

sind. Der genaue Betrag dieser Winkelveränderung der Sauerstoff- bzw. Kohlenstoff-atomvalenzrichtungen ist zur Zeit mangels genauer experimenteller Daten nicht quantitativ bestimmbar.

Die wohlbekannte und charakteristisch größere Unbeständigkeit aller Furanose- im Vergleich mit entsprechenden Pyranose-Ringsystemen ist unzweifelhaft eine Folge der Spannung, die durch den Ersatz eines Kohlenstoffatoms durch ein Sauerstoffatom im Ringsystem erzeugt wird.

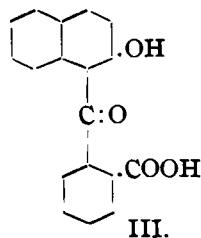
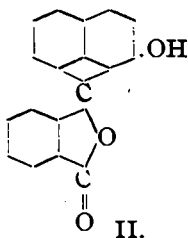
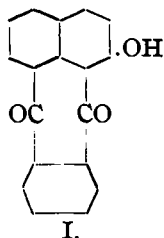
## 270. A. Rieche, H. Sauthoff und O. Müller: Über Phthaloyl-naphthalin (II. Mitteil. über *peri*-Kondensation des Phthalsäure-anhydrids<sup>1)</sup>).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Juli 1932.)

Vor etwa einem Jahre wurde in einer Abhandlung von A. Rieche und E. Frühwald<sup>2)</sup> gezeigt, daß bei der Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit  $\beta$ -Naphthol nicht, wie man erwarten sollte, ein Oxy-benz-anthrachinon entsteht, sondern *peri*-Phthaloyl- $\beta$ -naphthol (I). Einige Monate später erschien eine Arbeit von L. F. Fieser<sup>3)</sup> über diesen Gegenstand, der unsere Siebenring-Formel in Zweifel zog und eine Formulierung als Naphthylen-phthalid (II) vorschlug.

So bestechend die Auffassung des Kondensationsproduktes von Phthalsäure-anhydrid mit  $\beta$ -Naphthol als Phthalid in Anlehnung an die Phthaleine zunächst auch sein mag, konnten wir doch die Unhaltbarkeit dieser Formulierung durch unsere neuen Versuche beweisen. Es gelang uns, wie im folgenden gezeigt wird, die Einwendungen Fiesers gegen unsere Formel (I) zu widerlegen und die Richtigkeit der von uns zuerst aufgestellten Siebenring-Formel zu beweisen.



*peri*-Phthaloyl-naphthalin-Verbindungen: Verschiedene Derivate des  $\beta$ -Naphthols wurden der Kondensation mit Phthalsäure-anhydrid in der Aluminiumchlorid-Schmelze unterworfen. Dabei zeigte sich, daß bei fast allen bis jetzt von uns geprüften Derivaten des 2-Oxy-naphthalins *peri*-Kondensation eintritt, wobei unter milderen Reaktions-Bedingungen in einigen Fällen als Zwischenstufen die entsprechenden *o*-[Oxy-naphthoyl]-benzoensäuren (III) erhalten werden konnten.

<sup>1)</sup> Vorgetragen in d. Sitz. d. Chem. Gesellsch. Erlangen am 10. Juni 1932.

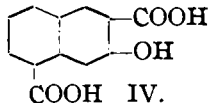
<sup>2)</sup> B. 64, 1603 [1931]; Jungholt, Dissert. Erlangen 1929. Das Erscheinen der Arbeit von W. Knapp, Monatsh. Chem. 60, 189 [1932], veranlaßt uns, die noch nicht in allen Teilen abgeschlossene Untersuchung jetzt schon zu veröffentlichen; s. a. Ztschr. angew. Chem. (erscheint demnächst).

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3546 [1931].

*peri*-(1.8-)Phthaloyl-2-naphthole<sup>4)</sup>.

Name	Dargest. aus Phthal-säure-anhydrid und	Kondensat.-Temp.	Farbe	Schmp.
1.8-Phthaloyl-2-naphthol	$\beta$ -Naphthol	220—240°	hellgelb	198°
1.8-Phthaloyl-2.6-dioxy-naphthalin	2.6-Dioxy-naphthalin	190—210°	leuchtend orangerot	302°
1.8-Phthaloyl-2.7-dioxy-naphthalin	2.7-Dioxy-naphthalin	200—220°	hellgelb	267°
1.8-Phthaloyl-2-oxy-naphthalin-3-carbonsäure	2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure	235—245°	grüngelb	276°

Phthaloyl-naphthalin ließ sich, wie bereits früher mitgeteilt, in der Ätznatron-Schmelze zu 7-Oxy-naphthalin-1-carbonsäure abbauen. Dadurch ist diese bisher nur ziemlich umständlich zu gewinnende Säure leicht zugänglich geworden. Von den in der Tabelle aufgeführten Phthaloyl-naphtholen ließ sich nur 1.8-Phthaloyl-2-naphthol-3-carbonsäure in entsprechender Weise aufspalten. Man kann so die bisher noch nicht beschriebene 2-Oxy-naphthalin-3.8-dicarbonsäure (IV) erhalten. Diese Säure krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 320°. Sie löst sich in Natriumcarbonat-Lösung mit gelber Farbe und moosgrüner Fluorescenz. Mit diazotierter Sulfanilsäure kuppelt sie zu einem dunkelroten Farbstoff.



Es ist auffällig, daß außer Phthaloyl-naphthol selbst nur das Derivat mit einem Substituenten in 3-Stellung beim Schmelzen mit Alkali mit Erfolg in die entsprechende 8-Carbonsäure übergeführt werden kann.

#### Widerlegung der Einwände gegen die *peri*-Phthaloyl-naphthol-Formel.

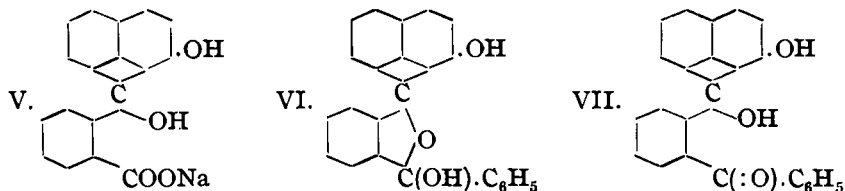
Nach der Ansicht von I. F. Fieser sprechen vor allem drei Reaktionen gegen unsere Formel und für die seinige (II): 1. Der „lacton-artige Charakter“ des Phthaloyl-naphthols, insbesondere sein Verhalten gegen Alkali; 2. die Reaktion mit Grignardschem Reagens, wobei nur eine Carbonylgruppe reagiert; 3. der oxydative Abbau mit Kaliumpermanganat.

1. Der „lacton-artige Charakter“: Phthaloyl-naphthol löst sich in heißen Alkalien. Beim Abkühlen krystallisieren die rotgelben Salze aus, die schon beim Waschen mit Wasser hydrolysieren. Aus Alkali-Bestimmungen an solchen Salzen glaubt Fieser schließen zu können, daß die Salzbildung nicht durch Ersatz von H durch Na, also Phenolat-Bildung, sondern durch Eintritt von beispielsweise NaOH unter Spaltung des Lactonringes erfolge (V). Ganz abgesehen davon, daß hier zwei Metallatome eintreten müßten, ist beim Vorliegen eines Mononatrium- oder Monobariumsalzes analytisch nicht sicher zu entscheiden, ob Na oder NaOH bzw. Ba/2 oder Ba(OH)<sub>2</sub>/2 eingetreten ist. Die Differenz beträgt nur 0.5% Na und 1% Ba. Diese Differenz

<sup>4)</sup> Weitere *peri*-Phthaloyl-2-naphthole sind in Bearbeitung. — Verschiedene 2-Oxy-naphthalin-Verbindungen wurden uns von der I.-G. Farbenindustrie, Werk Offenbach, freundlichst zur Verfügung gestellt.

ist, da die Salze nicht umkrystallisiert werden können, für eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln viel zu klein. Außerdem stimmt die Analyse des Na-Salzes von E. N. Dietz<sup>5)</sup> theoretisch auf Phenolat und nicht auf ein Salz der Naphthylen-phenyl-carbinol-*o*-carbonsäure (V). Wenn übrigens die Alkali-Löslichkeit des Phthaloyl-naphthols auf Salzbildung unter Sprengung des Lactonringes beruhen würde, müßte das Produkt auch nach der Verätherung der Oxygruppe noch alkali-löslich sein. Phthaloyl-naphthol-äther ist aber sogar in kochenden Alkalien völlig unlöslich.

2. Zwar ist durch die Reaktion mit Phenyl-magnesiumbromid im Phthaloyl-naphthol nur eine Carbonylgruppe nachzuweisen, doch ist das noch kein Beweis für die Abwesenheit einer zweiten CO-Gruppe. Die zur Carbonylgruppe *o*-ständige Oxygruppe kann hier reaktionshindernd im Wege stehen. Wir konnten zeigen, daß nach Eliminierung der Oxygruppe tatsächlich zwei Carbonylgruppen mit Äthyl-magnesiumbromid reagieren. Unter Berücksichtigung der Fieserschen Formulierung müßte mit Phenyl-magnesiumbromid die acetal-artige Verbindung VI entstehen. Das Reaktions-

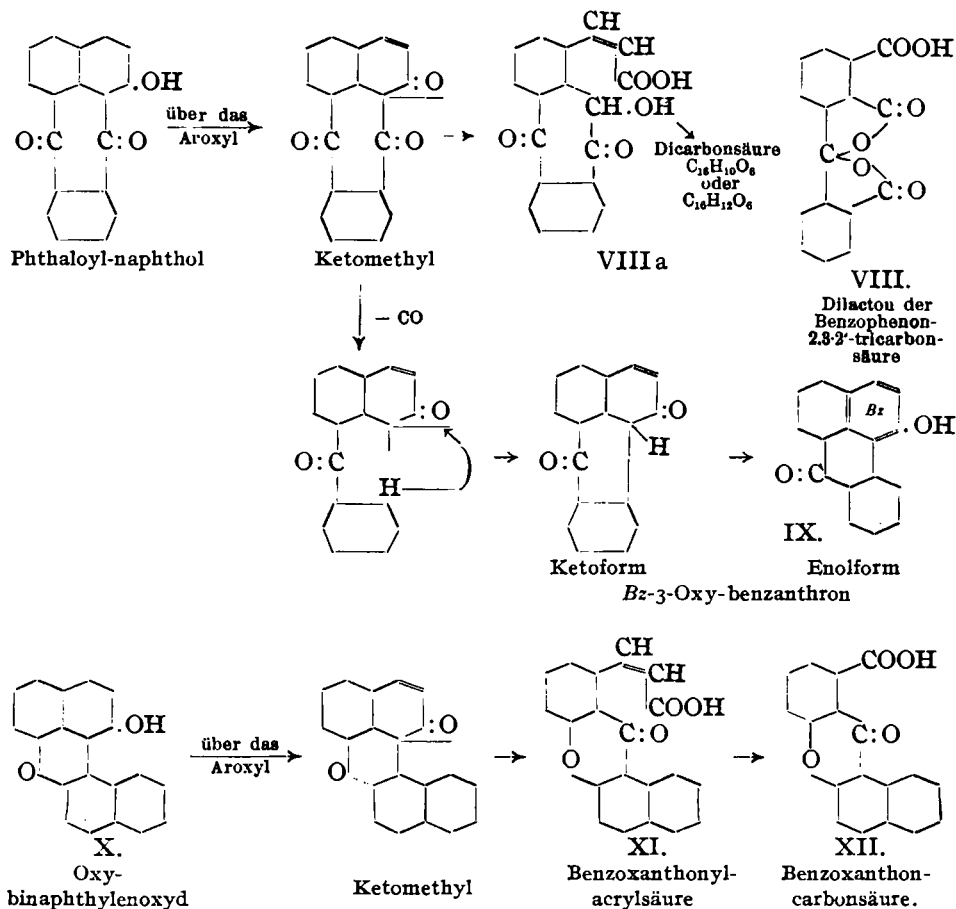


produkt des Phthaloyl-naphthols mit Phenyl-magnesiumbromid ist alkali-löslich und kommt beim Ansäuern der alkalischen Lösung wieder unverändert heraus. Auch heißes Alkali verändert nicht. Eine Verbindung der halbacetal-artigen Struktur VI könnte unserer Meinung nach diese Prozedur kaum unverändert überstehen und müßte durch Alkali in das Benzophenonyl-naphthylen-carbinol VII übergeführt werden.

3. Oxydativer Abbau mit Kaliumpermanganat: Beim Abbau mit Permanganat in alkalischer Lösung erhielt Fieser eine Säure, die er als das Lacton der Benzhydrol-2.3.2'-tricarbonsäure auffaßt, da sie sich in das bereits bekannte Dilacton der Benzophenon-2.2'-dicarbonsäure überführen ließ. Wir können das Auftreten einer Säure mit den angegebenen Eigenschaften durchaus bestätigen. Die angenommene Konstitution ist sehr wahrscheinlich, doch halten wir sie für noch nicht sicher erwiesen. Unsere Analysen stimmen auch besser auf die Formel  $C_{16}H_{12}O_8$  statt auf  $C_{16}H_{10}O_6$ . Dagegen steht wohl fest, daß die Säure bei weiterer Oxydation in das Dilacton der Benzophenon-2.3.2'-tricarbonsäure übergeht (VIII). Bei unseren Abbauversuchen konnten wir bis jetzt zwei Verbindungen fassen: In verhältnismäßig geringer Ausbeute, die eben erwähnte, von Fieser beschriebene Dicarbonsäure und als Hauptprodukt eine gelbe Verbindung, die sich in Alkalien und Soda mit wundervoll leuchtend eosinroter Farbe und gelber Fluoreszenz, in Eisessig mit gelber Farbe und intensiv hellgrüner Fluoreszenz löst und die als *Bz*-3-Oxy-benzanthron erkannt

<sup>5)</sup> Dissertat., Bryn Mawr 1929.

wurde (IX)<sup>6)</sup>. Der oxydative Abbau des Phthaloyl-naphthols ist nach unserer Anschauung folgendermaßen zu formulieren:



Obiges Schema wurde auf Grund unserer Erfahrungen auf dem Gebiete der Oxydation von  $\beta$ -Naphthol-Derivaten aufgestellt. Der Abbau des Phthaloyl-naphthols deckt sich durchaus mit dem in der untersten Formelreihe wiedergegebenen oxydativen Abbau des Oxy-binaphthylenoxyds (X) über Benzoxanthonyl-acrylsäure (XI) zur Benzoxanthon-carbonsäure (XII), der von Rieche und Jungholt genau untersucht wurde<sup>7)</sup>. Das Auftreten solcher Ketomethyl-Radikale als tautomere Formen der zuerst entstehenden Aroxyle, wie sie hier angenommen werden, wird auch durch die Arbeiten von Pummerer und seinen Mitarbeitern<sup>8)</sup> bewiesen. Die durch Aufoxydation des Ketomethyl-Radikals entstehende Carbonsäure VIIIa

<sup>6)</sup> Die Bildung von Oxy-benzanthronen aus Phthaloyl-naphtholen wurde schon vorher von der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, beobachtet; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. Anmeldg. I 40 687.

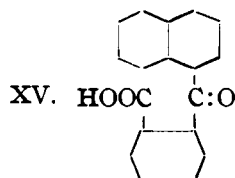
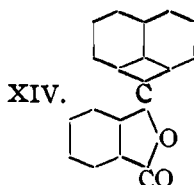
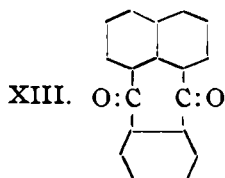
<sup>7)</sup> B. 64, 584 [1931]. <sup>8)</sup> B. 47, 1472 [1914], 52, 1416 [1919], 59, 2161 [1926].

konnte zwar bisher noch nicht mit aller Schärfe als Zwischenprodukt nachgewiesen werden, doch hoffen wir, in Kürze den Beweis für das Auftreten derartiger Zwischenverbindungen beim oxydativen Abbau von Phthaloyl-naphthol erbringen zu können.

Es hat sich also ergeben, daß die zunächst anscheinend gegen unsere Formulierung sprechenden Versuchs-Ergebnisse bei geeigneter Deutung eher noch für unsere Formulierung als gegen diese verwertet werden können. Immerhin ist es nötig, noch sicherere Beweise für die Siebenring-Formel zu erbringen. Im folgenden werden die Versuche geschildert, die nach unserer Meinung diese einwandfrei sicherstellen.

### 1.8-Phthaloyl-naphthalin.

Die Entscheidung, ob ein Lacton vorliegt oder nicht, wird durch die Anwesenheit der Oxygruppe sehr erschwert. Deshalb ersetzen wir diese durch Wasserstoff und gelangten so zum Grundkörper der Phthaloyl-naphthole, dem Phthaloyl-naphthalin (XIII). Hierzu wurde Phthaloyl-naphthol mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid-Lösung chloriert und das 2-Chlor-phthaloyl-naphthalin nach Busch und Staritz<sup>9)</sup> katalytisch zu Phthaloyl-naphthalin reduziert. Letzteres krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 178°. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit kanariengelber Farbe und hellgrüner Fluoreszenz.



Ein bequemerer Weg zur Gewinnung des Phthaloyl-naphthalins eröffnete sich uns nach der Beobachtung, daß *o*- $\alpha$ -Naphthoyl-benzoesäure (XV) in der Aluminiumchlorid-Kochsalz-Schmelze neben Benzanthrachinon in befriedigender Ausbeute Phthaloyl-naphthalin liefert. Das Verfahren ist in dem Dtsch. Reichs-Pat. 512229, E. P. 303375 der I.-G. Farbenindustrie bereits beschrieben, doch wurde dem Reaktionsprodukt eine Lacton-Formel erteilt. Die in diesen Patenten beschriebene Verbindung ist also Phthaloyl-naphthalin<sup>10)</sup>.

Die *peri*-Kondensation des Phthalsäure-anhydrids tritt bemerkenswerterweise nicht nur bei 2-Oxy-naphthalinen als Ausnahme-Reaktion ein, sondern auch beim Naphthalin selbst als Nebenreaktion der „normalen“ Benzanthrachinon-Bildung. Man kann wohl mit Recht annehmen, daß auch bei anderen Reaktionen dieser Art Derivate des Phthaloyl-naphthalins als Neben-

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. **31**, 232 [1918].

<sup>10)</sup> Größere Mengen Phthaloyl-naphthalin haben wir nach einem von der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, uns freundlichst zur Verfügung gestellten Verfahren gewonnen. Danach wurde das Chlor-phthaloyl-naphthalin in die Toluolsulfaminoverbindung übergeführt und das daraus durch Hydrolyse gewonnene Amin über die Diazoniumverbindung reduziert.

produkte entstehen, und wir möchten uns die Nachprüfung dieser Vermutung vorbehalten.

Wir versuchten nun, im Phthaloyl-naphthalin die beiden Carbonylgruppen mit Keton-Reagenzien nachzuweisen. Mit Dinitrophenyl-hydrazin reagiert aber nur eine Carbonylgruppe. Genau so verhält sich Chlor-phthaloyl-naphthalin. Dies ist jedoch nicht zu verwundern, wenn man bedenkt, daß sich auch Anthrachinon nur äußerst träge mit Keton-Reagenzien umsetzt. So ist bekanntlich ein Phenyl-hydrazon des Anthrachinons auf direktem Wege nicht zu gewinnen. Dagegen bildet Anthrachinon ein Dianil. Beim Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von Chlorzink<sup>11)</sup> bleibt Phthaloyl-naphthalin unverändert. Ebenso versagt auch das für die Gewinnung von Anthrachinonanilen geeignete Verfahren<sup>12)</sup> durch Kondensation bei Gegenwart von Borsäure. Allerdings wäre auch bei positivem Verlauf der Kondensation mit Anilin und Phenyl-hydrazin für das Vorliegen eines Diketons noch kein sicherer Beweis geliefert; denn ein Lacton der Formel XIV könnte auch mit Aminen reagieren. Bilden doch Lactone, die sich vom Phthalophenon ableiten ebenfalls Anilide<sup>13)</sup>.

Entscheiden kann daher nur der Nachweis der Unspaltbarkeit des Phthaloyl-naphthalins mit methylalkohol. Kali; denn wenn ein Lacton vorliegt, müßte hier Spaltung eintreten. Ferner würde die Reduktion der beiden Carbonylgruppen und die Einwirkung von 2 Mol. Alkyl-magnesiumbromid einen Beweis für das Vorliegen eines Diketons bilden.

Die Einwirkung von methylalkoholischem Kali ergibt, daß Phthaloyl-naphthalin kein Lacton ist (nach Versuchen von F. Hassler): Zu unserer Überraschung war Phthaloyl-naphthalin in methylalkohol. Kali leicht löslich. Man kann z. B. 0.2 g in ca. 1.5 ccm heißem 2-n. methylalkohol. Kali lösen, während für dieselbe Substanzmenge mindestens 20 ccm siedender Methylalkohol nötig sind. Dies Verhalten könnte auf das Vorliegen eines Lactons deuten. Löst man aber in eingestellter Lauge und titriert mit methylalkohol. Essigsäure zurück, so zeigt sich, daß kein KOH verbraucht wurde. Auch nach 2-stdg. Kochen war kein Alkali verbraucht, so daß Phthaloyl-naphthalin kein Lacton sein kann; denn das seiner Lacton-Formel XIV nahestehende Phthalophenon und auch Phthalid verbrauchen selbstverständlich die berechnete Menge KOH.

Phthaloyl-naphthalin wird aus seiner alkohol.-alkal. Lösung durch Kohlensäure gefällt. Keinesfalls kann deshalb das Salz einer stärkeren organischen Säure in der Lösung vorliegen. Es reagiert also wie eine sehr schwache Säure. Beim Verdünnen der konz. Lösung in methylalkohol. Kali fällt die Substanz ebenfalls unverändert aus, wohl infolge von Alkoholyse des „Salzes“. Wir möchten annehmen, daß die Carbonylgruppen des Phthaloyl-naphthalins KOH anzulagern vermögen:  $>C(OH)(OK)$ . Ein ähnliches Additionsprodukt von KOH an eine Carbonylgruppe konnte von T. W. Evans und W. M. Dehn<sup>14)</sup> als Zwischenprodukt der Benzilsäure-Umlagerung isoliert werden.

Einwirkung von Grignard-Reagens auf Phthaloyl-naphthalin: Läßt man auf Phthaloyl-naphthalin in Hexahydro-anisol einen

<sup>11)</sup> Nach Reddelien, B. **42**, 4760 [1909].

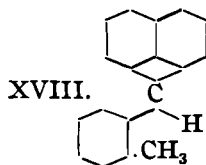
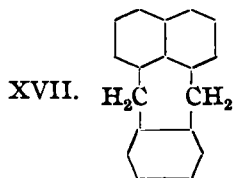
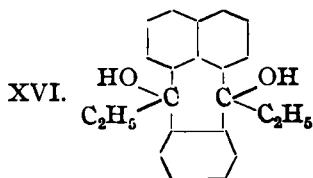
<sup>12)</sup> Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. **7**, 163.

<sup>13)</sup> O. Fischer u. Hepp, B. **27**, 2790 [1894].

<sup>14)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 252 [1930].

größeren Überschuß von Äthyl-magnesiumbromid einwirken, so hinterbleibt das Reaktionsprodukt nach dem Aufarbeiten als dunkelgelbe Masse von der Konsistenz des Kolophoniums. Die Verbindung ist nicht zur Krystallisation zu bringen, eine Reinigung durch Umkrystallisieren war nicht möglich. Darum stimmen die Analysen nicht besonders gut, doch ergeben sie eindeutig, daß zwei Carbonylgruppen reagiert haben. Der entstandene ditertiäre Alkohol (XVI) löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend roter Farbe, die nach längerem Stehen braun wird. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1.8-o-Xylylen-naphthalin (XVII) aus 1.8-Phthaloyl-2-oxy-naphthalin und aus Phthaloyl-naphthalin: Bei der Destillation von Phthaloyl-naphthol mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhält man einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}$ , der aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp.  $116.5^{\circ}$  krystallisiert. Dieselbe Verbindung wird in wesentlich besserer Ausbeute aus Phthaloyl-naphthalin durch Zinkstaub-Destillation gewonnen. Auch Chlor-phthaloyl-naphthalin liefert den Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{14}$ . Dieser destilliert im Vakuum unzersetzt, in kalter konz. Schwefelsäure ist er schwer löslich, geht jedoch beim Erwärmen mit blutroter Farbe in Lösung. Dem Kohlenwasserstoff ist die Formel XVII eines 1.8-o-Xylylen-naphthalins zuzuweisen<sup>15)</sup>.



Isomer mit Xylylen-naphthalin wäre Tolylnaphthylenmethan (XVIII), das formal aus dem Lacton XIV entstehen könnte. Auf Grund der aus der Literatur zu entnehmenden Erfahrungen werden bei der Zinkstaub-Destillation die Carboxylgruppen abgespalten und nicht etwa in Methylgruppen verwandelt. Daß der Kohlenwasserstoff kein Tolylnaphthylenmethan sein kann, ergibt sich auch aus dem Verlauf der Oxydation. Triphenylmethan-Derivate gehen durch Oxydation spielend in die Carbinole über. Falls hier eine Verbindung der Formel XVIII mit einem Methan-Wasserstoffatom vorliegt, müßte sie beim Behandeln mit Chromsäure in das Carbinol übergehen. Beim Behandeln mit der doppelten Menge als theoretisch hierfür nötig wäre, tritt aber noch keine Oxydation ein.

Oxydation des 1.8-o-Xylylen-naphthalins zu 1.8-Phthaloyl-naphthalin: Wenn man Xylylen-naphthalin mit einem großen Überschuß von Natriumbichromat in Eisessig kocht, wird es fast quantitativ wieder zu Phthaloyl-naphthalin oxydiert. Daraus geht hervor, daß durch die Zinkstaub-Destillation kein Eingriff in das Ringgefüge erfolgte, vielmehr ist auch im Kohlenwasserstoff der Siebenring noch unverändert erhalten geblieben. Dieser besitzt also eine bemerkenswerte Festigkeit. Da sich o-Xylylen-

<sup>15)</sup> Phthaloyl-naphthol wurde auch von W. Knapp durch Zinkstaub-Destillation in Xylylen-naphthalin übergeführt, wovon wir erst nach Abschluß unserer Versuche Kenntnis erhielten; s. a. Anm. i.

naphthalin zu Phthaloyl-naphthalin oxydieren läßt, muß es der Grundkohlenwasserstoff der Phthaloyl-naphthalin-Verbindungen sein.

Der Alizarin-Abteilung des Werkes Ludwigshafen der I.-G. Farbenindustrie A.-G. bin ich für die reiche Unterstützung und Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von 1.8-Phthaloyl-2.6-dioxy-naphthalin.

40 g Phthalsäure-anhydrid werden in einem Nickeltiegel im Ölbad von 220° geschmolzen und, wenn die Temperatur auf 190° gestiegen ist, unter Rühren mit einem Thermometer 10 g feinpulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen. Dabei steigt die Temperatur auf 210°. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, trägt man unter ständigem Rühren 5 g 2.6-Dioxy-naphthalin so rasch ein, als die heftige Salzsäure-Entwicklung es gestattet. Die Schmelze wird 10 Min. auf 210—220° gehalten, noch heiß in eine Porzellanschale gegossen, nach dem Erkalten zerkleinert, mit warmer konz. Salzsäure behandelt, mit viel Wasser verdünnt und einige Zeit auf dem heißen Wasserbad stehen gelassen. Schließlich wird heiß abgesaugt, erst mit heißer verd. Salzsäure, dann mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 4.5 g. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig orangefarbene Nadeln vom Schmp. 302°.

$C_{18}H_{10}O_4$ . Ber. C 74.46, H 3.47. Gef. C 74.01, H 4.02.

Die Darstellung von 1.8-Phthaloyl-2.7-dioxy-naphthalin erfolgt wie oben durch Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit 2.7-Dioxy-naphthalin. Aus Eisessig hellgelbe Krystalle vom Schmp. 267°.

$C_{18}H_{10}O_4$ . Ber. C 74.46, H 3.47. Gef. C 74.29, H 3.58.

Beim Behandeln mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid wird ein aus Alkohol schwach gelb krystallisierendes Acetylderivat vom Schmp. 233—234° erhalten.

### 1.8-Phthaloyl-2-oxy-naphthalin-3-carbonsäure.

40 g Phthalsäure-anhydrid werden wie oben im Ölbad von 240 bis 250° geschmolzen. Bei 205° Schmelztemperatur trägt man ziemlich rasch 10 g Aluminiumchlorid ein. Die Temperatur steigt auf 240°. Nun werden 5 g 2-Oxy-naphthalin-3-carbonsäure möglichst rasch eingetragen und die Temperatur 10 Min. auf 245° gehalten, wobei die Schmelze zähflüssig wird. Die erkaltete Schmelze wird fein gepulvert und wie oben mit Salzsäure und Wasser behandelt. Erhalten 5 g. Umkrystallisiert wird abwechselnd aus Chlor-benzol und Eisessig. Schmp. 276°.

$C_{18}H_{10}O_5$ . Ber. C 71.67, H 3.17. Gef. C 71.06, H 3.55.

### 2-Oxy-naphthalin-3.8-dicarbonsäure.

1 Tl. 1.8-Phthaloyl-2-oxy-naphthalin-3-carbonsäure wird mit der 3—4-fachen Menge feingepulvertem Ätznatron verrieben und mit wenig Wasser angeteigt. Es bildet sich ein tiefrotes Na-Salz. Die bröckelige Masse wird in einem mit Metallbad geheizten Nickeltiegel 1 Stde. auf 230—240° gehalten. Die Schmelze wird dann mit wenig heißem Wasser extrahiert, filtriert und das tiefrote Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert. Die 2-Oxy-naphthalin-3.8-dicarbonsäure bildet, aus Eisessig mit Tierkohle umkrystal-



lisiert, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 320°. Die Säure ist in heißem Wasser löslich, die Lösung fluoresciert grün. Ihre Lösung in Natriumbicarbonat ist gelb mit intensiv moosgrüner Fluoreszenz.

$C_{12}H_8O_3$ . Ber. C 62.00, H 3.47. Gef. C 61.60, 61.7, H 3.79, 3.70.

#### Äthyläther des 1.8-Phthaloyl-2-naphthols.

1 g Phthaloyl-naphthol wurde in 4-proz. NaOH gelöst und unter Rühren auf dem siedenden Wasserbade langsam Diäthylsulfat eingetropft. Die Reaktion dauerte etwa 6 Stdn. Nach dem Absaugen wird mit verd. heißer Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Äther bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 163.5°; er ist in kochender 4-proz. Natronlauge auch nach Alkohol-Zusatz unlöslich.

$C_{20}H_{14}O_3$ . Ber. C 79.45, H 4.67. Gef. C 79.32, H 4.98.

#### Oxydativer Abbau des 1.8-Phthaloyl-2-naphthols.

15 g Phthaloyl-naphthol wurden mit 450 ccm 10-proz. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade gerührt. Es bildete sich das Natriumsalz des Phthaloyl-naphthols, das nur zum Teil gelöst wurde. Im Verlauf von 1 Stde. trug man unter ständigem Rühren 40 g pulverisiertes Kaliumpermanganat ein. Es entstand eine tiefrote Lösung. Nachdem noch weitere 4 Stdn. unter Ersatz des verdampfenden Wassers gerührt war, wurde über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, der mit heißem Wasser nachgewaschen wurde, bis die Lösung farblos ablief. Filtrat und Waschwasser wurden mit Salzsäure angesäuert. Der entstehende gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser lieferten nach dem Eindampfen eine farblose Säure, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Verwendung von Tierkohle einen Schmp. von 210° besaß.

$C_{16}H_{10}O_6$ . Ber. C 64.42, H 3.38.

$C_{16}H_{12}O_6$ . Ber. C 63.98, H 4.01. Gef. C 63.96, 63.69, H 3.89, 3.68.

Der gelbe Niederschlag besteht aus *Bz*-3-Oxy-benzanthron, das aus Trichlor-benzol umkrystallisiert werden kann. Man gewinnt ein reineres Oxy-benzanthron nach folgender Vorschrift.

#### Darstellung von *Bz*-3-Oxy-benzanthron.

10 g Phthaloyl-naphthol werden in 400 ccm Wasser mit 35 g Ätznatron gelöst. Unter ständigem Rühren auf dem siedenden Wasserbade läßt man im Verlaufe von 6 Stdn. eine Lösung von 7 g Kaliumpermanganat gleichmäßig zutropfen. Nachdem man weitere 3 Stdn. erhitzt hat, saugt man vom ausgeschiedenen Braunstein ab, wäscht mit heißer verd. Natronlauge und säuert Filtrat und Waschlauge an. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, gewaschen und mit kalter Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt, bis nichts mehr in Lösung geht. Aus den vereinigten Bicarbonat-Extrakten scheiden sich beim Ansäuern 3 g gelb-braunes *Bz*-3-Oxy-benzanthron ab, das aus Di- oder Trichlor-benzol umkrystallisiert werden kann. Schmp. 300°. Der bicarbonat-unlösliche Teil (4.6 g) besteht aus unverändertem Phthaloyl-naphthol, das erneut der Oxydation wie oben unterworfen werden kann.

## Darstellung von 1.8-Phthaloyl-naphthalin.

a) Aus 2-Chlor-1.8-phthaloyl-naphthalin: 0.6 g Chlor-phthaloyl-naphthalin werden in 20 ccm Methylalkohol und 10 ccm 10-proz. methylalkohol. Kali (carbonat-frei) gelöst, 3 g Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator und 2 ccm Hydrazin-Hydrat zugesetzt. Die Mischung wird in einem geräumigen Kolben am Rückflußkühler 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird filtriert und mit heißem Methylalkohol kurz extrahiert. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert. Der Alkohol wird dann in einer Porzellanschale abgedunstet, der Rückstand mit warmem Wasser versetzt, der Niederschlag abgesaugt und gewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Man krystallisiert unter Anwendung von Tierkohle abwechselnd aus Alkohol und Toluol. Schmp. 174°.

b) Aus *o*- $\alpha$ -Naphthoyl-benzoesäure<sup>16)</sup>: 24 g Aluminiumchlorid werden mit 6 g Natriumchlorid verrieben und im Nickeltiegel im Ölbad von 125° geschmolzen. In die klare Schmelze werden in einer Portion 2.7 g Naphthoyl-benzoesäure eingetragen und verrührt. Die Temperatur der Schmelze stieg von 100° auf 125°. Nun wird dauernd trockner Stickstoff durchgeleitet und die Schmelze unter öfterem Umrühren 2 Stdn. auf 140° gehalten. Die Schmelze wird dann auf Eis gegossen und mit Salzsäure behandelt. Der Niederschlag, der aus Phthaloyl-naphthalin und 1.2-Benzanthrachinon besteht, wird durch mehrmaliges Extrahieren mit 40–50° warmer alkalischer Hydrosulfit-Lösung getrennt. Der unlösliche Teil wird getrocknet und aus Toluol oder Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 178°.

Dinitro-phenylhydrazon des 1.8-Phthaloyl-naphthalins: 0.13 g Phthaloyl-naphthalin wurden mit 0.2 g Dinitrophenyl-hydrazin in 25 ccm 50-proz. Eisessig 5 Stdn. gekocht. Es entstand schon während des Kochens ein gelbroter Niederschlag, der nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Schmp. im vorgeheizten Bade 252–259°. In reinem Eisessig als Lösungsmittel durchgeführt, verlief der Versuch genau so, nur mußte zur Abscheidung des Phenyl-hydrazons mit etwas Wasser verdünnt werden. Es wurde nochmals mit Dinitrophenyl-hydrazin behandelt. Der Schmp. des Reaktionsproduktes war jetzt 265°.

Ber. für Mono-dinitrophenyl-hydrazon: C 65.73, H 3.22, N 12.30.

Ber. für Bis-dinitrophenyl-hydrazon: C 58.23, H 2.93, N 18.13.

Gef. C 64.84, H 3.55, N 13.70.

Dinitrophenyl-hydrazon des 2-Chlor-1.8-phthaloyl-naphthalins: 2.9 g 2-Chlor-1.8-phthaloyl-naphthalin wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und mit 4 g Dinitrophenyl-hydrazin, welches in 40 ccm Eisessig gelöst war, versetzt, mit 80 ccm Wasser verdünnt und 4 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen lange, gelbe Nadeln aus, die aus Dinitrophenyl-hydrazin bestanden. Bei weiterem Verdünnen des Filtrates fiel ein gelbes Pulver aus, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmp. 278° lieferte. Der Schmelzpunkt änderte sich auch bei erneuter Behandlung mit Dinitrophenyl-hydrazin nicht mehr.

Ber. für Mono-dinitrophenyl-hydrazon: C 60.94, H 2.77. Gef. C 61.24, H 3.13.

## Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid auf 1.8-Phthaloyl-naphthalin.

0.3 g Magnesiumspäne wurden mit 1.0 g Bromäthyl in einem Kolben unter Feuchtigkeits-Ausschluß mit 20 ccm reinem Hexahydro-anisol unter

<sup>16)</sup> s. a. Dtsch. Reichs-Pat. 512 229 der I.-G. Farbenindustrie.

Zugabe einer Spur Jod schwach erwärmt, wobei die Reaktion einsetzte, die durch Eiskühlung gemäßigt wurde. Nach dem Auflösen des Magnesiums wurden 0.4 g Phthaloyl-naphthalin, die in Hexahydro-anisol gelöst waren, unter Kühlung langsam zutropfen gelassen. Die Mischung wurde bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tage einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das Hexahydro-anisol wurde im Vakuum abgedampft und der harzige, braune Rückstand in Alkohol aufgenommen. In der Siedehitze wurde zu dieser alkohol. Lösung solange Wasser gegeben, als sich der Niederschlag gerade noch löste. Beim Erkalten fielen harzige, weiße Flocken aus, die abfiltriert und in Alkohol aufgenommen wurden. Die alkohol. Lösung wird mit Tierkohle gekocht, wiederum in heißem Zustande mit Wasser versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Der abermals in Alkohol aufgenommene Niederschlag wird in einer Krystallisierschale auf dem Wasserbade eingedunstet und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und Äther und löst sich in konz. Schwefelsäure mit leuchtend orangeroter Farbe: Die Substanz bildet ein sprödes Harz von der Konsistenz des Kolophoniums.

$C_{22}H_{20}O_2$ . Ber. C 82.97, H 6.97. Gef. C 81.43, H 7.20.

### 1.8-Xylylen-naphthalin.

a) Aus 1.8-Phthaloyl-2-naphthol: 10 g Phthaloyl-naphthol wurden mit 300 g Zinkstaub innig gemischt und in ein Verbrennungsrohr gefüllt, das sich in einem stark nach abwärts geneigten Verbrennungsofen befand. Das Rohrende war mit Bimssteinstücken gefüllt, die mit Zinkstaub bedeckt waren. Im kräftigen Wasserstoffstrom wurde bei einer Temperatur von 400–500° destilliert, wobei die Temperatur langsam von hinten nach vorn gesteigert wurde. In der Vorlage hatten sich nach etwa 1 Stde. 2.5 g braunes, krystallines Destillat angesammelt. Dieses wird am besten durch Destillation im Vakuum gereinigt, wobei man zweckmäßig einen kleinen Schwertkolben verwendet. Man krystallisiert aus Alkohol um. Das o-Xylylen-naphthalin bildet fast farblose, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 116.5°, die sich in heißer konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen. Ausbeute: 10% reines Produkt.

b) Aus 1.8-Phthaloyl-naphthalin: 3 g Phthaloyl-naphthalin wurden mit 50 g Zinkstaub innig verrieben und wie oben beschrieben im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 400–450° destilliert. Erhalten wurden 2 g Rohprodukt, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 1 g reines Produkt ergaben = 35% d. Th. — Derselbe Kohlenwasserstoff läßt sich auch aus 2-Chlor-1.8-phthaloyl-naphthalin durch Zinkstaub-Destillation gewinnen.

### Oxydation von 1.8-o-Xylylen-naphthalin zu 1.8-Phthaloyl-naphthalin.

0.5 g Xylylen-naphthalin wurden mit 3 g Natriumbichromat in 26 g Eisessig am Rückflußkühler 5 Stdn. gekocht. Die dunkle Flüssigkeit wurde in Wasser eingegossen. Bald schied sich ein gelbgrüner Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser nahezu farblos war. Die Verbindung wurde aus Toluol umkrystallisiert und erwies sich als 1.8-Phthaloyl-naphthalin vom Schmp. 177°. Ausbeute 0.5 g.