

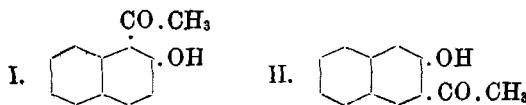
87. K. Fries: Zur Kenntnis der Aceto-naphthole.

[Aus d. Chemischen Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. Januar 1921.)

Eine zusammenfassende Mitteilung von O. N. Witt und O. Braun über Aceto-naphthole findet man in diesen Berichten¹⁾. Dort ist ein Aceto- β -naphthol beschrieben, das aus seinem durch Kondensation von Nerolin mit Acetylchlorid entstehenden Methyläther gewonnen wird. Weil es mit Hydrazin in ein Methyl-naphthindazol übergeht, kann es sich nur um ein *ortho*-Aceto- β -naphthol handeln.

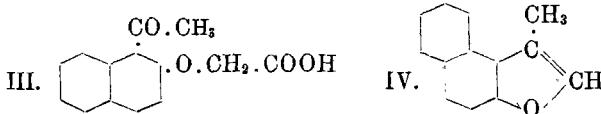
Von den zur Wahl stehenden Formeln I. und II. geben Witt und Braun ihm die letzte, denn »es liefert mit Diazoniumverbindungen leicht und glatt Azofarbstoffe«. Solche erhält man, nach ihrer Meinung, aus Abkömmlingen des β -Naphthols nur dann, wenn die α -Stellung frei ist.



Aus β -Naphtholacetat entsteht nun, wie ich fand, mit Aluminiumchlorid durch Umlagerung²⁾ das 1-Aceto-2-naphthol (I.). Der Platz, den die Ketogruppe einnimmt, ließ sich einwandfrei bestimmen.

Die Einwirkung von Brom auf die Acetoverbindung führte nicht, wie man erwarten durfte, zu einer ω -Brom-acetoverbindung, sondern unter Abspaltung von Acetylchlorid, zum 1-Brom-2-naphthol. Es kann nicht zweifelhaft sein, daß die Acetogruppe die gleiche Stelle besetzt hat, die nun das Brom einnimmt. Vor dieser Feststellung war es bereits gelungen, die *ortho*-Stellung der Acetogruppe zu bestimmen. Der aus dem Aceto-naphthol mit Chlor-essigsäure sich bildende Glykolsäure-[aceto-naphthyl]-äther liefert beim Erhitzen ein Methyl-benzo-cumaron, das identisch befunden wurde mit einem zuerst von A. Hantzsch und G. Pfeiffer³⁾ erhaltenen und später von Stoermer⁴⁾ auf andere Weise gewonnenen Cumaron aus β -Naphthol. Dieses Cumaron wurde bisher als 3-Methyl-4,5-benzo-cumaron (IV.) formuliert. Ein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme fehlte aber. Durch die Darstellung des Cumarons aus dem Glykolsäure-2-[1-aceto-naphthyl]-äther (III.) ist er erbracht,

¹⁾ B. 47, 3216 [1914].²⁾ B. 41, 4272 [1908]; 43, 215 Anm. [1910].³⁾ B. 19, 1305 [1886].⁴⁾ A. 312, 311 [1900].



Auch bei der Kupplung des 1-Aceto-2-naphthols mit einzelnen Diazoniumsalzen wird die Acetogruppe verdrängt; mit *p*-Diazobenzol-sulfonsäure entsteht β -Naphthol-Orange. Diese Eigenschaft teilt das 1-Aceto-2-naphthol mit anderen, in der 1-Stellung substituierten β -Naphtholderivaten, z. B. mit der 2-Naphthol-1-carbonsäure und der 2-Naphthol-1-sulfonsäure.

Mit dieser Feststellung aber wird der Beweis, den O. N. Witt und O. Braun für die 3-Stellung der Acetogruppe in ihrem Aceto- β -naphthol führen, hinfällig, denn er stützt sich nur darauf, daß die fragliche Verbindung mit Diazoniumsalzen kuppelt. Es fehlt der Nachweis, daß in den entstehenden Azofarbstoffen die Acetogruppe noch vorhanden ist.

Da nun der Schmelzpunkt des 1-Aceto-2-naphthols der gleiche ist wie der des Aceto-naphthols von Witt und Braun, und auch der Schmelzpunkt des Methyläthers nur um 1° höher gefunden wurde als der ihres Äthers, lag die Vermutung nahe, daß es sich um identische Verbindungen handele, zumal man auch von vornherein kaum annehmen würde, daß die Acetogruppe bei der Umlagerung des β -Naphtholacetats mit Aluminiumchlorid einen anderen Platz einnimmt als bei der Einführung in Nerolin mittels Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Bei der Substitution des Nerolins, z. B. durch Halogen oder durch die Nitrogruppe¹⁾, treten die Substituenten in die 1-Stellung, wie beim β -Naphthol.

Bei einem unmittelbaren Vergleich der auf beide Weisen dargestellten Aceto- β -naphthole zeigte es sich aber, daß sie bestimmt verschieden von einander sind. Trotzdem ihre Beweisführung von einer irrtümlichen Voraussetzung ausgeht, haben Witt und Braun das Richtige getroffen; ihr Aceto- β -naphthol, das sie als eine *o*-Oxy-aceto-verbindung kennzeichneten, kann nur das 3-Aceto-2-naphthol sein.

Aus α -Naphtholacetat entsteht mit Aluminiumchlorid durch Umlagerung hauptsächlich 2-Aceto-1-naphthol, das man aber viel bequemer und in besserer Ausbeute nach der Vorschrift von Witt und Braun²⁾ gewinnt. Das von diesen an der gleichen Stelle beschriebene 2,4-Diaceto-1-naphthol bildet sich nebenher.

¹⁾ B. 17, 394 [1884]; 39, 3802 [1906].

²⁾ a. a. O., S. 3219.

Versuche.

(Mit K. Frellstedt,

2-Aceto-1-naphthol.

Nach der Vorschrift von O. N. Witt und O. Braun¹⁾ haben wir diese Verbindung in einer Ausbeute von 80% der möglichen gewonnen.

Bei einer Reihe von Versuchen, die wir ausführten, um das Aceto-naphthol durch Umlagerung des α -Naphtholacetats mit Aluminium-chlorid darzustellen, erhielten wir im besten Falle nur eine Ausbeute von 50%. Dabei wurden gleiche Teile Acetat und Chlorid 4 Stdn. auf 125° erhitzt. Die *o*-Oxy-acetoverbindung wurde mit überhitztem Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch herausgeholt. Dem nicht-flüchtigen Rückstand ließ sich durch Natronlauge, die mit etwas Alkohol versetzt war, das 2,4-Diaceto-1-naphthol entziehen, dessen Schmp. wir bei 141° fanden (O. N. Witt und O. Braun, a. a. O.: 140°).

Den Schmelzpunkt der Acetylverbindung des 2-Aceto-1-naphthols fanden wir wie Hantzsch²⁾ bei 107°.

Methyläther: Nach P. Friedländer³⁾ geht die Alkylierung des 2-Aceto-1-naphthols mit Alkylhalogeniden und Natronlauge in alkoholischer Lösung unter Druck bei 110° nur sehr schwer vor sich. Er hat den Methyl- und Äthyläther nur als Öl erhalten.

Auch mit Dimethylsulfat geht, wie ich fand, die Methylierung nur langsam voran. Die besten Ausbeuten wurden erhalten, wenn bei gewöhnlicher Temperatur und unter Benutzung von 2-*n*. Natronlauge gearbeitet wurde. Nach 24-stündigem Schütteln wird das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und nach Zusatz von etwas Natronlauge mit Wasser wieder ausgefällt. Man befreit es so von dem beigemengten, schwer löslichen Natriumsalz des Aceto-naphthols. Durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol erhält man es rein. Weiße, tafelförmige Krystalle. Schmp. 49°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb gefärbt.

0.0888 g Sbst.: 0.2530 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₂. Ber. C 77.97, H 6.04.

Gef. > 77.72, • 6.30.

1-Aceto-2-naphthol (I.).

Eine Lösung von 50 g β -Naphtholacetat in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wird unter Eiswasser-Kühlung nach und nach mit 50 g gepulvertem wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt und das Ganze

¹⁾ a. a. O.

²⁾ B. 39, 3096 [1906].

³⁾ B. 28, 1946 [1895].

am Rückflußkühler 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Kolbeninhalt nochmals 4 Stdn. im Ölbad auf 120° gehalten. Das erkaltete Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt, die wäßrige Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen und dann mit Natronlauge bei Wasserbad-Temperatur in Lösung gebracht. Nun wird Tierkohle zugegeben, filtriert und das Filtrat angesäuert. Das sich ausscheidende rohe 1-Aceto-2-naphthol reinigt man entweder durch Ausäthern und darauf folgende Destillation im Vakuum oder durch Übertreiben mit Wasserdampf. In diesem Falle erhält man es sehr rein, es geht aber nur langsam über. Ausbeute 40%.

Aus Gasolin (50—70°) krystallisiert es in hellgelben Nadeln oder rhombischen Täfelchen. Es schmilzt bei 64°. In Alkohol, Eisessig, Benzol und in Äther ist es leicht löslich.

0.1134 g Sbst.: 0.3214 g CO₂, 0.0543 g H₂O.
 $C_{12}H_{10}O_2$. Ber. C 77.39, H 5.42.
 Gef. » 77.30, » 5.32.

Die Alkalosalze der Acetoverbindung sind intensiv gelb gefärbt und in Wasser leicht löslich. Auch die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Eine Mischung dieses Aceto- β -naphthols mit dem von Witt und Braun¹⁾ (64°), beginnt bereits bei 40° zu schmelzen.

Methyläther: Die Methylierung erfolgt, wenn auch langsam, beim Schütteln einer Lösung des Aceto- β -naphthols in 2-n. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Aus Gasolin (30—40°) krystallisiert der Äther in großen, prismatischen Krystalleh, die eine ganz schwache Gelbfärbung zeigen. In Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol leicht löslich.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb gefärbt. Schmp. 59°
 0.0844 g Sbst.: 0.2410 g CO₂, 0.0473 g H₂O.
 $C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 77.97, H 6.04.
 Gef. » 77.90, » 6.27.

Carbäthoxylierung: Eine Lösung des Aceto-naphthols in 2-n. Natronlauge wird allmählich, unter fortwährendem Schütteln mit der berechneten Menge Chlorkohlensäure-äthylester versetzt. Die Carbäthoxylierung erfolgt viel rascher als die Methylierung. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe, weiße, nadelförmige Krystalle. Schmp. 60°. In Benzol und in Äther leicht löslich, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und in Benzin.

¹⁾ a. a. O

0.1295 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₄. Ber. C 69.77, H 5.43.

Gef. » 69.63, » 5.38.

Aus der gelben Lösung in konz. Schwefelsäure fällt die Verbindung mit Wasser unverändert wieder aus. Gegen Sodalösung und verd. Natronlauge ist sie ziemlich beständig.

Einwirkung von Brom: 1.86 g 1-Aceto-2-naphthol, in Chloroform gelöst, werden mit 1.6 g Brom versetzt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms röhrt man den Rückstand mit Alkohol an, filtriert von einer in geringer Menge entstandenen schwer löslichen Verbindung ab und versetzt das Filtrat mit verd. Sodalösung. Nach nochmaliger Filtration fällt man mit Salzsäure. Aus Gasolin (60°) umkristallisiert, schmilzt das Reaktionsprodukt bei 82°. Es zeigt alle Eigenschaften des 1-Brom-2-naphthols. Der Mischschmelzpunkt zeigt keine Erniedrigung.

Ber. Br 35.85. Gef. Br 35.77.

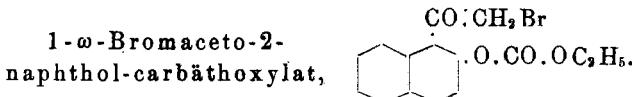
Kupplung mit Diazobenzol-*p*-sulfonsäure. Zu einer Lösung von 3 g 1-Aceto-2-naphthol in verd. Lauge (1.3 g Ätznatron, 1 g Soda 150 ccm Wasser) läßt man bei gewöhnl. Temperatur die aus 3.4 g Sulfanilsäure bereitete Diazolösung hinzufüßen. Der in üblicher Weise gewonnene Farbstoff wird durch Ausziehen mit Äther und Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Er gleicht in seinen Eigenschaften ganz dem *p*-Naphthol-orange.

0.1226 g Sbst.: 0.0242 g Na₂SO₄. — 0.1408 g Sbst.: 0.0960 g BaSO₄.

C₁₆H₁₁O₄N₂Na. Ber. Na 6.55, S 9.16.

Gef. » 6.39, » 9.36.

Wäre die Acetogruppe noch vorhanden, dann berechnete sich: Na 5.86, S 8.18.



2.6 g des oben beschriebenen Aceto naphthol-carbäthoxylats löst man in 12 ccm Chloroform und fügt eine Lösung von 1.6 g Brom in 5 ccm Chloroform hinzu. Durch schwaches Anwärmen auf dem Wasserbade bringt man die Reaktion in Gang; sie verläuft dann heftig, und bei größeren Ansätzen muß man kühlen. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein Brei weißer Krystalle, die man scharf absaugt und aus Benzin umkristallisiert. Feine, tafelförmige Krystalle vom Schmp. 79°.

0.1409 g Sbst.: 0.0787 g AgBr. — 0.1481 g Sbst.: 0.0829 g AgBr.

C₁₅H₁₃O₄Br. Ber. Br 23.74. Gef. Br 23.62, 23.82.

Daß das Bromatom in der Acetogruppe und nicht im Kern sitzt, erkennt man daran, daß beim Kochen einer alkoholisch-wässrigen Lösung der Verbindung mit Silbernitrat sich sehr bald Silberbromid in reichlicher Menge abscheidet.

Alle Versuche, die bisher gemacht wurden, um aus der Verbindung durch Verseifung und Abspaltung von Bromwasserstoff das 4,5-Benzocumaranon zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Sie werden aber fortgesetzt.

Glykolsäure-2-[1-aceto-naphthyl]-äther (III.)

Eine Lösung von 18.6 g 1-Aceto-2-naphthol in einer aus 8 g Ätznatron und 120 ccm Wasser bereiteten Natronlauge versetzt man mit 9.5 g Monochlor-essigsäure und kocht 2 Stdn. am Rückflußkühler. Beim Ansäuern fällt das Reaktionsprodukt aus. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus Benzol. Weiße Blättchen, die bei 145° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzol und in Wasser, schwer in Benzin. Von verd. Soda- und Ammoniaklösung wird es leicht aufgenommen.

0.1090 g Sbst.: 0.2764 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₄. Ber. C 68.86, H 4.92.

Gef. » 69.16, » 4.95.

Verhalten beim Erhitzen: 4 g der Säure werden im Bad auf 180—190° erhitzt, bis die einsetzende Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört. Hierauf steigert man die Temperatur kurze Zeit auf etwa 210°. Das Reaktionsprodukt wird mit Soda behandelt.

Der darin lösliche Teil wird durch Salzsäure gefällt. Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt er bei 155°. Er erweist sich als Glykolsäure-β-naphthyl-äther¹⁾ (Ber. C 71.30, H 4.95. Gef. C 71.35, H 4.99). Ausbeute 0.35 g reine Verbindung. Mischschmelzpunkt mit synthetisch hergestellter Säure 155°.

Der in Soda unlösliche Teil wird mit Äther ausgezogen, wobei der größere Teil in Lösung geht. Nach dem Vertreiben des Äthers kristallisiert man den Rückstand aus Alkohol aus. Feine Blättchen vom Schmp. 60°. Ausbeute 1.8 g.

0.1459 g Sbst.: 0.4576 g CO₂, 0.0756 g H₂O.

C₁₃H₁₀O. Ber. C 85.71, H 5.53.

Gef. » 85.54, » 5.50.

Die Verbindung (IV.) ist identisch mit dem zuerst von A. Hantzsch und S. Pfeiffer²⁾ dargestellten 3-Methyl-4,5-benzo-cumaron (59°). Ein nach ihrem Verfahren dargestelltes Präparat zeigte die gleichen Eigenschaften.

¹⁾ B. 34, 3192 [1901], Schmp. 156°.

²⁾ a. a. O.