

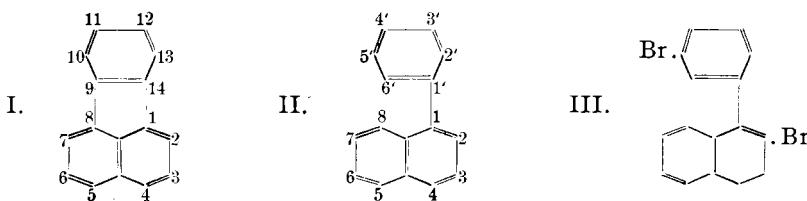
Unterschied besteht, so daß die Heranziehung der künstlichen Hochpolymeren als Modell für den Aufbau der hochmolekularen Naturstoffe unzulässig ist. Diese Folgerung wird auch dann nicht erschüttert, wenn sich herausstellen sollte, daß die der vorausgehenden Ableitung zugrunde liegenden theoretischen Voraussetzungen nicht zutreffen.

Hrn. Prof. G. Kita möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an meiner Arbeit herzlich danken.

200. Julius v. Braun und Ernst Anton: Fluoranthen und seine Derivate, V. Mitteil.¹⁾: Substitutions-Verhältnisse beim α -Phenyl-naphthalin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. Mai 1934.)

Der Gang der Substitution beim Fluoranthen (I) ist, wie wir in letzter Zeit zeigen konnten, einem sehr einfachen Gesetz unterworfen²⁾: die Stellen



4 und 12 sind die empfindlichsten. Bei der Bromierung, Nitrierung und Sulfonierung wird vorwiegend 4, in viel kleinerem Ausmaße 12 substituiert, bei den unter dem Einfluß von AlCl_3 erfolgenden Substitutionen (Einwirkung von Benzoylchlorid, Oxalylchlorid, Phthalsäure-anhydrid) richtet sich dagegen der Hauptangriff auf 12 und nur untergeordnet auf 4³⁾. Es war unter diesen Umständen von Interesse zu prüfen, wie sich allen beim Fluoranthen geprüften Reagenzien gegenüber das α -Phenyl-naphthalin (II) verhalten würde, das sich vom Fluoranthen nur durch das Fehlen der die C-Atome 8 und 9 verknüpfenden Bindung unterscheidet, und aus dem sich im Steinkohlenteer das erstere vielleicht durch Dehydrierung bildet.

Die Verhältnisse sind bis jetzt nur lückenhaft geprüft worden: wie die von Weiß und Woydlich⁴⁾ zuerst ausgeführten, später von Vesely und Sturša⁵⁾ ergänzten Versuche gezeigt haben, wird α -Phenyl-naphthalin zum mindesten ganz vorwiegend in 4-Stellung mononitriert und auch monobromiert: denn aus der Nitroverbindung ließ sich über die Aminoverbindung die Bromverbindung gewinnen. Um eine vollständigere Parallelie mit dem

¹⁾ IV. Mitteil.: A. 496, 172 [1932].

²⁾ siehe I) u. A. 488, 111 [1931].

³⁾ Demzufolge entstehen bei allen Disubstitutionen, wie wir demnächst zeigen werden, Fluoranthen-Derivate mit Substituenten, die vorwiegend in 4 und 12, bzw. 4 und 11 fixiert sind.

⁴⁾ Monatsh. Chem. 46, 453 [1925].

⁵⁾ C. 1933, II 3849; vergl. ferner Vesely u. Jakeš, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 954 [1923].

Fluoranthen zu haben, zogen wir zunächst die Sulfurierung heran und stellten fest, daß auch die Monosulfonsäure die SO_3H -Gruppe so gut wie ausschließlich in 4 trägt: denn das aus ihr zu gewinnende Phenol ist mit dem aus dem 4-Aminokörper durch Erhitzen mit verd. Säure unter Druck erhältlichen OH-Derivat identisch. Überraschenderweise führen aber auch in Gegenwart von AlCl_3 verlaufende Umsetzungen zu einer Substitution an der gleichen Stelle des Moleküls: wir prüften die Frage genauer an der Benzoylverbindung, deren Konstitution sich am einfachsten dadurch klären ließ, daß sie beim Erhitzen mit Natronkalk nur Benzoësäure und eine Phenyl-naphthalin-carbonsäure lieferte, die sich identisch mit der aus der 4-Brom-Verbindung durch Cyanierung und Verseifung erhältlichen erwies.

Die Benzolhälfte des α -Phenyl-naphthalins ist demnach für die Substitutionen bedeutend weniger empfänglich, die beim Fluoranthen diesen Molekülteil besonders leicht angreifen. Daß sie überhaupt viel resistenter ist, haben wir in einer letzten Versuchsreihe gezeigt: das rohe Brom-phenyl-naphthalin enthält immer kleine Mengen nicht gebromten Kohlenwasserstoffs, und es war uns nicht möglich zu entscheiden, ob es nicht — nach Analogie mit dem Fluoranthen — etwas 4'-Brom-Verbindung enthielt; daß dies indessen nicht der Fall ist, konnten wir dadurch zeigen, daß die wie oben aus dem Roh-bromid gewonnene 4-Carboxy-Verbindung nicht die Gegenwart der ganz davon verschiedenen, charakteristischen 4'-Carboxy-Verbindung erkennen ließ; diese konnten wir, nachdem die Synthese und Oxydation des 4'-Methyl-phenyl-naphthalins nicht zum Ziele geführt hatte, durch Synthese des 4'-Brom-phenyl-naphthalins, dessen Cyanierung und Verseifung gewinnen.

Es ist sehr charakteristisch, wie der Benzolkern im Fluoranthen dadurch, daß er sozusagen von zwei Seiten her nach Diphenylart gebunden ist, eine erhöhte Reaktionsfähigkeit gegenüber dem nur von einer Seite her nach Diphenylart gebundenen Benzolkern im α -Phenyl-naphthalin erlangt.

Beschreibung der Versuche.

(z. T. mitbearbeitet von G. Manz.)

Für die Darstellung des 1-Phenyl-naphthalins aus dem leicht aus α -Tetralon und Phenyl-magnesiumbromid gewinnbaren α -Phenyl-dialin eignet sich ausgezeichnet der von Weiß und Woydlich (l. c.) benutzte Schwefel, viel weniger gut dagegen das von Vesely und Sturša (l. c.) empfohlene Brom: wir konnten nie ganz bromfreie Präparate erhalten. Nach dem üblichen Erhitzen mit Schwefel, destilliert man für sich, dann noch einmal über einem Körnchen Natrium ($\text{Sdp.}_{12} 187-189^\circ$) und prüft am besten auf Abwesenheit von Phenyl-dialin durch Bestimmung der Dichte: es ist für ganz reines Phenyl-naphthalin $d_4^{20} = 1.103$, für Phenyl-dialin $d_4^{27} = 1.0784$. Die rein thermische Dehydrierung des Phenyl-dialins konnten wir nie glatt bewerkstelligen, machten dabei aber schon vor mehreren Jahren im Anschluß an unsere Versuche über die Wärme-Umlagerung von α - in β -Phenyl-inden⁶⁾ die Feststellung, daß in kleinem Betrage β -Phenyl-naphthalin gebildet wird. F. Mayer und R. Schiffner⁷⁾ haben kürzlich

⁶⁾ B. 62, 1059 [1934].

⁷⁾ B. 67, 67 [1934].

die gleiche Umlagerung und Dehydrierung bei 350° durchgeführt und sich des Silica-Gels als Katalysator bedient. Das ist aber überflüssig; es handelt sich um eine reine Wärme-Wirkung.

4-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-phenyl-naphthalin.

Das über die Nitroverbindung leicht gewinnbare 4-Amino-phenyl-naphthalin haben wir zur Erhärting der 4-Stellung der NH₂-Gruppe der Reduktion mit Na + C₅H₁₁.OH unterworfen. Die Verbindung nahm glatt 4 H auf und lieferte ein ziemlich dickes, gelbes Öl vom Sdp.₀₋₅ 180—185°.

0.0349 g Sbst.: 0.1102 g CO₂, 0.0238 g H₂O.

C₁₆H₁₇N. Ber. C 86.00, H 7.61. Gef. C 86.12, H 7.63.

Das Chlorhydrat war fest (Zers.-Pkt. um 235°), die gut krystallisierte Acetylverbindung schmolz bei 198°. Die Base war diazotierbar, demnach aromatisch, der Angriff des H hatte sich, in Übereinstimmung mit der α -Stellung der NH₂-Gruppe auf die nicht substituierte Naphthalin-Hälfte gerichtet.

4-Oxy-phenyl-naphthalin.

Glatter als auf dem Wege der NO₂H-Umsetzung des schwer diazotierbaren 4-Amino-phenyl-naphthalins kommt man zur 4-Oxy-Verbindung durch 15-stdg. Erhitzen der Base mit der 3-fachen Menge 0.1-n. HCl auf 210°. Man setzt zum Rohr-Inhalt, der eine dunkle, zähe Masse darstellt, Alkali digeriert in der Wärme, filtriert warm vom gebildeten rötlichen Pulver (das durch NH₃-Austritt zwischen zwei Molekülen gebildete sekundäre Amin zu sein scheint) und fällt die alkalische Lösung mit Säure, wobei sich das Phenol in farblosen Flocken (Schmp. 135—138°) abscheidet. Aus Benzol-Petroläther erhält man es in farblosen Nadelchen vom Schmp. 140°.

0.0366 g Sbst.: 0.1174 g CO₂, 0.0182 g H₂O.

C₁₆H₁₂O. Ber. C 87.20, H 5.45. Gef. C 87.48, H 5.57.

Phenyl-naphthalin-4-sulfonsäure.

Konz. H₂SO₄ wirkt auch bei 100° auf Phenyl-naphthalin nicht merklich ein, 20% SO₃ enthaltende führt die Sulfurierung bei 50° nach einiger Zeit zu Ende. Beim Verreiben mit wenig Eiswasser erhält man eine feste Abscheidung (A); das mit Kochsalz versetzte Filtrat lässt ein Na-Salz (B) ausschmelzen; durch Eindampfen des Filtrats gewinnt man den Rest mit NaCl vermischt (C). A liefert nach dem Trocknen auf Ton und Auskochen mit Benzol mehr als die Hälfte als bei 165—167° schmelzendes Haufwerk von fast farblosen Nadeln; etwa die Hälfte davon lässt sich noch durch Verarbeiten der benzolischen Mutterlauge gewinnen.

0.0360 g Sbst.: 0.0886 g CO₂, 0.0140 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃S. Ber. C 67.56, H 4.26. Gef. C 67.12, H 4.35.

Durch Behandlung mit 1 Mol PCl₃ in Gegenwart von etwas POCl₃ und Umsetzung mit Anilin erhält man das der Sulfonsäure entsprechende Anilid, das bei der gleichen Temperatur schmilzt, aber in Benzol leicht löslich ist.

0.0308 g Sbst.: 1.02 ccm N (18°, 760 mm).

C₂₂H₁₇O₂NS. Ber. N 3.90. Gef. N 3.89.

Aus B und C entstehen durch Umsetzung gleicher Art Anilide, die tiefer schmelzen und in ganz geringfügiger Menge mit Benzol ein erst bei 195° schmelzendes Anilid abzusondern gestatten. Der Rest besteht im wesentlichen aus der bei 167° schmelzenden Verbindung, die demnach das fast alleinige Reaktionsprodukt darstellt.

Schmilzt man die Sulfonsäure mit KOH, so erfolgt bei 260^0 Aufschäumen; man bleibt einige Min. bei 300^0 und erhält bei der Fällung der fast klar in Wasser löslichen Schmelze mit HCl einen schnell fest werdenden Niederschlag, der roh um 134^0 , nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther, wie 4-Oxy-phenyl-naphthalin, bei 140^0 schmilzt (Mischprobe).

4-Benzoyl-phenyl-naphthalin.

Durch 12-stdg. Umsetzung von Phenyl-naphthalin in CS_2 -Lösung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ und AlCl_3 bei $15-20^0$ und anschließendes mehrstündigiges Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man ein dickes Öl, das ohne merklichen Vor- und Nachlauf unter 0.3 mm bei $225-228^0$ siedet, glasig erstarrt und sich auch durch Umlösen bzw. Umfallen (z. B. aus Benzol-Petroläther) nicht krystallisiert erhalten lässt. Ausbeute über 90 %. Die Verbindung, die analysenrein ist:

0.0374 g Sbst.: 0.1223 g CO_2 , 0.0180 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 89.19, H 5.39. Gef. C 89.19, H 5.39.

ist so gut wie einheitlich. Denn wenn man sie in wäßrig-alkohol. Lösung mit NH_2OH , $\text{HCl} + \text{Na-Aacetat}$ 30 Stdn. erwärmt (die Umsetzung geht sehr langsam vor sich), so fällt Wasser ein dickes Öl, das durch vorsichtige Behandlung mit Benzol und Petroläther sich in einen krystallisierten (A) und einen dickölichen (B) Teil (je 50 % etwa) zerlegen lässt. A schmilzt bei etwa 170^0 , erhöht den Schmp. beim Umkristallisieren aus Alkohol auf 177^0 und stellt das reine Oxim dar.

3.708 mg Sbst.: 11.750 mg CO_2 , 1.742 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 85.41, H 5.31. Gef. C 85.10, H 5.26.

B ist das Ausgangs-Keton und lässt sich durch nochmalige Umsetzung in das gleiche Oxim überführen. Das Oxim ist, entsprechend seiner langsamten Bildung, auch sehr schwer verseifbar und auch die Beckmannsche Umlagerung bietet Schwierigkeiten. Wir haben deshalb den Konstitutions-Beweis für das Keton durch mehrstdg. Erhitzen auf 270^0 mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Natronkalk geführt. Es geht dabei nur wenig Benzol weg; extrahiert man mit Wasser und fällt mit HCl, so erhält man neben einer größeren Menge Benzoësäure in kleinerer Menge eine in Wasser viel schwerer lösliche Säure, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei 172^0 schmilzt und sich identisch erweist mit der

Phenyl-naphthalin-4-carbonsäure.

Man gelangt zu dieser synthetisch, wenn man 4-Brom-phenyl-naphthalin vom Schmp. 75^0 mit 4 Molen Kupfer(I)-cyanid vermischt, im N_2 -Strom 5 Stdn. auf 270^0 erhitzt, die Masse mit CH_2Cl_2 auszieht und den Auszug ein-dampft: es hinterbleibt ein krystallin erstarrendes Öl, das nach völligem Festwerden schon roh sehr einheitlich um 112^0 schmilzt und den Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Benzol nur wenig (auf $114-115^0$) erhöht.

0.0318 g Sbst.: 1.7 ccm N (19^0 , 761 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. N 6.12. Gef. N 6.26.

Die Verseifung mit konz. HCl im Rohr bei 140^0 lässt aus dem Nitril die 4-Carbonsäure als braune Masse entstehen, die aus der alkalischen Lösung mit HCl in Form fast farbloser, etwas zu einer kolloidalen Verteilung in Wasser neigender Flocken gefällt wird. Der Schmp. liegt bei Anwendung

auch nicht durch Krystallisation gereinigten Nitrils bei $170-173^0$ und ändert sich nur auf $172-173^0$ beim Lösen in Eisessig, der die Verbindung leicht aufnimmt, und Ausspritzen mit Wasser.

0.0372 g Sbst.: 0.1126 g CO_2 , 0.0152 g H_2O .
 $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 82.20, H 4.84. Gef. C 82.55, H 4.57.

Dieselbe einheitliche Säure erhält man auch, wenn man ungereinigtes Bromid vom Schmp. $68-75^0$ (das offenbar noch ganz wenig Phenyl-naphthalin enthält) anwendet.

Phenyl-naphthalin-4'-carbonsäure.

Durch Umsetzung von α -Tetralon mit *p*-Tolyl-magnesiumbromid und 2-stdg. Kochen mit 20-proz. H_2SO_4 erhält man mit über 70 % Ausbeute das erwartete 4'-Methyl-phenyl-dialin. Es destilliert unter 14 mm bei $185-188^0$ als gelbliches Öl, das nach einigen Stunden restlos erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 48^0 schmilzt; $d_4^{22} = 1.0513$.

0.0335 g Sbst.: 0.1137 g CO_2 , 0.0215 g H_2O .
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}$. Ber. C 92.67, H 7.33. Gef. C 92.57, H 7.18.

Die Dehydrierung mit Brom lieferte uns keinen vollkommen bromfreien Kohlenwasserstoff, wohl aber konnte das Ziel leicht durch Erwärmen mit Schwefel (2 Atome) auf 250^0 erreicht werden. Das methylierte Phenyl-naphthalin siedet unter 14 mm bei $192-195^0$, erstarrt nach einiger Zeit und schmilzt erst um 40^0 , nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und nochmaligem Überdestillieren scharf bei 53^0 (Misch-Schmp. mit dem Dialin-Körper: $35-40^0$).

0.0344 g Sbst.: 0.1179 g CO_2 , 0.0202 g H_2O .
 $\text{C}_{17}\text{H}_{14}$. Ber. C 93.53, H 6.47. Gef. C 93.47, H 6.57.

Bei der Oxydation mit Natriumbichromat (= 3 Atomen O) und Eisessig, Eingießen in Wasser und Ausziehen der ölichen Abscheidung mit Soda gewinnt man einen Teil des Kohlenwasserstoffs zurück. Die Sodalösung enthält lediglich die durch Wegoxydation der einen Naphthalin-Hälfte gebildete *p*-Tolyl-*o*-benzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$, vom Schmp. 118^0 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 75.00, H 5.00. Gef. C 74.82, H 5.34). Die 4'-Carbonsäure des Phenyl-naphthalins konnte weder bei dieser Versuchs-Anordnung, noch bei der Oxydation mit Chromsäure gefaßt werden.

p-Dibrom-benzol, welches nebenbei bemerkt, stets verhältnismäßig leicht grignardiert werden kann, wenn es sorgfältig im Vakuum destilliert und dann einige Male aus Benzol umkristallisiert worden ist, liefert, nachdem es mit 1 Atom Mg und dann mit 1 Mol. α -Tetralon umgesetzt worden und das ölige Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit 20-proz. H_2SO_4 gekocht worden ist, ein Öl, das beim Destillieren unter 14 mm zur Hälfte unterhalb von 200^0 , zur Hälfte, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, bei 215^0 übergeht. Diese Fraktion — das gesuchte 4'-Brom-phenyl-dialin — erstarrt nach kurzer Zeit und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 98^0 .

0.1302 g Sbst.: 0.0860 g AgBr .
 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}$. Ber. Br 28.09. Gef. Br 28.11.

Eine völlig glatte Dehydrierung konnten wir hier weder mit Schwefel, noch mit Brom erreichen. Mit Schwefel resultiert ein um $218^0/14$ mm siedendes, nicht erstarrendes Öl, mit 69.33 C und 4.00 H, statt 67.84 C und 3.92 H.

Wird zur CS_2 -Lösung des Dialins 1 Mol Brom zugesetzt, so entweicht zum Schluß in erheblicher Menge BrH , und es resultiert eine Krystallmasse, die sich mit wenig Äther gut reinigen läßt, bei $220^\circ/14$ mm siedet, bei 104° schmilzt und vermutlich das gebromte Dialin III darstellt.

0.1228 g Sbst.: 0.1323 g AgBr .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Ber. Br 43.90. Gef. Br 43.71.

Durch Kochen mit wäßrig-alkohol. Alkali wird Bromwasserstoff herausgespalten, aber nicht vollständig: das dicke, auch um $218^\circ/14$ mm siedende Öl ist noch um mehr als 1 % an Brom reicher, als das erwartete 4'-Bromphenyl-naphthalin. Wir haben es nichtsdestoweniger für die weiteren Umsetzungen benutzt. Beim Erwärmen mit Cu(I)-Cyanid (4 Mol) auf 270° in einer N_2 -Atmosphäre, erhält man eine glasige Masse, die bei dem Ausziehen mit CH_2Cl_2 an dieses ein Br-freies Produkt in fast theoretischer Ausbeute abgibt. Es destilliert unter 14 mm bei $230-240^\circ$ als dickes Öl, wird beim Verreiben mit Benzol fest, schmilzt bei $73-77^\circ$ und erweist sich als das Nitril der Phenyl-naphthalin-4'-carbonsäure.

3.680 mg Sbst.: 0.199 ccm N (19° , 765 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. N 6.13. Gef. N 6.36.

Die Säure selbst, die wir mit konz. HCl bei 140° gewannen, scheidet sich im Rohr als Brei glänzender Krystallchen vom Schmp. $220-224^\circ$ ab. Er steigt durch Umkristallisieren aus Eisessig auf 229° .

3.199 mg Sbst.: 9.590 mg CO_2 , 1.450 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 82.22, H 4.84. Gef. C 81.76, H 5.07.

Mit der 4-Carbonsäure des Phenyl-naphthalins, die in allen Lösungsmitteln leichter löslich ist und bei 173° schmilzt, gibt die Substanz eine Depression auf $152-158^\circ$.

201. Julius v. Braun und Walter Pinkernelle: Synthese von Monoacylderivaten aliphatischer Diamine.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Mai 1934.)

Für einige Synthesen, insbesondere für die Synthese des bisher auf künstlichem Wege ungemein schwer und nur in minimaler Ausbeute zu fassenden Spermidins, $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NH}_2$ ¹⁾ und seiner Analoga, war es uns erwünscht, in bequemer Weise in den Besitz von Verbindungen $\text{Ac}\cdot\text{NH}-\text{R}-\text{NH}_2$ zu gelangen, in denen die eine Aminogruppe eines Diamins vorübergehend durch einen Säurerest Ac blockiert, die andere dagegen noch in vollem Besitz ihrer Umsetzungsfähigkeit wäre. Monobenzoylderivate von Tri-, Tetra- und Pentamethylendiamin sind zwar bekannt, aber ungemein schwer zugänglich: das Trimethylenderivat konnten im Jahre 1912 Branch und Titherley²⁾ in recht umständlicher Weise durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenyl-tetrahydro-pyrimidin fassen, die Tetra- und Pentamethylenverbindung isolierte vor mehreren Jahren in Form ihrer Chlorhydrate S. Kanewskaja³⁾ aus den Amiden der δ -Benzoyl-amino-valeriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, bzw. ε -Benzoyl-amino-capronsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

¹⁾ Dudley, Rosenheim u. Starling, Biochem. Journ. **21**, 97 [1927].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **101**, 2350 [1912].

³⁾ C. 1928, I 1026.