2'-Dinaphthyl-amin (VI) ist die Aminierung von 2-Naphthol (IV) mit intermediär entstehendem NH<sub>2</sub> und Kondensation des so gebildeten V mit sich selbst resp. mit IV. Als NH<sub>2</sub>-Quelle kommt unter anderem die Bildung von 2,2'-Dianthryl-amin (III) in Frage. Es wurden jedoch im Rohprodukt der Knoevenagel-Synthese nur 0.42 g III (1.14 mMol) festgestellt. Daraus folgt, daß nur ca. 40 % des für die Dinaphthyl-amin-Bildung erforderlichen NH<sub>2</sub> - selbst bei quantitativem Umsatz - aus der III-Bildung



stammen können. Als weitere  $\text{NH}_2$ -Quelle kann eine  $\text{NH}_2$ -Eliminierung aus 2-Aminoanthracen (I) unter Bildung des entsprechenden Arins II, das sich in mannigfacher Weise stabilisieren könnte, erwogen werden.

Zur Identifizierung der Hauptkomponenten des Rohprodukts der Knoevenagel-Synthese wurden die den Gaschromatographen verlassenden Verbindungen in Substanz aufgefangen und durch Schmp. und Ultraviolettpektrum charakterisiert. Die Identifizierung erfolgte ferner über die Retentionszeiten bzw. Eluierungstemperaturen (Vergleich mit authentischen Substanzen) und im Falle des 2,2'-Dinaphthylamins und 2,2'-Dianthrylamins durch präparative Aufarbeitung des Rohprodukts und Vergleich von Schmp., Infrarot- und Ultraviolettpektrum der isolierten Substanzen mit den Daten authentischer Proben. - Die Einsatzstoffe (2-Aminoanthracen und 2-Naphthol) waren gaschromatographisch rein.

[1] E.Knoevenagel. J.prakt.Chem. 89, 17 (1914); N.P. Buu-Hoi, J.Chem.Soc. (London) 1952, 4346

[2] N.P.Buu-Hoi, G.Saint-Ruf, P.Jacquinon und G.C.Barrett, J.Chem.Soc. (London) 1958, 4308