

dem Übergießen mit 5 ccm einer Mischung von 10 ccm Benzaldehyd + 5 ccm 2.5 n methanolischer Chlorwasserstoffsäure + 60 ccm Methanol begann das Di benzyliden-*d*-xylose-dimethylacetal<sup>1)</sup> nach 24 Stdn. auszukristallisieren. Nach 5 Tagen hatten sich 170 mg farblose Nadeln vom Schmp. 210° abgeschieden. Beim Umkristallisieren aus Chloroform-Petroläther stieg der Schmp. auf 211°; Schmp. eines Vergleichspräparates aus reiner *d*-Xylose 211° (Mischprobe).

$C_{21}H_{24}O_6$  (372.2) Ber. C 67.71 H 6.50 Gef. C 67.63 H 6.53.

Zur quantitativen Bestimmung der Xylose haben wir Demissin (4—5 mg) mit Salzsäure (9 ccm 12-proz.) gekocht, das gebildete Furfurol in Benzol (10 ccm) aufgenommen und dieses mit Benzidin in Eisessig + Methanol colorimetrisch bestimmt<sup>2)</sup>. Es wurden so 0.89, 0.93 und 0.89 Mol. Xylose je Mol. Demissin erhalten. Vergleichsversuche mit Solanin aus *Solanum tuberosum* (28—30 mg) ergaben keine Xylose.

#### 7. Abwesenheit von Rhamnose.

Bei der Oxydation einer Zuckerlösung aus Solanin mit 5 n Chromsäure<sup>3)</sup> wurden 1.02 und 1.09 Mol. Essigsäure erhalten. Zuckerlösungen aus Demissin lieferten unter denselben Bedingungen keine Essigsäure.

Für den Anbau von *Solanum demissum* haben wir Fr. M. Torka, für Unterstützung bei Aufarbeitung der Blätter Fr. H. Greiner, für die Zuckerbestimmungen nach Hagedorn-Jensen Hrn. W. Schulz, für die Xylose- und Rhamnose-Bestimmungen Fr. R. Grützner zu danken. Hrn. Prof. Dr. C. Schöpf danken wir für die Überlassung von Solanidin.

---

## 62. Wolfgang Griehl: Über eine neue Methode zur Herstellung von $\alpha$ -Naphthylessigsäure\*).

(Eingegangen aus Unterwellenborn am 15. März 1947.)

Durch Dehydrierung von Naphthalin in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhält man bei Einhaltung gewisser Bedingungen die als Pflanzenwuchs- bzw. hemmstoff bekannte  $\alpha$ -Naphthylessigsäure in guter Ausbeute. Die neue Reaktion ist nicht auf Naphthalin beschränkt, sondern man kann grundsätzlich alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ähnlich beweglichem Wasserstoffatom in die entsprechenden Arylessigsäuren überführen.

In den letzten Jahren hat die  $\alpha$ -Naphthylessigsäure große Bedeutung als Pflanzenwuchsstoff, insbesondere zur Förderung der Wurzelbildung<sup>1)</sup> <sup>2)</sup> erlangt. Vielleicht von noch größerer Bedeutung war jedoch die Entdeckung von J. D. Guthrie<sup>3)</sup>, daß  $\alpha$ -Naphthylessigsäure bzw. ihr Methylester das Keimen der Kartoffelknollen hemmen, ja unter Umständen völlig verhindern kann.

Die bisher bekanntgewordenen Darstellungsverfahren der Säure sind meist sehr umständlich und oft nur mit geringen Ausbeuten verbunden. Als erster hat sie P.

<sup>1)</sup> L. J. Breddy u. J. K. N. Jones, Journ. chem. Soc. London 1945, 738.

<sup>2)</sup> R. A. McCance, Biochem. Journ. 20, 1111 [1926].

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. H. Roth, B. 66, 1274 [1933].

\* ) Die Arbeit wurde 1943 im Chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

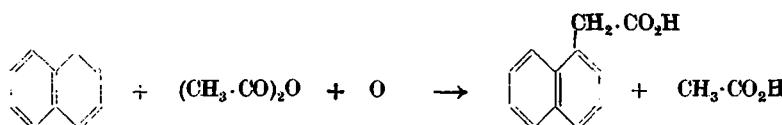
<sup>1)</sup> H. U. Amlong u. C. Naundorf, Gartenbauwiss. 12, 116 [1938].

<sup>2)</sup> N. H. Grace, Nature (London), 142, 77 [1938].

<sup>3)</sup> J. D. Guthrie, Contr. Boyce Thompson Inst. 10, 325 [1939]; vergl. auch G. Stelzner, Forschungsdienst, Organ d. dtsch. Landwirtschaftswissenschaft, 17, 407 [1944].

Boessnek<sup>4)</sup> durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthoylameisensäure mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 160° dargestellt. Das bisher brauchbarste Verfahren scheint das folgende zu sein: Naphthalin wird durch Einwirkung von 30-proz. Formaldehyd und konz. Salzsäure mit 59-proz. Ausbeute in Chlormethyl-naphthalin übergeführt. Dieses ergibt mit Kaliumcyanid umgesetzt in einer Ausbeute von 79% das entsprechende Nitril, welches mit Schwefel- und Essigsäure zur  $\alpha$ -Naphthylessigsäure verseift wird (Ausbeute 50%).

Es wurde nun gefunden, daß man in einer Stufe bei guter Ausbeute zur Naphthylessigsäure gelangen kann, wenn man Naphthalin in Essigsäureanhydrid gelöst mit geeigneten Oxydationsmitteln behandelt. Dabei spielt sich offenbar folgende Reaktion ab:



Es handelt sich demnach um eine dehydrierende Kondensation, die allerdings nicht so einfach wie oben skizziert, sondern über nicht faßbare Zwischenprodukte laufen dürfte.

Ein Auftreten von ähnlichen Kondensationsprodukten konnte schon L. Carius<sup>5)</sup> beobachten, als er Benzol in Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit Mangandioxyd oxydierte. Er fand nämlich unter den Reaktionsprodukten geringe Mengen Benzoesäure und Phthalsäure und nahm an, daß sich die aus Benzol durch Oxydation gebildete Ameisensäure unter der Wirkung des Mangandioxyds mit unverändertem Benzol kondensiert hätte.

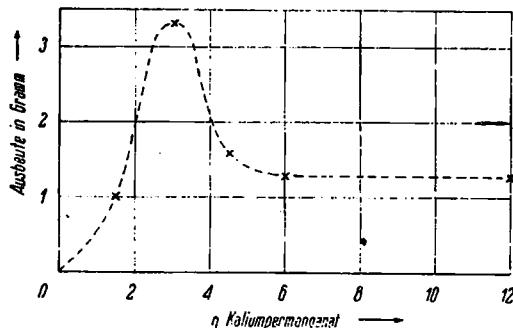
Als Oxydationsmittel eignet sich zur Durchführung obiger Reaktion neben hochprozentigem Wasserstoffperoxyd, Diacetylperoxyd u. a. vor allem Kaliumpermanganat. Die Reaktion ist sehr temperaturabhängig. Die besten Ausbeuten erhält man in siedendem Acetanhydrid. Dehydrierende Kondensationen scheinen überhaupt vorzugsweise bei höheren Temperaturen vor sich zu gehen bzw. bei Vorhandensein mehrerer Reaktionsmöglichkeiten vorzuherrschen<sup>6)</sup>.

Auffallend ist die Tatsache, daß die Ausbeuten nicht proportional der angewandten Oxydationsmittelmengen anwachsen (Abbild.). Vielmehr ist bei einer bestimmten Menge von z. B. Kaliumpermanganat ein Ausbeutemaximum zu beobachten. Setzt man weiter Permanganat zu, so nimmt die Ausbeute wieder ab. Dafür steigt die Ausbeute an einem harzartigen Nebenprodukt. Das Ausbeutemaximum scheint seine Ursache in der während der Reaktion ständig wachsenden Eisessigkonzentration und in der leichten Weiteroxidierbarkeit der entstandenen Naphthylessigsäure zu haben.

Die Reaktion ist nicht auf Naphthalin beschränkt. So gelang es, aus  $\beta$ -Naphthol  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthylessigsäure, aus Anisol *o*-Methoxy-phenylessigsäure, aus Diphenyl *p*-Diphenyl-essigsäure zu erhalten. Oxydiert man aliphatische oder gemischt aliphatisch-aromatische Verbindungen, so verläuft die Reaktion völlig anders. Man erhält dann z. B.

<sup>4)</sup> B. 16, 641 [1883]. <sup>5)</sup> A. 148, 50 [1868]. <sup>6)</sup> W. Griehl, Dissertat. Leipzig 1943.

aus *n*-Propyl-benzol 3,4-Diphenyl-hexan und aus Phenylessigsäure-äthylester  $\alpha$ - $\alpha'$ -Diphenyl-bernsteinsäure-diäthylester.



Abbild. Ausbeute an  $\alpha$ -Naphthylsuccinsäure in Abhängigkeit von der angewandten Oxydationsmittelmenge (Kaliumpermanganat).

Technisch wichtig dürfte die Beobachtung sein, daß man bei der Oxydation von reinem Essigsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid in einer Ausbeute von 40% erhält.

#### Beschreibung der Versuche.

**$\alpha$ -Naphthylsuccinsäure:** 25 g in 150 ccm Acetanhydrid gelöstes Naphthalin wurden in einem Rundkolben mit Rückflußkühler, Rührer und seitlichem Ansatz zur Zugabe des Oxydationsmittels bei Siedetemperatur nach und nach mit 3 g feingepulvertem Kaliumpermanganat innerhalb 20 Min. oxydiert. Dabei schied sich Kalium- und Manganacetat aus und die Lösung färbte sich infolge Harzbildung dunkel. Nach beendeter Reaktion wurde das Essigsäureanhydrid soweit wie möglich i. Vak. abdestilliert, wobei auch ein Teil des unveränderten Naphthalins überging. Zur Abtrennung des übrigen Naphthalins wurde dies mit Wasserdampf übergetrieben; es wurden insgesamt 20 g Naphthalin zurückgewonnen. Der noch siedend heiße Kolbenrückstand der Wasserdampfdestillation wurde durch Filtrieren von den ausgeschiedenen Harzen befreit und das Filtrat schwefelsauer gemacht. Nach dem Abkühlen hatten sich 3.3 g eines blaßgelblichen, kristallinen Stoffs ausgeschieden. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser konnte er in völlig farblosen, saudigen Nadelchen vom Schmp. 132.5° erhalten werden. Ausb. 66% auf umgesetztes Naphthalin berechnet.

$C_{12}H_{10}O_2$  (186.3) Ber. C 77.44 H 5.38 Gef. C 77.61 H 5.39 Mol.-Gew. 183 (durch Titration).

Hrn. Prof. Dr. C. Weygand † sei auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit gedankt.