

Tribenzoat: farblose, glänzende Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 138–139°.

$C_{42}H_{42}O_7$ (658.8) Ber. C 76.57 H 6.42 Gef. C 77.00 H 6.47

Überführung von III in Tetrahydro-humulon: Die zu der bei Vb beschriebenen analoge Hydrierung von III lieferte 3.5-Diisoamyl-phlorisovalerophenon.

Tribenzoat: farblose, lange Prismen vom Schmp. und Misch-Schmp. 165–166°¹⁴⁾ (aus Methanol).

$C_{42}H_{46}O_7$ (662.8) Ber. C 76.11 H 6.99 Gef. C 76.25 H 6.94

0.70 g (2 mMol) 3.5-Diisoamyl-phlorisovalerophenon wurden, gelöst in 10 ccm Methanol, mit 0.53 g (0.7×2 mMol) Bleiacetat (+3 H₂O) versetzt und unter Sauerstoff geschüttelt. Nach 30 Stdn. wurde vom Bleisalz (690 mg = 63 % d. Th.) abfiltriert und letzteres mit methanol. Schwefelsäure zersetzt. Das in Freiheit gesetzte *Tetrahydro-humulon*¹⁴⁾ (kleine Würfel aus Eisessig/Wasser) erwies sich nach Analyse, Schmp. und Misch-Schmp. 82–83° als identisch mit einer authent. Probe (aus Lupulon¹⁴⁾).

$C_{21}H_{34}O_5$ (366.5) Ber. C 68.81 H 9.35 Gef. C 68.66 H 9.12

HEINZ CASSEBAUM *)

DIE DARSTELLUNG EINIGER DEHYDRASEMODELLE AUF CHINON- UND ISATIN-BASIS

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle

(Eingegangen am 18. September 1957)

Die Darstellung einiger Aryl-naphthochinone-(1.2) und Isatine wird beschrieben und der Anwendungsbereich der Chinonsynthese von TEUBER zur Gewinnung von Naphthochinonen-(1.2) überprüft. Gut reproduzierbare Synthesen von Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4) und 4-[Carbäthoxymethyl-amino]-naphthochinon-(1.2) werden angegeben.

Kürzlich wurde von mir nach Beziehungen zwischen Redoxpotential und α -Aminosäure-Dehydrasewirkung von Chinonen und Isatinen gesucht¹⁾. Hier soll nun die Synthese der dazu verwendeten Dehydrasemodelle beschrieben werden.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde eine Synthese des 4-Phenyl-naphthochinons-(1.2) und des 4-[α -Naphthyl]-naphthochinons-(1.2) (I) angegeben. Die hier dargelegte Synthese ist einfacher, ergiebiger und läßt sich leicht zwecks Darstellung anderer Aryl-naphthochinone abwandeln. Eine aus 4-Brom-1-methoxy-naphthalin³⁾ bereitete Grignard-Lösung wird mit Cyclohexanon³⁾ bzw. α -Tetralon²⁾ (II) umgesetzt. Die entstehenden tertiären Alkohole spalten wie üblich leicht Wasser ab, wobei partiell hydrierte Arylnaphthaline (z. B. III) entstehen. Sie lassen sich mit Schwefel

*) Gegenwärtige Adresse: VEB Fahlberg-List, Magdeburg-Südost.

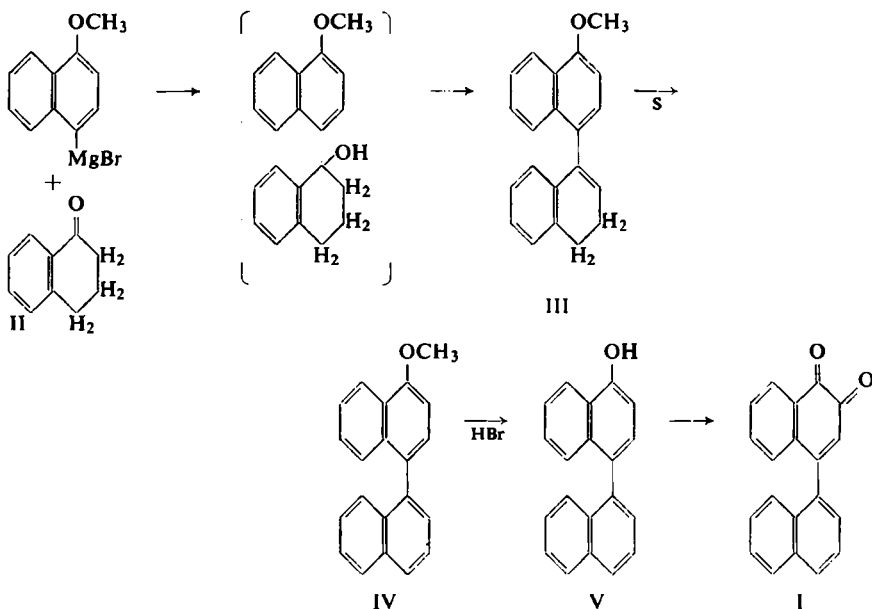
¹⁾ H. CASSEBAUM, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

²⁾ H. CASSEBAUM und W. LANGENBECK, Chem. Ber. 90, 339 [1957].

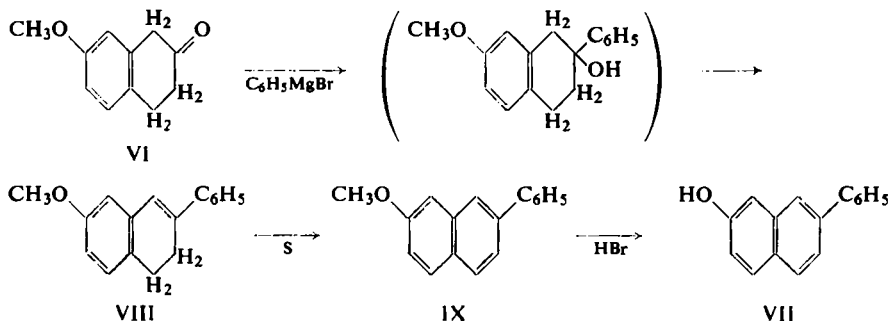
³⁾ J. SMUSZKOWICZ und E. J. MODEST, J. Amer. chem. Soc. 72, 566 [1950].

⁴⁾ F. BERGMANN, J. SMUSZKOWICZ und G. FAWAZ, J. Amer. chem. Soc. 69, 1773 [1947].

(vgl. I. c.⁴⁾) zu Methoxyaryl-naphthalinen dehydrieren. Letztere entmethyliert man in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure. Die entstehenden Naphthole werden nach der Methode von H. J. TEUBER und N. GÖTZ⁵⁾ in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Chinonen oxydiert (vgl. I. c.²⁾). Die Chinone fallen nach dieser Methode relativ rein an. *m*- und *p*-Methyl-cyclohexanon lassen sich so in 4-*m*-Tolyl- und 4-*p*-Tolyl-naphthochinon-(1.2) überführen.



Analog zu dieser Reaktionsfolge ist aus 6-Brom-2-methoxy-naphthalin⁶⁾ auch 6-Phenyl- und 6-[α -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2) zugänglich. Aus 6-Methoxy-tetralon-(1), 7-Methoxy-tetralon-(2) (VI) und 7-Methoxy-tetralon-(1)^{7, 8)} und Phenyl-



⁵⁾ Chem. Ber. **87**, 1236 [1954].

⁶⁾ K. FRIES und K. SCHIMMELSMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2835 [1925].

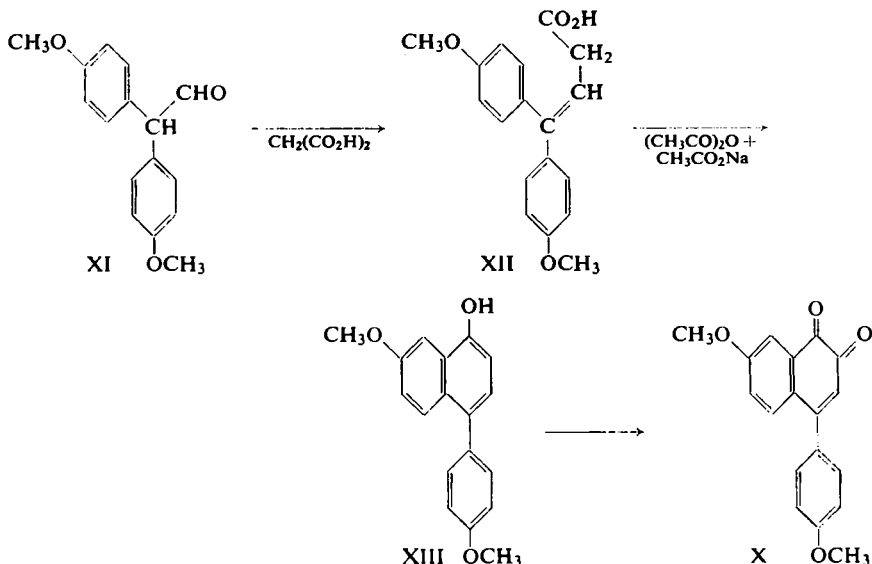
⁷⁾ K. RAO und S. DEV, J. Indian chem. Soc. **34**, 255 [1957]; HUANG-MINLON (MERCK & Co., Inc.), Amer. Pat. 2471 697; C. A. **43**, 7509 e [1949].

⁸⁾ W. N. HOWELL und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1936**, 587.

magnesiumbromid bzw. α -Naphthylmagnesiumbromid sind in ähnlicher Weise entsprechende Arylnaphthole zu erhalten.

5-Phenyl-naphthol-(2), 5-[α -Naphthyl]-naphthol-(2) und 7-Phenyl-naphthol-(2) (VII) lassen sich mit Kaliumnitrosodisulfonat zu entsprechenden Naphthochinonen-(1.2) oxydieren. 8-Phenyl-naphthol-(2) reagiert, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung, mit Kaliumnitrosodisulfonat nicht in der gewünschten Weise.

Zur Darstellung von 7-Methoxy-4-[*p*-methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (X) wurde Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (XI) mit Malonsäure kondensiert und die so gewonnene γ,γ -Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-vinylelessigsäure (XII) mit Acetanhydrid und Natriumacetat zu 7-Methoxy-4-[*p*-methoxy-phenyl]-naphthol-(1) (XIII) cyclisiert. Dieses Naphthol läßt sich in üblicher Weise zu X oxydieren.



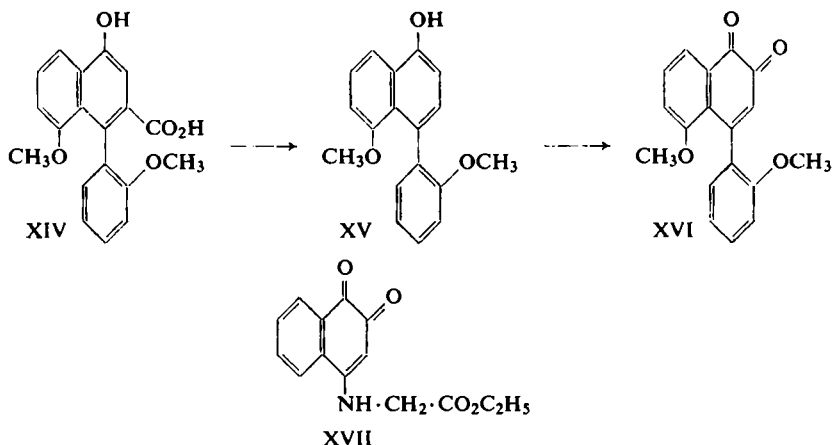
5-Methoxy-4-[*o*-methoxy-phenyl]-naphthol-(1)-carbonsäure-(3)⁹⁾ (XIV) wird mit Kupferpulver in Chinolin zu 5-Methoxy-4-[*o*-methoxy-phenyl]-naphthol-(1) (XV) decarboxyliert. Dieses Naphthol wird von Kaliumnitrosodisulfonat zu einem β -Naphthochinon oxydiert. Es bildet mit *o*-Phenylendiamin ein charakteristisches Phenazin. Nach der Elementaranalyse ist das Chinon das Monohydrat des gesuchten 5-Methoxy-4-[*o*-methoxy-phenyl]-naphthochinons-(1.2) (XVI).

4.4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1')²⁾ (α -Dinaphthol) wird von Kaliumnitrosodisulfonat zu Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') oxydiert. Desgleichen lassen sich aus 6-Methoxy-, 7-Methoxy-, 6-Methyl- und 6-Brom-naphthol-(2) nach der Methode von TEUBER⁵⁾ entsprechend substituierte Naphthochinone-(1.2) darstellen. Aus 5-Methoxy-naphthol-(1) wurde nur 5-Methoxy-naphthochinon-(1.4) erhalten. 2-Methyl-naphthol-(1) wird mit Kaliumnitrosodisulfonat in das wichtige 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) umgewandelt.

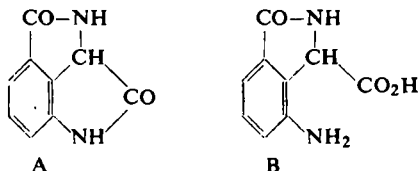
⁹⁾ F. G. BADDAR, L. S. EL-ASSAL und V. B. BAGHOS, J. chem. Soc. [London] 1955, 1714.

4-Chlor-naphthol-(1), 4-Hydroxy-naphthoesäure-(1) und 3-Hydroxy-naphthoesäure-(1) lassen sich nach der Methode von TEUBER nicht in die entsprechenden Naphthochinone-(1.2) überführen. Zur Darstellung der Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4) wurde deshalb eine bekannte Methode überarbeitet¹⁰⁾.

4-[Carbäthoxymethyl-amino]-naphthochinon-(1.2)¹¹⁾ (XVII) ist leicht aus Naphthochinon-(1.2) und Glycinester zugänglich.



Die bei der erwähnten Untersuchung¹⁾ benutzten Isatine wurden im wesentlichen nach den Methoden von SANDMEYER und MARTINET dargestellt. Die über das Isotritroacetanilid der *m*-Amino-benzoesäure erhaltene Isatin-carbonsäure-(4)¹²⁾ ließ sich nicht in üblicher Weise über das 3-Oxim und 3-Amino-oxindol^{13,14)} reinigen. Das erhaltene 3-Amino-oxindol-carbonsäure-(4)-hydrochlorid unterscheidet sich in folgenden Eigenschaften extrem von anderen 3-Amino-oxindolen: 1. Es ist nicht autoxydabel, sondern beständig. 2. FeCl_3 oxydiert es nicht zur Isatin-carbonsäure-(4). 3. Bei Zimmertemperatur entfärbt es Methylenblau weder in Essigsäure noch in Pyridin. — Auch ein von H. MIX¹⁵⁾ beschriebenes Derivat der 3-Amino-oxindol-carbonsäure-(4) zeigte trotz Übereinstimmung der Analysenwerte mit den berechneten Daten im Gegensatz zur 3-Amino-oxindol-carbonsäure-(6) keine Carboxylasewirkung. Es lag nun die Annahme nahe, daß die 3-Amino-oxindol-carbonsäure-(4) spontan zu A lactamisiert. Gegen die Struktur A sprechen die Ergebnisse der Elementaranalyse¹⁵⁾.



¹⁰⁾ R. LESSER und G. GAD, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2551 [1925].

¹¹⁾ R. GRIMM, Diplomarb., Univ. Halle (Saale) 1955.

¹²⁾ H. WALDMANN, J. prakt. Chem. [2] **147**, 338 [1937]; vgl. W. DETHLOFF und H. MIX, Chem. Ber. **82**, 534 [1949].

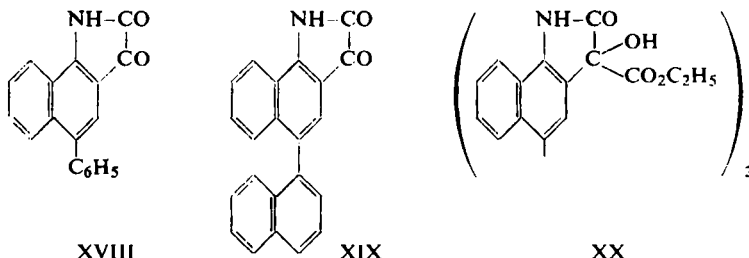
¹³⁾ H. CASSEBAUM, Diplomarb. Univ. Halle (Saale) 1954; Dissertat. Univ. Halle (Saale) 1956.

¹⁴⁾ E. GIOVANNINI und P. PORTMANN, Helv. chim. Acta **31**, 1392 [1948].

¹⁵⁾ Liebig's Ann. Chem. **592**, 146 [1956].

Außerdem ist die Synthese von Ringsystemen des Typs A bisher infolge der großen Ringspannung gescheitert¹⁶⁾. 3-Amino-oxindol-carbonsäure-(4) isomerisiert sich offenbar schnell zu B unter den bei der Herstellung herrschenden Bedingungen.

Die Darstellung von 5-Phenyl-6.7-benzo-oxindol (XVIII) und 5-[α -Naphthyl]-6.7-benzo-oxindol (XIX) erfolgte aus den entsprechenden Aminen glatt nach der MARTINET-Synthese; dagegen konnte aus 4.4'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') nur kristallines Bis-



[3-hydroxy-3-carbäthoxy-6.7-benzo-oxindolyl]-(5.5') (XX) gewonnen werden. Das daraus erhaltene Rohisatin ließ sich nicht reinigen.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danke ich für sein wohlwollendes Interesse an der vorstehenden Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Phenyl-naphthol-(1): 75 g 4-Brom-1-methoxy-naphthalin³⁾ (Sdp._{15–20} 183–195°) werden mit 16.2 g Magnesium, 525 ccm Äther und 37.5 g Äthylbromid innerhalb von 6 Stdn. grignardiert und dann mit 62.5 g Cyclohexanon umgesetzt³⁾. Nach dem üblichen Aufarbeiten (nicht mit KHSO₄ dehydratisieren³⁾) destillieren zwischen 200 und 280°/15–20 Torr 33 g eines gelb-braunen Öls über. Es wird mit Schwefel dehydriert²⁾. Das 1-Methoxy-4-phenyl-naphthalin geht zwischen 200 und 300°/15–20 Torr als sehr langsam erstarrendes Öl über; Schmp. einer mit Eisessig gewaschenen Probe 83° *). 25 g davon werden, in 375 ccm Eisessig heiß gelöst, portionsweise mit 87.5 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und dann 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Beim Eingießen in das dreifache Volumen Wasser scheidet sich das dunkle Produkt aus. Das zusammengeballte Harz wird in Toluol aufgenommen und durch Vakuumdestillation¹⁷⁾ (15–20 Torr) gereinigt. Ausb. 16 g bräunliches, schnell erstarrendes 4-Phenyl-naphthol-(1). Aus Methylenchlorid/Hexan Schmp. 139–140°. Misch-Schmp. mit authent. Präparat^{17,2)} 139°.

4-Methoxy-dinaphthyl-(1.1') (IV): Eine aus 72 g 4-Brom-1-methoxy-naphthalin bereite Grignard-Lösung wird wie oben³⁾ mit II²⁾ umgesetzt. Durch Vakuumdestillation (250 bis 350°/35 Torr) werden nach der üblichen Aufarbeitung 40 g eines bräunlichen, zähen, nicht erstarrenden Harzes gewonnen. 28 g davon liefern nach der Dehydrierung mit Schwefel und anschließender Vakuumdestillation (bis 340°/20 Torr) 23 g Rohprodukt. Ausb. 16.4 g nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig. – Nochmals aus Eisessig, farblose Plättchen vom Schmp. 170–171°.

C₂₁H₁₆O (284.3) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.32 H 5.73

¹⁶⁾ W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 7. Aufl., Akad. Verl.-Ges. Geest und Portig K. G. Leipzig, Bd. I, S. 96.

¹⁷⁾ W. BORSCHKE, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 [1936].

*) Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4- α -Naphthyl-naphthochinon-(1.2) (I): 10 g *4-Methoxy-dinaphthyl-(1.1')* werden, in 300 ccm siedendem Eisessig gelöst, mit 35 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure entmethyliert, wie oben beschrieben. Der beim Eingießen in das vierfache Volumen Wasser ausfallende Niederschlag wird mit 1 l 5-proz. Natronlauge ausgekocht. Beim Ansäuern des Filtrates fallen 5.5–6 g des rohen *4-Hydroxy-dinaphthyls-(1.1')* (V) aus. Es läßt sich nur schlecht aus Benzol umkristallisieren (kleine Plättchen, Schmp. 180–182° der nicht völlig reinen Verbindung).

2.1 g rohes V werden, in 600 ccm Aceton gelöst, schnell unter starkem Rühren in eine Lösung von 6 g Kaliumnitrosodisulfonat^{5,13)} eingegossen. Beim Stehenlassen in einer offenen Schale scheiden sich in ein bis zwei Tagen 1.9–2 g I aus in großen orangeroten langen Plättchen. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Aceton Schmp. 192°, Misch-Schmp. mit authent. Präparat²⁾ 192°. Phenazin: Schmp. 193–194°. Misch-Schmp. mit authent. Präparat²⁾ 194°.

4-m-Tolyl-naphthol-(1) und 4-p-Tolyl-naphthol-(1): Die beiden Naphthole wurden analog dem 4-Phenyl-naphthol-(1) unter Verwendung von *m*- bzw. *p*-Methyl-cyclohexanon in ähnlichen Ausbeuten erhalten. Die beiden 1-Methoxy-4-[methyl-cyclohexenyl]-naphthaline und die beiden 1-Methoxy-4-tolyl-naphthaline waren nur als Harze erhältlich.

4-m-Tolyl-naphthol-(1) kristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan (Aktivkohle) in farblosen Nadeln, Schmp. 105°.

$C_{17}H_{14}O$ (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 Gef. C 87.32 H 6.21

4-p-Tolyl-naphthol-(1) wird nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan in farblosen Nadeln erhalten, Schmp. 142–143°.

$C_{17}H_{14}O$ (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 Gef. C 86.94 H 6.15

Analoge Versuche mit *o*-Methyl-cyclohexanon sind noch nicht abgeschlossen.

4-m-Tolyl-naphthochinon-(1.2) und 4-p-Tolyl-naphthochinon-(1.2): Die Chinone werden durch Oxydation der entsprechenden Naphthole, wie bei I angegeben, in guten Ausbeuten²⁾ erhalten.

4-m-Tolyl-naphthochinon-(1.2) kristallisiert aus wäßr. Aceton in orangefarbenen Nadeln, Schmp. 118°.

$C_{17}H_{12}O_2$ (248.3) Ber. C 82.24 H 4.87 Gef. C 82.70 H 4.90

4-p-Tolyl-naphthochinon-(1.2) kristallisiert aus wäßr. Aceton in langen, orangefarbenen Nadeln, Schmp. 120°.

$C_{17}H_{12}O_2$ (248.3) Ber. C 82.24 H 4.87 Gef. C 82.12 H 5.00

Beide Chinone bilden in Eisessig gelbe, in Nadeln kristallisierende Phenazine²⁾.

2-Methoxy-6-cyclohexenyl-naphthalin: 52 g *6-Brom-2-methoxy-naphthalin* (aus einer Lösung von 6-Brom-naphthol-(2)¹⁸⁾ in 2*n* NaOH mit Dimethylsulfat, Vakuumdestillation bei 15 Torr und Umkristallisieren aus Alkohol, Schmp. 108°) werden unter Verwendung von 35 g Äthylbromid grignardiert⁶⁾. Die Lösung wird mit 53 g *Cyclohexanon* umgesetzt³⁾. Nach dem üblichen Aufarbeiten wird durch 1 stdg. Erhitzen mit 10 g $KHSO_4$ auf 160° dehydriert. Von $KHSO_4$ wird dekantiert und bei 200–300°/35 Torr destilliert. Es werden 23 g eines hellgelben Öls erhalten, das schnell erstarrt. Aus Benzol/Ligroin schmale Plättchen, Schmp. 127°.

$C_{17}H_{18}O$ (238.3) Ber. C 85.67 H 7.61 Gef. C 84.88 H 7.42

6-Phenyl-naphthol-(2): 17.2 g *Methoxy-cyclohexenyl-naphthalin* liefern nach der Dehydrierung mit Schwefel²⁾ und Destillation bei 180–280°/15–20 Torr 13.5 g eines gelb-

¹⁸⁾ W. E. BACHMANN und S. KUSHNER, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 132.

bräunlichen Öls, das sofort erstarrt (aus Eisessig Plättchen, Schmp. 148°¹⁹⁾). Es wird entmethyliert, wie oben beschrieben. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser wird der graue, schwer filtrierbare Niederschlag ausgeäthert. Bei 15 Torr gehen zwischen 230 und 305° 7.8 g Rohnaphtol über, das nach der von D. H. HEY und S. E. LAWTON¹⁹⁾ angegebenen Reinigung bei 174–175° schmilzt.

6-Phenyl-naphthochinon-(1.2): Das Chinon wird analog I in guter Ausbeute aus dem *6-Phenyl-naphthol-(2)* erhalten. Aus wäbr. Aceton orangefarbene Plättchen, Schmp. 145°.

$C_{16}H_{10}O_2$ (234.2) Ber. C 82.00 H 4.30 Gef. C 81.23 H 4.50

6'-Methoxy-dinaphthyl-(1.2'): Es wird aus II analog dem 2-Methoxy-6-phenyl-naphthalin gewonnen. 56 g *6-Brom-2-methoxy-naphthalin* liefern nach der Vakuumdestillation (250 bis 340°/30 Torr) 27 g des Dihydro-methoxy-dinaphthyls als bräunliches fluoreszierendes Öl (aus Benzin, Sdp. 100–110°, nach zweimaligem Umkristallisieren farblose Prismen, Schmp. 135°, 129°–130° Sintern). Es gibt nach dem Dehydrieren mit Schwefel²⁾ und Vakuumdestillation (bis 340°/15–20 Torr) 22.5 g rohes *6'-Methoxy-dinaphthyl-(1.2')*. Zur weiteren Verarbeitung wird einmal aus Eisessig umkristallisiert. — Nochmals aus Eisessig (Aktivkohle) farblose Prismen, Schmp. 139°.

$C_{21}H_{16}O$ (284.3) Ber. C 88.70 H 5.67 Gef. C 88.72 H 6.00

6- α -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2): 10.6 g *Methoxy-dinaphthyl* werden entmethyliert, wie beschrieben. Ausb. 8.8 g. Das Produkt wird, in Methylenchlorid gelöst, mit Tierkohle aufgekocht. Nach dem Verdunsten des Methylenchlorids werden 7 g gelbbraune Nadeln erhalten (Schmp. 132–133° des noch nicht völlig reinen Produktes). Es wird wie oben zu *6- α -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2)* oxydiert. Aus dem wäbr. acetonischen Reaktionsgemisch kristallisiert das Chinon in Nadeln. Aus Benzol und wenig Aceton orangefarbene Plättchen, Schmp. 170–171°.

$C_{20}H_{12}O_2$ (284.3) Ber. C 84.49 H 4.25 Gef. C 83.61 H 4.28

6-Methoxy-tetralon-(1): Die Lösung der Kalischmelze²⁰⁾ von natriumchloridhaltigem Na-Salz der Tetralin-sulfonsäure-(6)²¹⁾ wird unter Eiskühlung mit 50-proz. Schwefelsäure schwach angesäuert. Das ausgefallene Kaliumsulfat wird abgesaugt (dunkel, harzig) und mehrfach mit viel Benzol ausgezogen. Das wäbr. Filtrat wird mit Benzol ausgeschüttelt. Nach Destillation bei 15 Torr wird Tetralol-(6) als nicht völlig erstarrendes Produkt erhalten. Eine auf Ton abgedrückte Probe schmilzt bei 96° (G. SCHROETER²¹⁾ gibt einen Schmp. von 61.5–62.5° für reines β -Tetralol an). Das Produkt zeigt alle Eigenschaften eines Phenols; Benzoylderivat²¹⁾, Schmp. 94° (Lit.²¹⁾: Schmp. 96°). — Nach Oxydation²⁰⁾ des 6-Methoxy-tetralins²⁰⁾ (134 g) wird die Essigsäure i. Vak. weitgehend abdestilliert, mit 500 ccm 7-proz. Schwefelsäure verdünnt und mehrfach mit insgesamt 3 l Benzol ausgeschüttelt. Zur besseren Trennung der Schichten wird etwas auf dem Wasserbad erwärmt. Das *6-Methoxy-tetralon-(1)* geht bei 160–215°/30–40 Torr als vollständig erstarrendes, schwach gefärbtes Öl über. Aus Benzol/Ligroin, Schmp. 78–79°.

5-Phenyl-naphthol-(2): Das aus *6-Methoxy-tetralon-(1)* als bräunlich-gelbes Öl (Sdp._{15–20} 200–260°) erhaltene *2-Methoxy-5-phenyl-naphthalin*⁴⁾ (9.7 g) wird entmethyliert, wie oben beschrieben. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser fällt nach längerem Stehenlassen das Naphthol als dunkles, kristallines Produkt (7.2 g) aus. Durch Destillation bei 210–260°/15–20 Torr wird es zunächst als dunkles Öl erhalten, das nach dem Lösen in 50 ccm heißem Eisessig, Behandeln mit Aktivkohle und Fällen mit Wasser in ein festes,

¹⁹⁾ J. chem. Soc. [London] 1940, 374.

²⁰⁾ V. C. E. BURNOP, G. H. ELLIOTT und R. P. LINSTAD, J. chem. Soc. [London] 1940, 727.

²¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 426, 83 [1922].

gelbliches Produkt (4.7 g) umgewandelt wird. Aus Methylenchlorid/Hexan (2:1) (Aktivkohle) gewinnt man 2.7 g eines fast reinen Naphthols. Nochmals aus Methylenchlorid/Hexan rhombische Plättchen, Schmp. 104°.

$C_{16}H_{12}O$ (220.3) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 86.93 H 5.60

5-Phenyl-naphthochinon-(1.2): Aus dem Naphthol wird das Chinon analog I in guter Ausbeute erhalten. Aus Aceton lange orangefarbene Nadeln, Schmp. 170°.

$C_{16}H_{10}O_2$ (234.2) Ber. C 82.00 H 4.30 Gef. C 81.74 H 4.60

In Eisessig bildet das Chinon ein gelbes Phenazin, aus Alkohol/Eisessig lange, schmale Plättchen, Schmp. 177–178°.

6-Hydroxy-dinaphthyl-(1.1'): Eine aus 82 g *α-Brom-naphthalin* bereitete Grignard-Lösung²²⁾ wird mit einer Lösung von 35 g *6-Methoxy-tetralon-(1)* umgesetzt (8 Stdn. am Rückflußkühler kochen, nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzen). Nach dem üblichen Aufarbeiten destillieren zwischen 275 und 350°/15 Torr 16 g eines gelb-braunen Öls über, das zu einem Harz erstarrt. Es wird mit Schwefel dehydriert²³⁾ und anschließend i. Vak. destilliert (270–290°/15 Torr). Ausb. 11 g harziges *6-Methoxy-dinaphthyl-(1.1')*. Es wird entmethyliert, wie oben beschrieben. Das in Wasser ausfallende Harz nimmt man in Toluol auf und reinigt durch Vakuumdestillation (260–300°/15 Torr). Ausb. 6.5 g eines dunklen Harzes. Durch Umkristallisieren aus Äthylenbromid werden 3 g eines in gelblichen Nadeln kristallisierenden Produktes erhalten. Aus Methylenchlorid/Hexan (Aktivkohle) farblose Nadeln, Schmp. 149.5°.

$C_{20}H_{14}O$ (270.3) Ber. C 88.86 H 5.22 Gef. C 88.23 H 5.31

Es läßt sich wie üblich zu dem gesuchten *5-[α-Naphthyl]-naphthochinon-(1.2)* oxydieren, das jedoch nicht rein erhalten werden konnte.

7-Methoxy-tetralon-(2) (VI)²²⁾: In eine Lösung von 28 g *2,7-Dimethoxy-naphthalin* (aus *2,7-Dihydroxy-naphthalin* in 2*n* NaOH mit Dimethylsulfat, Destillation bei 185–195°/15 Torr und Umkristallisieren aus Alkohol, Schmp. 133–134°) in 400 ccm absol. Alkohol trägt man unter Erwärmen im Ölbad von ca. 115° innerhalb von 4 Stdn. unter Durchleiten von N₂ 29.5 g Natrium in kleinen Stücken ein. Im N₂-Strom destilliert man den größten Teil des Alkohols ab und hydrolysiert mit Salzsäure²³⁾. Das braune Öl wird mit Äther ausgeschüttelt und i. Vak. destilliert (160–185°/15 Torr). Es erfolgte keine Reinigung über die Hydrogensulfit-Verbindung²³⁾. Ausb. 17 g eines in Eis-Kochsalzmischung fast völlig erstarrenden hellgelben Öls²²⁾.

7-Phenyl-naphthol-(2) (VII): In eine aus 40 g *Brombenzol* bereitete Grignard-Lösung läßt man unter Rühren eine benzolische Lösung von 33 g *7-Methoxy-tetralon-(2)* (VI) einlaufen und kocht 3 Stdn. am Rückflußkühler. Nach dem Zersetzen destillieren bei 15 bis 20 Torr zwischen 150 und 210° 20.4 g eines hellgelben Öls (a) und zwischen 210 und 250° 9.3 g eines hellgelben, zähen Produktes (b) über. Beide Fraktionen werden getrennt mit Schwefel dehydriert und anschließend bei 15–20 Torr destilliert. Aus b werden (190–250°) 7.5 g eines allmählich erstarrenden Öls gewonnen (b'). Das Dehydrierungsprodukt von a wird in zwei Fraktionen aufgetrennt: a' = 13 g (130–200°), a'' = 5.8 g (200–225°). a'' erstarrt völlig. a' scheidet nach eintägigem Stehenlassen 2–3 g Kristalle aus, die durch Abpressen auf Ton isoliert werden. Sie werden mit b' und a'' vereinigt. Ausb. 15–16 g rohes *2-Methoxy-7-phenyl-naphthalin* (IX). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol/Benzin

²²⁾ M. D. SOFFER, J. CH. CAVAGNOL und H. E. GELLERSON, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3857 [1949]; G. B. DIAMOND und M. D. SOFFER, ebenda **74**, 4126 [1952].

²³⁾ J. W. CORNFORTH, R. H. CORNFORTH und SIR R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] **1942**, 689.

(Sdp. 70–80°) Schmp. 70–75° (noch nicht rein¹⁹). — Es wird wie beschrieben entmethyliert. Nach dem Eingießen in Wasser wird das violette Produkt in Toluol gelöst. Ein schwarzes Pech bleibt als Rückstand. Aus dem Toluolextrakt lassen sich durch Vakuumdestillation 4 g eines schnell erstarrenden bräunlichen Öls gewinnen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol werden 2.35 g fast reines VII gewonnen. Aus Benzol/Benzin (Sdp. 70–80°) farblose Prismen, Schmp. 159°¹⁹.

7-Phenyl-naphthochinon-(1.2): Aus dem Naphthol wird das Chinon analog I in guter Ausbeute gewonnen. Aus wäbr. Dioxan rote Nadeln, die sich bei 161–163° unter Dunkelfärbung zersetzen.

$C_{16}H_{10}O_2$ (234.2) Ber. C 82.00 H 4.30 Gef. C 82.30 H 4.51

Versuch zur Darstellung von 8-Phenyl-naphthochinon-(1.2): 2-Methoxy-8-phenyl-naphthalin⁸) lieferte nach dem Entmethylieren ein harziges, alkalilösliches 8-Phenyl-naphthol-(2), das bei einem Oxydationsversuch analog I nach der gewohnten Zeit keinen Farbumschlag der violetten Nitrosodisulfonatlösung zeigte. Im Laufe mehrerer Stunden verblaßte die violette Farbe. Ein Chinon konnte nicht nachgewiesen werden.

Bis-[p-methoxy-phenyl]-acetaldehyd (XI)²⁴): Ein Gemisch von 57 g p-Brom-anisol, 73 ccm trockenem Tetrahydrofuran und 22 g Magnesiumspänen wird durch Zugabe einiger Tropfen Äthylbromid zur Reaktion gebracht. Nach dem Anspringen läßt man ein Gemisch von 114 g p-Brom-anisol und 200 ccm Äther langsam zulaufen und setzt die Grignard-Lösung allmählich mit 39 g Äthoxyessigsäure-äthylester, der mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt ist, um²⁴). Der nach dem üblichen Zersetzen erhaltene ölige Ätherrückstand wird mit 300 g 85-proz. Ameisensäure 6 Stdn. mäßig am Rückflußkühler gekocht. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Kühlschrank scheidet sich der Aldehyd in weißen Kristallen aus. Ausb. 57 g, Schmp. 101°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 104°.

γ,γ-Bis-[p-methoxy-phenyl]-vinylessigsäure (XII): 24 g XI, 28 g Malonsäure und 40 g Pyridin werden auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach setzt man nochmals 28 g Malonsäure und 40 g Pyridin hinzu und erhitzt noch weitere 3 Stdn. Nach der Aufarbeitung^{17,13}) erhält man 17.4 g harzige, nur selten erstarrende Säure. Sie wird in Äther aufgenommen und mit $CaCl_2$ getrocknet. Den Abdampfrückstand reinigt man über den Methylester¹⁷) (Sdp._{15–20} 200–270°; Hauptmenge bei 260–265°/15 Torr). Ausb. 13.2 g eines gelblichen Esters, der beim Reiben schnell völlig erstarrt. Aus Essigester/Benzin (Sdp. 70–80°) rhombische Plättchen, Schmp. 71°¹⁷). — Aus dem Ester läßt sich durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, Verdünnen mit Wasser und Ansäuern die Säure als im Eisschrank über Nacht kristallin erstarrendes Harz gewinnen. Ausb. fast quantitativ, Schmp. 80–85°. Aus Essigester/Benzin (Sdp. 70–80°) Schmp. 85°¹⁷). Beim Versuch, den in Äther verbleibenden, nicht umgesetzten Bis-[p-methoxy-phenyl]-acetaldehyd zu isolieren¹⁷), wurden nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol 11 g einer in farblosen Kristallen anfallenden Substanz unbekannter Konstitution vom Schmp. 135–138° erhalten.

7-Methoxy-4-, p-methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (X): Durch Cyclisieren der vorstehenden Säure (3.5 g) mit Acetanhydrid und Natriumacetat nach der von W. S. JOHNSON und A. GOLDMAN²⁵) beschriebenen Methode werden 2.5–3 g dunkles, harziges XIII¹⁷) gewonnen. Das Reaktionsprodukt (2.6 g) wird analog I zu 2 g eines harzigen rotbraunen Chinons oxydiert. Zur Entfernung des Harzes wird mit Aceton ausgekocht. Aus dem Rückstand wird durch Umkristallisieren aus wäbr. Dioxan das Chinon in dunkelroten Nadeln erhalten, Schmp. 197–198°.

$C_{18}H_{14}O_4$ (294.3) Ber. C 73.46 H 4.80 Gef. C 73.33 H 5.03

²⁴) M. TIFFENEAU und A. ORECHOW, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 1832 [1923].

²⁵) J. Amer. chem. Soc. 67, 430 [1945].

7-Methoxy-naphthochinon-(1.2): *7-Methoxy-naphthol-(2)*²⁶⁾ wird analog I zum Chinon oxydiert. Aus Alkohol rote Mikroprismen, Schmp. ca. 165°, 147–150° Dunkelfärbung²⁶⁾.

6-Methoxy-naphthochinon-(1.2): Aus 335 mg *6-Methoxy-naphthol-(2)*²⁷⁾ werden analog der von TEUBER und GÖTZ⁵⁾ angegebenen Vorschrift zur Herstellung von 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) 180 mg Chinon in orangeroten Nadeln gewonnen, Schmp. 121°²⁷⁾. Das Chinon kristallisiert nach einigen Minuten aus und muß nach 1 Stde. abgesaugt werden.

5-Methoxy-4-[o-methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (XVI): *o,o'*-Dimethoxy-benzophenon (erhalten aus *o,o'*-Dihydroxy-benzophenon⁹⁾ durch übliches Methylieren in 2*n* NaOH mit Dimethylsulfat in fast quantitativer Ausb.; aus Methanol Schmp. 102°) wird nach BADDAR⁹⁾ in die rohe Säure XIV (Schmp. ca. 158°) übergeführt. 1 g der Naphtholcarbonsäure wird, wie von BORSCHKE¹⁷⁾ beschrieben, mit 10 ccm Chinolin und 0.5 g Kupferpulver (Merck) decarboxyliert. Nach der Aufarbeitung¹⁷⁾ erhält man als Ätherrückstand ein schwach grünliches, bald erstarrendes Öl. Ausb. 0.95 g. Aus Methylenchlorid rhombische Plättchen, Schmp. 160–161° (noch nicht völlig rein). — 216 mg des Naphthols geben analog I 170 mg Chinon XVI, das sich in der offenen Schale in 2–3 Tagen in rechteckigen roten Plättchen ausscheidet. Es wird einmal aus Alkohol und einmal aus wäßr. Dioxan umkristallisiert; rote Plättchen, Schmp. 163–164°. Das Chinon enthält nach der Analyse 1 Mol. Kristallwasser, das auch durch 12stdg. Erhitzen im Trockenschrank auf 120° nicht zu entfernen ist.

$C_{18}H_{14}O_4 \cdot H_2O$ (312.3) Ber. C 69.22 H 5.16 Gef. C 68.65 H 5.37

Es bildet in Eisessig²⁾ ein Phenazin. Aus Methanol/Dioxan gelbe Nadeln, Schmp. 216°.

4-Methyl-naphthochinon-(1.2): Aus *4-Methyl-naphthol-(1)*^{13,28)} (790 mg) wird das Chinon analog 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2) in orangegelben Nadeln (680 mg) erhalten, Schmp. 107–109° (Zers.). Es färbt sich beim Aufbewahren dunkel.

2-Methyl-naphthochinon-(1.4): Aus 800 mg *2-Methyl-naphthol-(1)*¹³⁾ (Schmp. 61°) werden analog der für Naphthochinon-(1.4) bekannten Vorschrift⁵⁾ 400 mg *2-Methyl-naphthochinon-(1.4)* gewonnen. Aus Methanol gelbe Nadeln, Schmp. 104.5°. — In gleicher Weise liefert *5-Methoxy-naphthol-(1)*²⁹⁾ nur *5-Methoxy-naphthochinon-(1.4)*, Schmp. 181° (Zers.)²⁹⁾.

6-Brom-naphthochinon-(1.2): Aus *6-Brom-naphthol-(2)*¹⁸⁾ (1.12 g) werden analog 4-Methoxy-naphthochinon-(1.2)⁵⁾ nach 1–2stdg. Stehenlassen 950 mg des Chinons in orangegelben Nadeln erhalten. Aus Benzol Schmp. 169–170° (Zers.)³⁰⁾.

Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4;3'.4'): Aus *4,4'-Dihydroxy-dinaphthyl-(1.1')*²⁾ (221 mg) wird analog I mit einer entsprechenden Menge Kaliumnitrosodisulfonat das Dichinon erhalten. Es scheidet sich schnell als brauner Niederschlag (160 mg) aus, der nach dem Umkristallisieren aus Nitrobenzol und Trocknen bei 180° bei 289°²⁾ schmilzt. Das Diphenazin³¹⁾ schmilzt bei 385°³¹⁾.

4-[Curbäthoxymethyl-amino]-naphthochinon-(1.2) (XVII)^{13,11)}: Eine 40° warme, filtrierte Lösung von 1.6 g frisch bereitetem *Naphthochinon-(1.2)* in 150 ccm Alkohol wird mit einer Lösung von 1 g frisch bereitetem *Glykokollester* in 30 ccm Alkohol vermischt. Über Nacht scheiden sich braune Nadeln (0.7 g) aus, die keinen charakteristischen Schmelz- oder Zersetzungspunkt haben¹¹⁾.

26) L. F. FIESER und R. H. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 71, 3615 [1949].

27) H. E. FRENCH und K. SEARS, J. Amer. chem. Soc. 70, 1279 [1948].

28) E. WENKERT und T. E. STEVENS, J. Amer. chem. Soc. 78, 5627 [1956].

29) H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY und W. V. KRANICHFELDT, Helv. chim. Acta 30, 832 [1947].

30) K. FRIES und K. SCHIMMELSMIDT, Liebigs Ann. Chem. 484, 245 [1930].

31) H. CASSEBAUM, Chem. Ber. 90, 1537 [1957].

Naphthochinon-(1,2)-carbonsäure-(4)^{10, 13)}

3-Nitro-naphthoesäure-(1): Das als Ausgangsmaterial dienende *Nitro-naphthalsäure-anhydrid*³²⁾ wird durch Nitrieren von 85 g *Naphthalsäure-anhydrid* in 500 ccm konz. Schwefelsäure mit 51 g pulverisiertem NaNO₃ gewonnen³²⁾. Ausb. nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 50 g, Schmp. 244°. Aus *Nitro-naphthalsäure-anhydrid* wird nach G. J. LEUCK und Mitarbb.³³⁾ *3-Nitro-naphthoesäure-(1)* bereitet.

3-Amino-naphthoesäure-(1): 5 g *3-Nitro-naphthoesäure-(1)* werden, in 100 ccm Dioxan gelöst, mit Raney-Nickel bei Atmosphärendruck unter gelindem Erwärmen hydriert (*Wasserstoff*-Aufnahme nur 80 % d. Th.). Das Dioxan wird weitgehend abdestilliert und die Säure mit 115 ccm 33-proz. Schwefelsäure als Sulfat gefällt. Das Sulfat wird aus Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure umkristallisiert. Ausb. 50 % d. Th. bräunliche Nadeln des *Sulfats der 3-Amino-naphthoesäure-(1)*.

3-Hydroxy-naphthoesäure-(1): 8 g des Sulfats werden in 120 ccm Wasser nach Zusatz von 4 g konz. Schwefelsäure heiß gelöst. Dann wird wie üblich bei 0° mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert und anschließend portionsweise in 320 ccm einer 90° warmen 60-proz. Schwefelsäure eingetragen. Bei 100° wird die Reaktion vollendet. Die *3-Hydroxy-naphthoesäure-(1)* scheidet sich als schmutzig grauer Niederschlag (4 g) aus. Sie wird mit 2.2 g NaOH in 40 ccm Wasser in der Wärme gelöst und 10 Min. mit 3.3 g Acetanhydrid unter Schütteln schwach erhitzt. Die ausfallende Acetylverbindung wird, in 20 ccm Eisessig gelöst, mit Aktivkohle aufgeköcht und das Filtrat mit 20 ccm Wasser versetzt. Das auskristallisierende Acetylderivat wird noch je einmal aus wäßr. Essigsäure und einmal aus wäßr. Alkohol ohne Aktivkohle in ähnlicher Weise umkristallisiert. Ausb. 2.4 g, Schmp. 173.5°¹⁰⁾. Das Acetylderivat wird durch halbstündiges Erwärmen mit 20 ccm 1*n* NaOH verseift. Beim Ansäuern fällt die *3-Hydroxy-naphthoesäure-(1)* in schwach grauen Flocken (1.6 g) aus, Schmp. 241–242°¹¹⁾.

3-Hydroxy-4-amino-naphthoesäure-(1): Unter Verwendung von möglichst wenig Wasser wird die Hydroxysäure (1.075 g) mit einer aus 1.86 g wasserfreier *Sulfanilsäure* in üblicher Weise bereiteten Diazoniumsalz-Lösung gekuppelt. Der Azofarbstoff wird in möglichst wenig 2*n* NaOH bei 50° gelöst und so lange mit Na₂S₂O₄ versetzt, bis sich die Lösung gelb färbt. Die beim Ansäuern in guter Ausbeute weiß kristallin ausfallende *3-Hydroxy-4-amino-naphthoesäure-(1)* ist zur Oxydation noch ungeeignet. — 300 mg der Säure werden deshalb in 40 ccm mäßig konzentrierter Hydrogensulfatlösung unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Ansäuern mit Essigsäure kristallisiert die reine Säure (225 mg) nach einiger Zeit in farblosen Nadeln aus.

Naphthochinon-(1,2)-carbonsäure-(4): Die vorstehend erhaltene Säure wird mit 1.4 ccm halbkonzentrierter Salpetersäure zum Chinon (200 mg) oxydiert¹⁰⁾. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig orangefarbene Nadeln, Schmp. 163–164°.

Die Oxydation von 4-Hydroxy-naphthoesäure-(1), 3-Hydroxy-naphthoesäure-(2) und 4-Chlor-naphthol-(1) mit Kaliumnitrosodisulfonat führte nicht zu kristallisierten Produkten.

Zur Darstellung der Isatine: Die von SADLER³⁴⁾ angegebene einfache Methode zur Trennung von 4- und 6-substituierten Isatinen liefert ausgezeichnete Ergebnisse. Andere Methoden sind unzuverlässig¹³⁾. — Die SANDMEYERSche Synthese³⁵⁾ ergibt ein viel reineres 5-Chlor- und 5-Brom-isatin als die Halogenierung der Isatine. Nach dem Umkristallisieren aus Eis-

³²⁾ C. GRAEBE und N. BRIONES, Liebigs Ann. Chem. **327**, 80 [1903].

³³⁾ G. J. LEUCK und R. P. PERKINS mit F. C. WHITMORE, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1831 [1929].

³⁴⁾ P. W. SADLER, J. org. Chemistry **21**, 169 [1956].

³⁵⁾ C. S. MARVELL und G. S. HERS, Org. Syntheses, Coll. Voll. **1**, 321.

essig oder Alkohol (Aktivkohle) werden sehr reine Präparate erhalten. Bei der Darstellung der Chlor- oder Brom-isonitroso-acetanilide empfiehlt es sich, nur wenig oder gar kein Natriumsulfat zu verwenden.

Die Amine wurden aus entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt: a) Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure nach L. SEEKLES³⁶⁾ (*m*-Chlor-anilin 75 %, *o*-Chlor-anilin 72 %) oder nach der gebräuchlichen Vorschrift³⁷⁾ (*m*-Fluor-anilin 77 %, *p*-Fluor-anilin 65 %); b) durch Reduktion mit SnCl₂ (*m*-Brom-anilin, zur Bereitung des Isonitroso-acetanilids wird das anfallende Hydrochlorid verwendet); c) durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel in Methanol oder Dioxan bei Atmosphärendruck (*m*-Anisidin in guter Ausbeute nach Reinigung durch Destillation). Die Darstellung der Nitrofluorbenzole (*m*-Nitro-fluorbenzol 40 %, *p*-Nitro-fluorbenzol 39 % auf Nitrilanilin berechnet) erfolgte nach G. BALZ und G. SCHIEMANN³⁸⁾.

6.7-Benzo-isatin: Aus 20 g *α*-Naphthylamin werden analog dem 7-Brom-5.6-benzo-isatin³⁹⁾ 18 g Rohprodukt erhalten, das nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol, wäbr. Dioxan und Alkohol (Aktivkohle) relativ wenig sehr reines 6.7-Benzo-isatin liefert. Schmp. 254–256°.

5-Phenyl-6.7-benzo-isatin (XVIII): 4 g 4-Phenyl-naphthylamin-(1')²⁾ werden mit 6 g Mesoxalsäure-diäthylester-hydrat^{40,13)} und 50 ccm Eisessig 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Gemisch wird in 2 l 5-proz. Natronlauge eingegossen. Durch die Lösung bläst man bei 80–90° Luft, säuert dann an und saugt nach 1/4 stdg. Rühren der warmen Flüssigkeit das rotbraune Rohisatin (2.8 g) ab. — 2 g Rohprodukt werden in 40 ccm Dioxan warm gelöst. Nach kurzem Abkühlen läßt man eine Lösung von 2 g KHSO₃ in 10 ccm Wasser einlaufen. Die helle Hydrogensulfatverbindung wird nach 10 Min. abgesaugt und mit etwas Dioxan und Wasser gewaschen. Nach dem Zersetzen mit heißer verd. Salzsäure wird das Isatin aus wäbr. Dioxan umkristallisiert. Ausb. 0.6 g lange rote Plättchen, Schmp. 237–238° (200° Sintern).

C₁₈H₁₁O₂N (273.3) Ber. N 5.13 Gef. N 5.01

5-[*α*-Naphthyl]-6.7-benzo-isatin (XIX): Aus 4-Amino-dinaphthyl-(1.1')²⁾ wird wie oben in ähnlicher Ausbeute das Isatin gewonnen. Aus wäbr. Dioxan rote Nadeln, Schmp. 277 bis 278° (265° Sintern).

C₂₂H₁₃O₂N (323.3) Ber. N 4.33 Gef. N 4.39

4.4'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (Naphthidin)^{13,41)}: Das aus 28 g *α*-Naphthylamin erhaltene rohe, feuchte 1.1'-Azonaphthalin⁴²⁾, in 1 l Eisessig gelöst und filtriert, wird bei 25° mit einer Lösung von 60 g SnCl₂·2H₂O in 240 g halbkonzentrierter Salzsäure unter Schütteln versetzt. Nach Zugabe von 150 ccm konz. Salzsäure und 3 stdg. Stehenlassen wird das ausgeschiedene Hydrochlorid isoliert, mit 1.75 l ca. 1-proz. Salzsäure ausgekocht und mit Schwefelsäure das weiße Sulfat gefällt. Nochmaliges Auskochen mit 500 ccm 1-proz. Salzsäure liefert eine weitere Menge. Durch 1/4 stdg. Kochen mit 5-proz. Natronlauge wird das Sulfat in schwach gefärbtes Naphthidin (7–8 g) übergeführt. Schmp. 198°.

³⁶⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 42, 76 [1923].

³⁷⁾ GATTERMANN-WIELAND, Praxis des organ. Chemikers, 35. Aufl., W. de Gruyter & Co., Berlin 1953.

³⁸⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1186 [1927].

³⁹⁾ W. DETHLOFF und K. SCHREIBER, Chem. Ber. 83, 157 [1950].

⁴⁰⁾ R. WILLSTÄTTER und V. HOTTENROTH, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 1775 [1904].

⁴¹⁾ R. NIETZKI und O. GOLL, Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 3254 [1885].

⁴²⁾ M. LANGE, Dtsch. Reichs-Pat. 78 225; P. FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarben-Fabrikat. 4, 1016 [1894–1897].

Bis-[3-hydroxy-3-carbäthoxy-6.7-benzo-oxindolyl]-(5.5') (XX): 15 g Naphthidin (Schmp. 198°), 21 g Mesoxalsäure-diäthylester-hydrat und 150 ccm Eisessig werden 2 Std. am Rückflußkühler gekocht. Der nach zweitägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur ausgeschiedene dunkle Ester (16 g) wird in 50 ccm Dioxan gelöst. Nach Zugabe von 50–100 ccm Äthylenbromid scheiden sich in einer offenen Schale 9.5 g rosafarbene, rhombische Plättchen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren bei 228–230° (Kofler-Schmelzpunktsapparat) schmelzen.

$C_{30}H_{24}O_8N_2$ (540.5) Ber. N 5.18 Gef. N 5.13

Das daraus in üblicher Weise bereitete 6.7;6'.7'-Dibenzo-diäsatyl-(5.5') konnte trotz vieler Versuche¹³⁾ nicht rein und kristallin erhalten werden. Auch das aus 3.3'-Diamino-dinaphthyl-(1.1')³¹⁾ dargestellte rohe 4.5;4'.5'-Dibenzo-diäsatyl-(6.6') ließ sich nicht reinigen. 3.3'-Diamino-4.4'-dimethoxy-dinaphthyl-(1.1')³¹⁾ bildet nach dem MARTINET-Verfahren kein Isatin.

4-Nitro-2-methoxy-naphthol-(1): Das Naphthol wird durch 2stdg. Kochen von 4-Nitro-2-methoxy-acetnaphthalid-(1)⁴³⁾ mit 10-proz. wäbrig-methanol. Kalilauge in guter Ausbeute erhalten (vgl. l. c.²⁾). Aus Alkohol gelbe Nadeln, Schmp. 123–124° (Zers.).

$C_{11}H_9O_4N$ (219.2) Ber. C 60.27 H 4.14 N 6.39 Gef. C 60.06 H 4.22 N 6.31

KARL FRIEDRICH LANG, HERBERT BUFFLEB und JOSEF KALOWY

DIE PYROLYSE DES NAPHTHALINS

Aus dem Zentrallaboratorium der Rütgerswerke-A.G., Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 14. September 1957)

Die Pyrolyse des Naphthalins wurde eingehender studiert, um Einblick in den Mechanismus der Bildung einiger polycyclischer Kohlenwasserstoffe im Steinkohlenteer zu erhalten. Neben den drei Binaphthylen wurden Perylen, 10.11-Benzofluoranthen, 11.12-Benzofluoranthen, ein dreifach kondensiertes Naphthalin, das Ternaphthyl, Terrylen und ein dem Terrylen isomerer Kohlenwasserstoff festgestellt.

Die Pyrolyse des Naphthalins wurde bereits vor 80 Jahren studiert¹⁾. Dabei wurden β,β' -Binaphthyl als Hauptprodukt, daneben α,α' -Binaphthyl und α,β' -Binaphthyl festgestellt. Da Naphthalin einer der Hauptbestandteile des Steinkohlenteers ist, ist es wahrscheinlich, daß es durch Sekundär-Pyrolyse Anlaß zur Bildung polycyclischer Kohlenwasserstoffe geben könnte, die sich nur durch Kondensation mehrerer Naphthalinkomplexe zusammensetzten. Eine Wiederholung der Pyrolyse des Naphthalins bei Temperaturen von 700–800° bestätigte diese Vermutung.

Die Pyrolysate von mehreren Kilogramm Naphthalin ließen sich durch fraktionierte Destillation leicht in drei Fraktionen aufteilen. Die Destillation bei Normal-

⁴³⁾ W. BRADLEY und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1934, 1484.

¹⁾ W. SMITH, J. chem. Soc. [London] 32, 551, 553, 562 [1877]; P. FERKO, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 662 [1887]; H. MEYER und A. HOFMANN, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. 11b 125, 449, 474 [1916].