

ROLF HUISGEN und WOLF DIETER ZÄHLER¹⁾

Weitere intramolekulare Arylierungen in der Naphthalinreihe und ihr Mechanismus²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. September 1962)

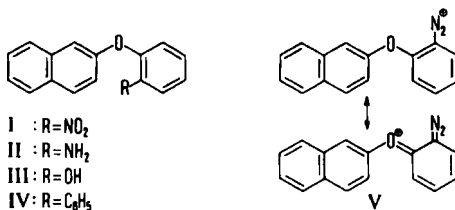
Naphthalin-(2)-Derivate, die über Äthersauerstoff, *N*-Methyl-Funktion oder Methylengruppe mit der *o*-Stellung eines Benzoldiazonium-Ions verknüpft sind, gliedern bei der intramolekularen Arylierung den Ring angular und linear an im Verhältnis 2.5, 1.3 bzw. 1.0. Der Mechanismus und die Besonderheiten dieser außergewöhnlich unselektiven elektrophilen aromatischen Substitution werden diskutiert.

Bei der Cyclisierung des diazotierten 2-[*o*-Amino-benzoyl]-naphthalins in saurem Medium werden die Reaktionswege zum angularen und linearen Benzofluorenon im erstaunlich geringen Verhältnis 2.4:1 beschritten³⁾. Dabei blieb offen, ob dieser Mangel an Selektivität der intramolekularen Arylierung allgemein eigen ist oder ob hier eine zufällige Kompensation von Substituenteneffekten vorliegt. Wäre das letztere der Fall, dann sollten *elektronenliefernde* Brücken R in Formel XXXIV (S. 754) die als elektrophile Substitution aufgefaßte innermolekulare Arylierung im Sinne stark bevorzugter oder ausschließlicher 1-Substitution des Naphthalinkerns (angulare Anellierung) lenken.

A. 2-[*o*-DIAZO-PHENOXY]-NAPHTHALIN

o-Dinitrobenzol erwies sich einer nucleophilen Substitution durch Natrium- β -naphtholat in siedendem Äthanol zugänglich; mit *o*-Nitro-chlorbenzol wurden nur Harze erhalten. Das 2-[*o*-Nitrophenoxy]-naphthalin (I) ließ sich leicht katalytisch zum Amin II hydrieren.

Das Diazoniumsalz V ist ungewöhnlich stabil, wofür möglicherweise die zusätzliche Beteiligung der Chinondiazid-Grenzformel verantwortlich ist. Schon C. GRAEBE und F. ULLMANN⁴⁾ vermerkten die Thermostabilität des diazotierten *o*-Amino-diphenyläthers, aus dem sie erstmals Dibenzofuran bereiteten.



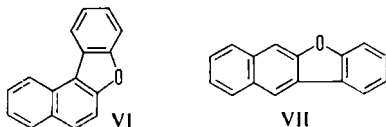
1) Aus der Dissertat. W. D. ZÄHLER, Univ. München 1955.

2) Orientierungsphänomene bei der Substitution aromatischer Bicyclen, V

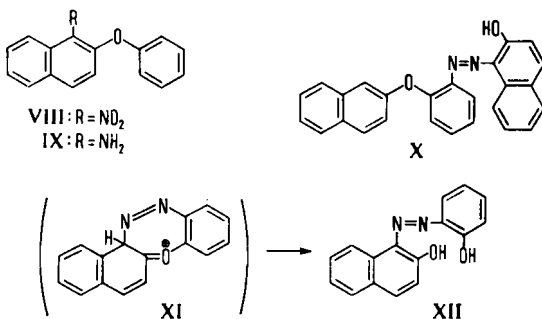
3) R. HUISGEN und W. D. ZÄHLER, Chem. Ber. 96, 736 [1963].

4) Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 1876 [1896].

Erst nach 25stdg. Kochen in $3n$ H_2SO_4 war der Zerfall von V beendet. Die Aufarbeitung des abgeschiedenen Teers ergab 18–20% der reinen Benzo-naphtho-furane VI und VII (Tab. 1). Die Schwerlöslichkeit des linearen Isomeren VII („Brasan“) in Methanol sowie die Kristallisation des angularen VI als Pikrat ermöglichten eine Trennung. Das Isomerenverhältnis betrug 2.5 : 1 zugunsten von VI (Vers. 1 der Tab. 1).



Während das Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan (VII) mit den Literaturdaten übereinstimmte, wich das angulare Isomere VI nicht unerheblich ab. Das farblose Benzo[b]naphtho[1,2-d]furan (VI) schmilzt nämlich bei 41° (Lit.-Schmp. 296°⁵⁾; 162°⁶⁾; 31–32°⁷⁾), was durch eine unabhängige Synthese bestätigt wurde. Das aus 1-Nitro-2-chlor-naphthalin bereitete VIII wurde zum 2-Phenoxy-naphthylamin-(1) (IX) hydriert. Dessen Diazoverbindung, die weniger thermostabil ist als V, lieferte beim Verkochen in saurer Lösung das hier eindeutige VI.



Von den Nebenprodukten der Cyclisierung des Diazonium-Ions V war nur der geringere Teil niedermolekular; es entstanden mehr als 70% „Diazoharze“. Aus dem Neutralanteil wurden 0.3% [2-(β -Naphthoxy)-benzol]-(1 azo 1)-naphthol-(2) (X) isoliert, identisch mit dem Azofarbstoff aus V und alkalischem β -Naphthol. Ob bei der langen Reaktionszeit eine bescheidene Menge des Diazonium-Ions V einer Hydrolyse in Benzol-o-diazoxyd und β -Naphthol unterlag oder ob X aus einem Azokupplungsprodukt zwischen 2 Molekeln V hervorgeht, sei dahingestellt.

Der in $2n$ NaOH lösliche Anteil ergab neben 3% des zugehörigen Phenols III ca. 0.2% Phenol-(2 azo 1)-naphthol-(2) (XII), identisch mit einem authent. Präparat. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß es zu einer „Eigenkupplung“ gegen die Phenoläthergruppe kommt; wir vermuten, daß der siebengliedrige Azoäther-Ring in XI zu XII hydrolysiert.

Bei der Thermolyse des diazotierten II wurde das Produktgemisch von steigender Schwefelsäurekonzentration der Zerfallslösung nur unwesentlich beeinflusst; insbesondere gilt dies für das Verhältnis der isomeren cyclischen Äther VI und VII. Im Gegensatz zu Kupfersulfat löste Kupfer eine Beschleunigung der Stickstoffabspaltung aus, ohne das Isomerenverhältnis deutlich zu beeinflussen.

⁵⁾ C. GRAEBE und J. v. ARX, Liebigs Ann. Chem. 209, 141 [1881].

⁶⁾ W. KNAPP, J. prakt. Chem. [2] 146, 113 [1936].

⁷⁾ J. N. CHATTERJEA, J. Indian chem. Soc. 33, 339 [1956]; C. A. 51, 2721 [1957].

Tab. 1. Thermolyse des diazotierten 2-[*o*-Amino-phenoxy]-naphthalins.
Vers. 1: 25stdg. Kochen in 3*n* H₂SO₄; Vers. 2: 66stdg. Kochen
der mit Benzol gerührten Lösung in 1.5*n* H₂SO₄; Vers. 3: Photolyse des
V-Chlorids in Tetrahydrofuran bei 16°

	Versuche	1	2	3
Benzo-naphtho-furane, % VI + VII	18	15	—	—
Verhältnis VI/VII	2.5	3.2	—	—
% 2-[β-Naphthoxy]-phenol (III)	2.9	1	—	—
% Azofarbstoff X	0.3	—	—	—
% Azofarbstoff XII	0.2	0.2	—	—
% 2-[β-Naphthoxy]-biphenyl (IV)	—	3	—	—
% 2-Phenoxy-naphthalin	—	—	30	—

Das Überhandnehmen der Harzbildung im alkalischen Medium erlaubte es nicht, das diazotierte II unter den Bedingungen der GOMBERG-Reaktion⁸⁾ umzusetzen. Immerhin untersuchten wir den Zerfall in der mit Benzol gerührten, 1.5*n* schwefelsauren Lösung des Diazoniumsalzes in der Siedehitze (Nr. 2 der Tab. 1). Dabei stieg das Verhältnis VI/VII auf 3.2 an. Daneben traten 3 % des 2-[β-Naphthoxy]-biphenyls (IV) als Produkt der radikalischen Benzol-Arylierung auf. Da der größere Teil der Diazoverbindung unter den skizzierten Bedingungen über das Diazonium-Ion der polaren Cyclisierung unterlag, dürfte das Isomerenverhältnis der radikalischen Cyclisierung größer als 3.2 sein.

D. F. DE TAR und S. V. SAGMANLI⁹⁾ konnten die Bildung des Dibenzofurans aus diazotiertem *o*-Amino-diphenyläther bei der alkalischen Gomberg-Reaktion mit Benzol zugunsten des 2-Phenoxy-biphenyls unterdrücken. Bei der „Verkochung“ der sauren Diazoniumsalzlösung isolierten die amerikanischen Autoren bis zu 45 % Dibenzofuran, ohne die Bildung von *o*-Hydroxy-diphenyläther zu beschreiben.

Bei der zum Vergleich studierten Photolyse des diazotierten *o*-Amino-diphenyläthers in verd. Schwefelsäure beobachteten wir eine starke Lenkung im Sinne der Phenolbildung; neben 44 % *o*-Hydroxy-diphenyläther isolierten wir nur ca. 1 % Dibenzofuran. Die Photolyse in methanolischer Salzsäure lieferte *o*-Methoxy-diphenyläther, daneben etwas Diphenyläther als Reduktionsprodukt, aber praktisch kein Dibenzofuran.

Auch bei der Photolyse des kristallisierten Diazoniumchlorids V in Tetrahydrofuran trat mit der Bildung von 30 % 2-Phenoxy-naphthalin die Reduktion ganz in den Vordergrund (Vers. 3, Tab. 1).

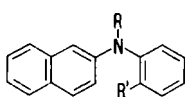
B. 2-[*N*-METHYL-*N*-(β-NAPHTHYL)-AMINO]-BENZOL-DIAZONIUMSALZ

Die Einwirkung von überschüssigem β-Naphthylamin auf *o*-Nitro-chlorbenzol bei 200° in Gegenwart von Natriumacetat ergab 43 % *N*-[β-Naphthyl]-*o*-nitroanilin (XIII) neben Dibenzo[*a,h*]phenazin (XVIII); letzteres ging aus der Dehydrierung des Naphthylamins

⁸⁾ M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 46, 2339 [1924].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 965 [1950]; vgl. D. F. DE TAR und TH. E. WHITELEY, ebenda 79, 2498 [1957].

hervor¹⁰⁾. Bei der Arylierung des *o*-Nitro-anilins mit β -Chlor-naphthalin¹¹⁾ erhielten wir nur 5% XIII. Die Bucherer-Reaktion des *o*-Nitro-anilins mit 2-Hydroxy-3-naphthoesäure scheiterte an der geringen Basizität des Amins.



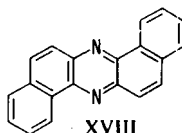
XIII : R=H, R'=NO₂

XIV : R=CH₃, R'=NO₂

XV : R=CH₃, R'=NH₂

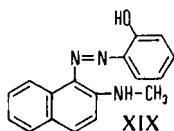
XVI : R=H, R'=NH₂

XVII : R=H, R'=N(CH₃)-CO-CH₃

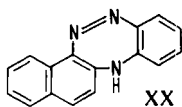


XVIII

An die Methylierung von XIII mit Dimethylsulfat und KOH in Aceton zu XIV schloß sich die glatte katalytische Hydrierung der Nitrogruppe zum *N*-Methyl-*N*-[β -naphthyl]-*o*-phenylen-diamin (XV) an. Die Umsetzung des *o*-Phenylendiamins mit 2-Hydroxy-naphthoesäure-(3) und Hydrogensulfit ergab 85% XVI; leider vollzog sich die Methylierung des *N*-Monoacetyl-Derivats von XVI mit 95-proz. Ausbeute am Carbonamid-Stickstoff zu XVII.

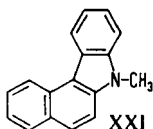


XIX

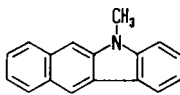


XX

Während die Thermolyse des diazotierten *N*-Methyl-2-amino-diphenylamins 60% *N*-Methyl-carbazol ergab¹²⁾, waren die Ergebnisse mit diazotiertem XV enttäuschend. Schon bei der Diazotierung in 3*n* H₂SO₄ bei 0° schieden sich 12–20% eines Azokörpers (Schmp. 164°) ungeklärter Konstitution ab. Auch beim Erwärmen des in 6*n* H₂SO₄ diazotierten Amins XV (Versuch 4 der Tab. 2) kam es zu weitgehender Azokupplung. Ein zu 18% isolierter Farbstoff C₁₇H₁₅N₃O (Schmp. 128°) erwies sich wider Erwarten nicht mit authentischem XIX identisch. Daneben traten 1–2% der *N*-Methyl-benzocarbazole XXI und XXII auf, die beim Arbeiten in 9*n* Säure ganz zugunsten der Harzbildung ausblieben.



XXI



XXII

Erst die *Bestrahlung* mit Quecksilberlicht war als Weg zu XXI und XXII ergiebiger; die ersten Photolysen in stark saurem Medium führten zu 4–7%. Es erwies sich als zweckmäßig, die UV-Bestrahlung des diazotierten XV in *n* H₂SO₄ vorzunehmen und abubrechen, sobald die Stickstoff-Entbindung träge wird. Lösungen, aus denen nach 60–90 Min. 50–80% des Diazostickstoffs ausgetreten waren, lieferten 19–40% am

¹⁰⁾ Außer der Chlorkalk-Oxydation des β -Naphthylamins ist die KOH-Schmelze geeignet: FARBWERKE HOECHST, Dtsch. Reichs-Pat. 165 226 Friedländer 8, 518 [1908].

¹¹⁾ W. C. J. ROSS, J. chem. Soc. [London] 1948, 219.

¹²⁾ D. H. HEY und R. D. MULLEY, J. chem. Soc. [London] 1952, 2276.

Gemisch der *N*-Methyl-benzocarbazole (Beispiel: Nr. 5 der Tab. 2). Chromatographie an Aluminiumoxyd und Hochvakuumdestillation dienten der Reinigung, die Photometrie der Lösung in konz. Schwefelsäure im Bereich 410–430 m μ der quantitativen Isomerenanalyse. Die beiden Richtungen des Ringschlusses wurden ohne großen Geschwindigkeitsunterschied genutzt; das Verhältnis XXI/XXII betrug nur 1.3–1.5.

N-Methyl-benzo[c]carbazol (XXI) war schon bekannt. Die Methylierung des Benzo[b]carbazols mit Methyljodid und Natriumamid in Toluol führte zum noch nicht beschriebenen *N*-Methyl-Derivat XXII.

Tab. 2. Cyclisierungsversuche mit diazotiertem *N*-Methyl-*N*-[β -naphthyl]-*o*-phenylendiamin (XV).

Versuch 4: Diazotierung in 6*n* H₂SO₄, Thermolyse 30 Min. in 3*n* H₂SO₄ bei 100°; Versuch 5: Diazotierung in 3*n* H₂SO₄, Photolyse 90 Min. in *n* H₂SO₄ bei 16°; Versuch 6: Diazotierung in 9*n* H₂SO₄, 2 Std. Photolyse in 4*n* H₂SO₄ bei 20°

Versuche	4	5	6
<i>N</i> -Methyl-benzocarbazole, % XXI + XXII	1.7	40	3.5
Verhältnis XXI/XXII	—	1.3	1.5
% Azoverbindung C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O (Schmp. 128°)	18	—	—
% Azoverbindung C ₁₆ H ₁₁ N ₃ (XX?)	—	3	5

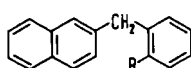
Aus den Mutterlaugen der Photolyseversuche ließ sich ein dritter, ebenfalls ungeklärter Azofarbstoff zu 4–10% isolieren. Die Formel C₁₆H₁₁N₃ wäre mit der entmethylierten cyclischen Azoverbindung XX vereinbar.

Zum Vergleich mit den Cyclisierungsdaten der englischen Autoren¹²⁾ wurde auch diazotiertes *N*-Methyl-2-amino-diphenylamin in *n* H₂SO₄ belichtet; zu 60% trat *N*-Methyl-carbazol auf.

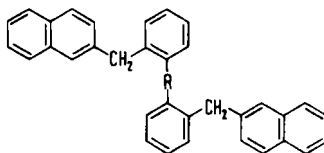
C. 2-[*o*-DIAZO-BENZYL]-NAPHTHALIN

Die intramolekulare Arylierung von Verbindungen, in denen die aromatischen Kerne durch eine *Methylengruppe* getrennt sind, gehört zu den wenigst ergiebigen und wenig untersuchten Typen.

Die WOLFF-KISHNER-Reduktion des 2-[*o*-Amino-benzoyl]-naphthalins³⁾ ergab 77% des Amins XXIII. Die Cyclisierung des diazotierten XXIII vollzog sich unter verschiedenen Bedingungen mit Ausbeuten von 2–7% an den *Benzofluorenen* XXVIII



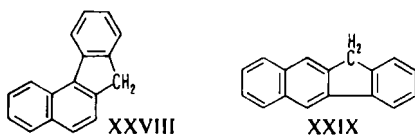
XXIII: R = NH₂
 XXIV: R = OH
 XXV: R = H



XXVI: R = -O-
 XXVII: R = -O-SO₂-O-

und XXIX (Tab. 3). Schnelles Erhitzen auf 100° war vorteilhafter als längeres Aufbewahren bei Raumtemperatur. Nach Chromatographie und Destillation blieb das schwerlösliche 11*H*-Benzo[b]fluoren (XXIX) in Methanol ungelöst; das 7*H*-Benzo[c]-

fluoren (XXVIII) kristallisierte nach Einengen bzw. wurde als Komplex mit 2,4,7-Trinitro-fluoren¹³⁾ gefällt.



Tab. 3. Zerfall der Diazoverbindung aus 2-[*o*-Amino-benzyl]-naphthalin in wäbr. Lösung

Nr.	Reaktionsbedingungen	Benzofluorene		Proz. andere Produkte
		%XXVIII	%XXIX	
7	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 2 Min. bei 100°	3.4	4.0	27 XXIV, 7 XXVII
8	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , 7 Std. bei 22°	1.8	1.7	21 XXIV, 12 XXVII
9	3 <i>n</i> HCl, 5 Min. bei 100°	2.8	3.4	XXIV, 2.2 XXVI
10	3 <i>n</i> HCl, 15 Min. bei 55°	2.3	2.0	XXIV, XXVI
11	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ + Kupferpulver, 3 Std. bei 22°	1.2	1.3	12 XXIV
12	3.5 <i>n</i> H ₂ SO ₄ , UV-Bestrahlung, 90 Min. bei 14°	1.0	1.0	XXIV, 3 XXV

Das Verhältnis der beiden Benzofluorene schwankte um den 1:1-Wert. Dieser Mangel an Auswahlvermögen ist umso gravierender, als sich beispielsweise die intramolekulare Acylierung der γ -[Naphthyl-(2)]-buttersäure ausschließlich angular, also mit elektrophilem Angriff auf die Naphthalin-1-Stellung, vollzieht¹⁴⁾.

Unter den Nebenprodukten war der Anteil des 2-[*o*-Hydroxybenzyl]-naphthalins (XXIV) erheblich, z. B. 27 % im Versuch 7 (Tab. 3). Aus einem im Hochvakuum bei 240–280° übergehenden Anteil isolierten wir beachtliche Mengen an dem XXIV entsprechenden Diarylsulfat XXVII. Unseres Wissens wurden derartige Verbindungen noch nicht bei Diazoreaktionen beobachtet. Da das Rohprodukt entsäuert wurde, ist eine Bildung aus dem Schwefelsäure-monoarylester bei der Destillation unwahrscheinlich. Diente Salzsäure als Medium für den Zerfall des Diazoniumsalzes (Versuch 9), dann ließ sich eine Verbindung C₃₄H₂₆O fassen, die wir als Diaryläther XXVI ansprechen.

Auch die nicht sonderlich wirksame Kupfer-Katalyse beeinflusste das Verhältnis der Benzofluorene nicht (Versuch 11 der Tab. 3). Bei der UV-Bestrahlung schließlich war die geringste Ausbeute an Benzofluoren zu verzeichnen (Versuch 12 der Tab. 3); unter den Nebenprodukten war 2-Benzyl-naphthalin (XXV) als Desaminierungsprodukt nachweisbar.

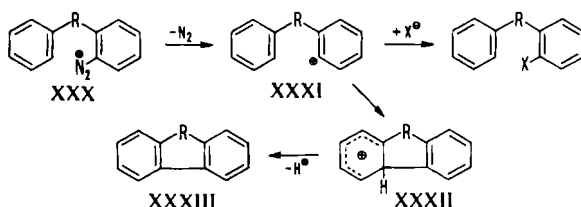
D. DISKUSSION DES MECHANISMUS DER IONISCHEN INTRAMOLEKULAREN ARYLIERUNG

Das einfachste vom *Diazonium-Ion* XXX ausgehende Reaktionsschema liegt in der Ablösung des Stickstoffs und anschließender elektrophiler Substitution durch das intermediäre aromatische Carbonium-Ion XXXI. Als Nebenreaktion tritt häufig die

¹³⁾ M. ORCHIN und R. A. FRIEDEL, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3002 [1949].

¹⁴⁾ Lit. bei W. S. JOHNSON, Org. Reactions **2**, 114 [1944]; vgl. R. HUISGEN und U. RIETZ, Chem. Ber. **90**, 2768 [1957].

intermolekulare Vereinigung des Kations XXXI mit Wasser oder allgemein nucleophilen Agentien X auf.



Bei einer solchen Konkurrenz von inter- und intramolekularer Reaktion sollte der *nucleophilen Aktivität* des die innermolekulare Substitution erleidenden Kerns ein bedeutsamer fördernder Einfluß zukommen; der nucleophile Charakter wird von der Brücke R und anderen vorhandenen Substituenten geprägt. Mit zunehmender Elektronenlieferung seitens R und Substituenten sollte die relative Ausbeute am Ringschlußprodukt XXXIII steigen.

Tab. 4. Abhängigkeit der Ausbeute am intramolekularen Arylierungsprodukt XXXIII von der Natur der Brücke R¹⁵⁾

Brücke R	% Cyclisierungsprodukt in wäßr. Säure	desgl. mit Kupfer
—CH ₂ —CH ₂ —	45	78
—CH=CH—	42	95
—C(CO ₂ H)=CH—	60	86
—N(CH ₃)—CO—	50	50
—O—CO—	6	19
—O—SO ₂ —		52
—N(CH ₃)—SO ₂ —	80	
—CO—	65	71
—CH ₂ —	13	0
—S—	15	30
—O—	14 (45) ¹⁶⁾	24
—N(CH ₃)—	60	67

Die aus Literaturdaten zusammengestellte Tab. 4 verrät bei großen Ausbeuteunterschieden *keine* Beziehung der erwarteten Art. Beispielsweise gibt bei der Schließung fünfgliedriger Ringe die elektronenanziehende Carbonylgruppe eine höhere Ausbeute als die elektronenliefernde Ätherbrücke. Die Steigerung der Ergiebigkeit bei Kupferzusatz ist möglicherweise auf einen Wechsel zum radikalischen Chemismus zurückzuführen³⁾. Auch ein größeres Material über die Abhängigkeit der Ausbeute von Substituenten in jedem der beiden aromatischen Kerne von XXX¹⁵⁾ entspricht nicht der Erwartung für eine elektrophile Substitution.

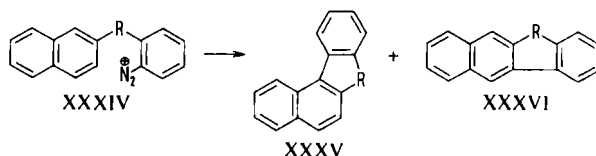
Die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, mehr noch die Verschiedenheit der konkurrierenden Nebenreaktionen, wecken an der Signifikanz des Ausbeutevergleichs

¹⁵⁾ Lit.-Übersicht: D. F. deTar, Org. Reactions 9, 409 [1957].

¹⁶⁾ 45% in 50-proz. Schwefelsäure; die Ausb. mit und ohne Kupfer beziehen sich auf *n*H₂SO₄; vgl. I. c.⁹⁾.

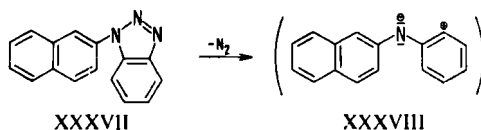
in Tab. 4 Zweifel. Das Verhältnis von Cyclisierung zur *Phenolbildung mit Wasser* wäre aufschlußreicher, jedoch wurden die phenolischen Produkte meist nicht quantitativ erfaßt. Vielfach werden die Phenole auch in Weiterreaktionen einbezogen.

Klarer sollte daher die Bedeutung *mesomerer Substituenteneffekte* bei den von XXXIV ausgehenden konkurrierenden Ringschlüssen unter Einbeziehung der 1- oder



3-Position des *Naphthalinkerns* in Erscheinung treten. Art und Ausmaß der Nebenreaktionen ist hier gleichgültig, solange die Cyclisierungsprodukte XXXV und XXXVI nicht selbst in Sekundärreaktionen eintreten.

Die drei ersten Cyclisierungen der Tab. 5 wurden nicht mit der Absicht, angulares und lineares Anellierungsprodukt sorgfältig analytisch zu erfassen, unternommen; das Verhältnis angular : linear ist hier mit Vorsicht zu bewerten, zumal auch die Reaktionsbedingungen recht verschieden sind.



Unter den in Tab. 5 aufgeführten Brücken R tritt auch der *anionische Stickstoff* auf. Gemeint ist dabei die ULLMANNsche Carbazol-Synthese¹⁷⁾, bei der man 1-Aryl-benzotriazole auf 300–400° erhitzt. R. HUISGEN und G. SORGE¹⁸⁾ führten diese Reaktion mit XXXVII durch und isolierten praktisch gleiche Quantitäten an XXXV und XXXVI (R = NH). Anstelle des früher als Zwischenstufe angenommenen Biradikals bevorzugen wir jetzt XXXVIII; die Stickstoff-Abspaltung muß hier nicht mit Spinentkoppelung erkauft werden.

Tab. 5. Intramolekulare Arylierung bei Naphthalin-Derivaten XXXIV mit Konkurrenz der angularen und linearen Cyclisierung

Brücke R	Ringschlußprodukte		Lit.
	%(XXXV + XXXVI)	angular : linear	
–C(CO ₂ H)=CH–	8	~3.3	19
–CO–N(CH ₃)–	10	nur angular(?)	20
–O–SO ₂ –	50	~3.2	21
–CO–	66	2.4	3
–CH ₂ –	8	1.0	hier
–N(CH ₃)–	40	1.3	hier
–O–	18	2.5	hier
–N [⊖] –	70	1.0	18

17) C. GRAEBE und F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. **291**, 16 [1896]; F. ULLMANN, ebenda **332**, 82 [1904].

18) Liebigs Ann. Chem. **566**, 162 [1950].

19) J. W. COOK, J. chem. Soc. [London] **1931**, 2524.

20) R. A. ABRAMOVITCH, D. H. HEY und R. A. J. LONG, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1781.

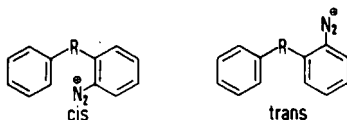
21) G. SCHETTY, Helv. chim. Acta **32**, 24 [1949].

Die fünf Beispiele für die Schließung fünfgliedriger Ring in Tab. 5 — von elektronenanziehender bis zu stark elektronenliefernder Brücke R geordnet — zeigen einen *Mangel an Selektivität*, der in zwei Fällen das statistische 1:1-Verhältnis für XXXV/XXXVI erreicht. Wenn die Verbindungen XXXIV mit Carbonylgruppe oder Äthersauerstoff als Brücke R den angularen und linearen Ringschluß in praktisch gleichem Verhältnis 2.5 : 1 eingehen, dann können die sonst für elektrophile aromatische Substitutionen so bedeutsamen mesomeren Substituenteneffekte keine Rolle spielen. Die mesomeren Effekte der Brücke R in XXXIV sollten sich bekanntlich fast ausschließlich in 1-, nicht aber in 3-Position des Naphthalinkerns auswirken (vgl. I. c.³⁾).

Man muß annehmen, daß das intermediäre Arylkation (analog XXXI) so energiereich, so „heiß“ ist, daß nahezu die erstbeste Kollision mit einer *o*-Position des korrespondierenden aromatischen Kerns zum Reaktionserfolg führt. Daß das Arylkation nicht der Geometrie eines normalen sp^2 -Carbonium-Ions entspricht, läßt schon eine energetische Benachteiligung erwarten. Den zahlreichen zum aliphatischen Carbonium-Ion führenden Ionisationen steht nur *eine* in der aromatischen Reihe gegenüber, nämlich die Abgabe der *Stickstoffmolekel* aus dem Diazonium-Ion; unter den bekannten austretenden Gruppen ist N_2 die bei weitem wirksamste. Die Konkurrenzkonstante für die Aufnahme von Cl^- bzw. H_2O — für den Zerfall des Benzoldiazonium-Ions von E. S. LEWIS²²⁾ gemessen — beträgt für das Phenylkation nur 2.5, während tert.-Butyl- und Trityl-Kation mit 180 bzw. 3000 viel höhere Selektivität zeigen.

Während die radikalische Phenylierung²³⁾ als *intermolekulares* Gegenstück der radikalischen Variante der intramolekularen Arylierung schon lange bekannt ist, wurden elektrophile Phenylierungen mittels Benzoldiazonium-fluoborats²⁴⁾ noch nicht mit gleicher Gründlichkeit untersucht. So liefern etwa Nitrobenzol, Acetophenon oder Methylbenzoat in geringer Ausbeute Phenylierungsgemische, die zu >90 %, 90 % bzw. 80 % das *m*-Isomere enthalten.

Das geringe Auswahlvermögen des Arylkations bringt bei der *intramolekularen* Arylierung eine andere Schwierigkeit mit sich. Wenn die Brücke R eine π -Koppelung zwischen den beiden aromatischen Kernen in XXX vermittelt, sollte eine koplanare Lage begünstigt sein. Die Überschneidung der Wirkungsradien verhindert aber, wie die Inspektion des Modells aus STUART-BRIEGLER-Kalotten lehrt, die Einstellung der beiden folgenden Plankonfigurationen, und zwar bei den zweigliedrigen Brücken R noch stärker als bei den eingliedrigen. Immerhin ist die Annäherung an die *trans*-



Konfiguration, die für die intramolekulare Arylierung „falsche“ Form, weit besser möglich als eine solche an die *cis*-Konfiguration. Dieser Faktor sollte die Vereinigung

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 1371 [1958].

²³⁾ Übersicht: D. R. AUGOOD und G. H. WILLIAMS, Chem. Reviews **57**, 123 [1957].

²⁴⁾ A. N. NESMEYANOV und L. G. MAKAROVA, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel khim. nauk **1947**, 213; C. A. **42**, 5440¹ [1948]; A. N. NESMEYANOV, L. G. MAKAROVA und T. P. TOLSTAYA, Tetrahedron [London] **1**, 145 [1957].

des bei der Stickstoffabgabe zurückbleibenden Arylkations mit dem nucleophilen Lösungsmittel begünstigen, also in wäßrigem Medium die Phenolbildung auf Kosten des Ringschlusses fördern.

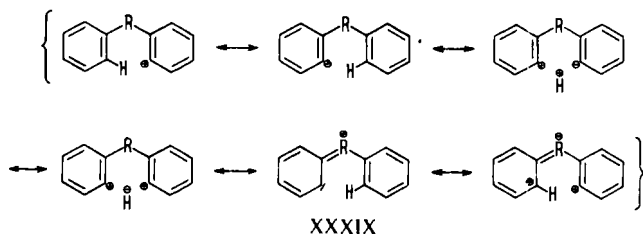
Dieses Problem wird etwas entschärft, wenn man sich vor Augen hält, daß die Zwischenstufe der elektrophilen Arylierung (XXXII) ein tetraedrisches Zentrum besitzt, dessen Bildung nicht aus der koplanaren, sondern nur aus einer leicht toridierten Konfiguration XXXI möglich ist. Das Molekülmodell zeigt des weiteren, daß es nur einer geringfügigen Wackelschwingung bedarf, um nach Ablösung des Stickstoffs das Carbonium-Zentrum in die für die Bildung von XXXII günstige Distanz zu bringen. Es sind also jetzt *sterische Faktoren*, die den Reaktionserfolg von der „heißen“ Zwischenstufe XXXI aus beeinflussen²⁵⁾.

Immerhin überraschen Ausbeuten an Ringschlußprodukten, die 60–80% erreichen können. Wir halten es für möglich, daß die für die Cyclisierung geeignete Konfiguration schon im Diazonium-Ion präformiert wird; eine etwas winkelverdrehte *cis*-Form, in der sich der elektrophile Diazonium-Stickstoff *über* der π -Wolke des zweiten aromatischen Kerns befindet, könnte durch *Polarisationskräfte* stabilisiert werden.

Noch weiter ginge die Annahme, daß der zweite aromatische Kern aktiv an der Austreibung des Stickstoffmoleküls beteiligt ist. Tatsächlich wiesen E. S. LEWIS und W. H. HINDS²⁶⁾ beim *p*-Nitro-benzoldiazonium-Ion und dem stark nucleophilen Bromid-Ion eine S_N2 -Reaktion nach. Die Ausbeute an Dibenzofuran aus *o*-Phenoxy-benzoldiazonium-Ion geht stark zurück, wenn man von der Thermolyse zur Photolyse (S. 749) übergeht; das wäre mit einer aktiven Rolle des zweiten Kerns bei der thermischen Reaktion gut vereinbar. Die guten Ausbeuten an Fluoren³⁾ und *N*-Methyl-carbazol (S. 751) bei der photochemischen Cyclisierung lehren aber, daß es sich hier nicht um ein allgemeines Phänomen handelt. Außerdem trägt ein solcher Mehrzentrenmechanismus der Stickstoff-Austreibung dem Mangel an Selektivität gar nicht Rechnung.

Diese Gesichtspunkte sind weit davon entfernt, die in der Naphthalin-Reihe beobachteten Verhältnisse von angularem zu linearem Ringschluß (Tab. 5) im einzelnen verständlich zu machen. Das Modell läßt einen hemmenden Einfluß der *peri*-Position auf den Ringschluß unter Einbeziehung der 1-Stellung übrigens nicht erkennen.

Eine recht spekulative Hypothese, deren Beweis vielleicht ebenso schwierig ist wie ihre Widerlegung, führt einen Schritt weiter. Danach greift das Carbonium-Ion zunächst den *o*-Wasserstoff des zweiten aromatischen Restes unter Bildung einer

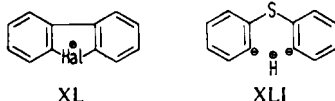


²⁵⁾ Schon D. H. HEY und R. D. MULLEY¹²⁾ erklärten die höheren Ausbeuten bei der Schließung sechsgliedriger Ringe mit dem geringeren Abstand der Zentren, zwischen denen die neue Bindung auftritt.

²⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 304 [1952].

hydridverbrückten Zwischenstufe XXXIX (2 Elektronen für 2 Bindungen) an. Unter den zahlreichen Mesomeriemöglichkeiten finden sich auch solche, bei denen die Brücke Elektronen liefert oder übernimmt; auch diese Grenzformeln sind aber ausnahmslos mit Elektronensextett behaftet. Für die Stabilisierung solcher Zwischenstufen ist also der mesomere Effekt der Brücke R oder anderweitiger Substituenten viel weniger bedeutsam als bei der normalen aromatischen Substitution. Im Gegensatz zur letzteren vermögen elektronenliefernde *und* -anziehende Gruppen R einen geringen Beitrag zu XXXIX zu leisten. Die Möglichkeit biradikaloider Grenzformeln (spingekoppelt) sei am Rande erwähnt.

Die Bildung der Zwischenstufe XXXIX hat im Ringschluß von 2-[*o*-Halogen-phenyl]-benzoldiazoniumsalzen zu den stabilen Halogenonium-Ionen XL²⁷⁾ eine Parallele. Für die Cyclisierung des Diphenylsulfids mit Phenylnatrium zu Dibenzothiophen, also eine intramolekulare *anionische* Arylierung, schlugen A. LÜTTRINGHAUS, G. WAGNER-V. SÄÄF, E. SÜCKER und G. BORTH²⁸⁾ die Zwischenstufe XLI vor; hier tritt eine Protonbrücke auf, deren Hydrid-Analogon in XXXIX vorliegt.



Man könnte sich vorstellen, daß sich im planen Kation XXXIX die Bindungsbeziehung zwischen den Kern-*o*-Positionen etabliert und das Proton mit geringem Aktivierungsbedarf aus dem Bindungssystem „herausgedrückt“ wird. Wenn XXXIX energetisch günstiger als XXXI, die Bildung des ersteren also irreversibel ist, dann würde in den analogen Zwischenstufen der Naphthalinreihe die Richtung des Ringschlusses bereits festgelegt sein. Dem aus Tab. 5 ersichtlichen Einfluß der Brücke R würde der skizzierte mechanistische Weg, auf den wir uns keineswegs festlegen möchten, besser Rechnung tragen²⁹⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Cyclisierungsversuche mit diazotiertem 2-[*o*-Amino-phenoxy]-naphthalin*

*2-[*o*-Nitro-phenoxy]-naphthalin (1)*: In 500 ccm wasserfreiem Äthanol löste man 7.32 g Natrium (0.318 g-Atom) und anschließend 48.0 g reines β -Naphthol (333 mMol). Beim Rückflußkochen mit 50.4 g *o*-Dinitrobenzol (300 mMol) und 1 g GATTERMANN'SCHEM Kupferpulver³⁰⁾ färbte sich die Lösung dunkel; nach 30 Min. setzte die Abscheidung des Natriumnitrits ein, die nach 3 Std. mit ca. 70 % der berechneten Menge beendet war. Beim 6stdg. Einblasen von Wasserdampf wurden Lösungsmittel sowie flüchtige Komponenten entfernt. Den Rückstand digerierten wir mit 600 ccm Benzol und 10-proz. Natronlauge. Die gewaschene und getrocknete schwarze Benzollösung wurde an einer Aluminiumoxyd-Säule (80 \times 2 cm) von färbenden Verunreinigungen befreit und mit Benzol nachgewaschen. Das immer noch rote Eluat engten wir auf 40–50 ccm ein und versetzten mit 1.2 l heißem Ligroin. Bei Raumtemperatur dekantierte man von dunklem Öl ab, worauf sich aus der Lösung beim mehrtägigen Aufbewahren

²⁷⁾ R. B. SANDIN und A. S. HAY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 274 [1952].

²⁸⁾ Liebigs Ann. Chem. **557**, 46 [1947].

²⁹⁾ Das 1 : 1-Verhältnis für R = $\text{—N}^\oplus\text{—}$ in Tab. 5 hängt vielleicht mit der hohen Reaktionstemp. (300–450°) zusammen.

³⁰⁾ L. GATTERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 1219 [1890].

im Kùhlschrank die blaÙgelben SpieÙe des *Nitroäthers I* abschieden. Die Mutterlauge wurde mit dem Ölanteil erneut aufgekocht und ergab nach Einengen eine weitere Kristallfraktion: zus. 24–28 g I (30–35 %) mit Schmp. 58.5–60°. Die aus 5 Teilen Methanol umgelöste Verbindung schmolz bei 59.5–60.5° (Lit.-Schmp.³¹⁾: 58°).

2-[*o*-Amino-phenoxy]-naphthalin (II): 20.0 g I wurden in 420 ccm Methanol mit 60 mg Platinoxid bei 20° hydriert; innerhalb von 3 Stdn. betrug die *Wasserstoffaufnahme* 6.02 l (101 %). Aufbewahren im Kùhlschrank und schrittweises Einengen ergab 13.5–14.5 g (76–82 %) blaÙgelber Kristalle; die aus 5 Teilen Methanol oder 20 Teilen Ligroin umgelösten farbl. seidigen Nadeln zeigten Schmp. 81–82°.

$C_{16}H_{13}NO$ (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 Gef. C 82.03 H 5.51

Hydrochlorid, Schmp. 187–190° (konz. Salzsäure); *N-Acetyl-Derivat*, Schmp. 97.5–98.5° (Benzol/Ligroin).

$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3) Ber. N 5.05 Gef. N 5.13

Versuch I

6.00 g II (25.5 mMol) wurden portionsweise in der Reibschale mit 280 ccm 2*n* H₂SO₄ digeriert. Die Suspension des Sulfats versetzte man mit 15 ccm konz. Schwefelsäure und diazotierte bei 0° unter Rùhren innerhalb von 30 Min. mit 3.52 g *Natriumnitrit* (51 mMol) in 30 ccm Wasser. Nach Absaugen von etwas Ungelöstem wurde mit 3 g Harnstoff bei Raumtemp. bis zum AbschluÙ der Gasentwicklung gerùhrt. Die nach Zusatz von 40 ccm Wasser 3*n* schwefelsaure Diazoniumsalzlösung kochten wir unter RückfluÙ, wobei nach ca. 25 Stdn. der Test mit alkalischem β -Naphthol negativ war.

Den zähen schwarzen Teer nahmen wir in 200 ccm Benzol auf und zogen mit 4 \times 30 ccm 2*n* NaOH aus. Nach Waschen und Trocknen wurde die benzol. Lösung auf 20 ccm eingengt und auf eine Aluminiumoxyd-Säule (40 \times 2 cm) aufgegossen. Man eluierte so lange mit Benzol, bis eine breite, rote Zone am unteren Ende der Säule angekommen war und die Säule im UV-Licht nicht mehr die hellgelbe Fluoreszenz der Benzo-naphtho-furane zeigte. Beim Einengen des Eluats auf wenige ccm kristallisierte häufig schon etwas VII aus. Das bei 150–190°/0.003 Torr im Schmitt-Coutelle-Kolben³²⁾ destillierte Produkt hinterließ beim Auskochen mit 20 ccm Methanol 260 mg praktisch reines *Benzo[b]naphtho[2.3-d]furan* (VII) mit Schmp. 204–204.5° (Lit.-Schmp.: 202°³³⁾; 208–209°³⁴⁾). Aus der etwas eingengten Methanollösung wurden weitere 18 mg VII, zusammen 5.0 %, isoliert.

Die methanol. Mutterlauge versetzte man in der Hitze mit 800 mg *Pikrinsäure* in 15 ccm Methanol, worauf sogleich die Kristallisation des *VI-Pikrats* begann; weitere Anteile ergab das Einengen der Mutterlauge: 1436 mg orangefarbene Nadeln mit Schmp. 124–124.5° (Methanol), was 12.7 % VI entsprach.

$C_{16}H_{10}O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (447.4) Ber. C 59.06 H 2.93 Gef. C 59.44 H 3.17

Das Pikrat wurde mit Benzol/*n* NaOH zerlegt. Nach Destillation i. Hochvak. kristallisierte das farbl. *Benzo[b]naphtho[1.2-d]furan* (VI) und zeigte nach Umlösen aus wenig Methanol Schmp. 40–41.5°.

$C_{16}H_{10}O$ (218.2) Ber. C 88.05 H 4.62 Gef. C 88.26 H 4.87 Mol.-Gew. 223 (osmometr.)

Nach Elution der Cyclisierungsprodukte wurde aus der Aluminiumoxyd-Säule die rote Zone herausgeschnitten und mit Methanol eluiert. Dessen Eindampfrückstand kristallisierte

³¹⁾ A. A. LEVY, H. C. RAINS und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 1931, 3264.

³²⁾ W. SCHMITT und G. COUTELLE, Die chem. Fabrik 14, 200 [1941].

³³⁾ ST. V. KOSTANECKI und L. LLOYD, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 2193 [1903].

³⁴⁾ R. A. ROBINSON und E. MOSETTIG, J. Amer. chem. Soc. 61, 1148 [1939].

aus Ligroin: 18 mg (0.3%) rote Nadeln des *[2-(β-Naphthoxy)-benzol]-(1-azo1)-naphthols-(2)* (X), das nach Umlösen aus Cyclohexan bei 182–183° schmolz. Es war identisch mit einem aus diazotiertem II und alkalischem β-Naphthol erhaltenen Präparat.

$C_{26}H_{18}N_2O_2$ (390.4) Ber. C 79.98 H 4.65 Gef. C 79.51 H 4.86

Der alkalische Auszug der primären Benzollösung des Reaktionsprodukts wurde angesäuert und schied beim Aufbewahren im Kühlschrank rote Flocken ab. Aus deren Lösung in 5 ccm heißem Methanol kristallisierten 14 mg (0.2%) rote Nadeln des *Phenol-(2-azo1)-naphthols-(2)* (XII) mit Schmp. 192–193° (Lit.-Schmp.³⁵⁾: 193°). Der Misch-Schmp. sicherte die Identität mit einem aus diazotiertem *o*-Amino-phenol und Natrium-β-naphtholat bereiteten Präparat.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264.3) Ber. C 72.71 H 4.58 N 10.60 Gef. C 73.03 H 4.36 N 10.74

Der Rückstand der methanol. Mutterlauge vorstehenden Azofarbstoffs kristallisierte aus Ligroin: 173 mg (2.9%) *2-[o-Hydroxy-phenoxy]-naphthalin* (III) mit Schmp. 105–105.5° nach Umlösen aus Petroläther.

$C_{16}H_{12}O_2$ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12

Gef. C 81.48 H 4.96 Mol.-Gew. 237 (osmometr., Benzol)

Versuch 2: Die Diazoniumsalzlösung aus 2.00 g II (8.5 mMol) in 120 ccm 1.5*n* H₂SO₄ wurde mit 100 ccm Benzol versetzt und unter energischem Rühren 66 Stdn. rückfließend gekocht. Da noch immer V nachweisbar war, wurde die wäßr. Phase getrennt noch 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus dem Neutralanteil ließen sich 0.92 g bei 120–180°/0.001 Torr destillieren. Die Benzo-naphtho-furane wurden wie oben aufgearbeitet. Nach Aufnehmen des Mutterlaugenrückstandes in Methylenchlorid wurde die überschüss. Pikrinsäure mit Alkali ausgezogen und der Neutralanteil erneut destilliert. Aus Methanol kristallisierten 80 mg (3.2%) *2-[β-Naphthoxy]-biphenyl* (IV) in farbl., bei 73.5–74° schmelzenden Nadeln. $C_{22}H_{16}O$ (296.4) Ber. C 89.16 H 5.44 Gef. C 88.78 H 5.47 Mol.-Gew. 294 (osmometr.)

Versuch 3: 6.0 mMol II-Hydrochlorid wurden in 5 ccm Methanol und 0.7 ccm methanol. *n* HCl mit 12 mMol Äthylinitrit bei 0° diazotiert. Auf Zusatz von 100 ccm absol. Äther hin kristallisierte beim Anreiben das *2-[β-Naphthoxy]-benzoldiazonium-chlorid* (85%), das sich in wäßr. Natriumacetat klar löste. 4.5 mMol davon wurden in 6 ccm Wasser und 180 ccm Tetrahydrofuran im Bestrahlungsgerät UVM (Quarzlampen-Ges. Hanau) 3 Stdn. bei 16° photolysiert (96% Stickstoffentwicklung). Die bei 90–140°/0.001 Torr übergehende Fraktion des Neutralprodukts kristallisierte aus Äthanol: 105 mg farbl. Nadeln des *2-Phenoxy-naphthalins* mit Schmp. 45–46°; Lit.-Schmp.³⁶⁾: 47°. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat war ohne Depression.

$C_{16}H_{12}O$ (220.3) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 87.12 H 5.78

Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden noch 386 mg des zugehörigen *Pikrats* mit Schmp. 106–106.5° isoliert, womit sich die Ausb. am Produkt der reduktiven Desaminierung auf 30% erhöhte.

Unabhängige Synthese des Benzo[b]naphtho[1.2-d]furans (VI)

1-Nitro-2-phenoxy-naphthalin (VIII): 1.50 g Phenol (16.0 mMol) wurden mit 0.65 g KOH (11.6 mMol) auf 200° erhitzt. Nach Abkühlen auf 100° wurde mit 2.08 g *1-Nitro-2-chlor-naphthalin*³⁷⁾ (10.0 mMol) und 0.1 g Kupferpulver versetzt. Die exotherme Reaktion war nach 30 Min. Erwärmen auf 160° beendet. Nach Erkalten wurde mit Benzol digeriert, die Benzollösung mit 2*n* NaOH und mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und an einer Alumi-

³⁵⁾ G. CHARRIER und G. FERRERI, Gazz. chim. ital. 41, II, 717 [1911].

³⁶⁾ J. LOEVENICH und A. LOESER, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 320 [1927].

³⁷⁾ H. H. HODGSON und E. LEIGH, J. chem. Soc. [London] 1937, 1352.

niunoxyd-Säule (15 × 1 cm) gereinigt. Den Rückstand des Benzoleluats destillierten wir bei 170–180°/0.004 Torr: 2.02 g (76%) blaßgelbe Prismen, die nach Umlösen aus Methanol bei 60–60.5° schmolzen.

$C_{16}H_{11}NO_3$ (265.3) Ber. C 72.44 H 4.18 Gef. C 72.34 H 4.51

Pikrat von VIII: Gelbe Nadeln mit Schmp. 104–104.5° (Methanol).

2-Phenoxy-naphthylamin-(1) (IX): 1.49 g VIII (5.62 mMol) nahmen in 50 ccm Methanol nach Zusatz von 45 mg Platinoxid in 50 Min. das berechnete Vol. *Wasserstoff* auf. Aus der auf 10 ccm eingeengten Lösung schieden sich beim Aufbewahren im Kühlschrank blaßrote Nadelbüschel des Amins ab; nach Aufarbeiten der Mutterlauge 76%. Schmp. des farbl. autoxydablen Amins: 71–72°.

$C_{16}H_{13}NO$ (235.3) Ber. C 81.68 H 5.57 Gef. C 81.43 H 5.52

Derivate von IX: *Hydrochlorid*, Schmp. 202–204° (Zers.); *N-Acetylverbindung*, Schmp. 193 bis 194° (Methanol); *N-Benzoylverbindung*, Schmp. 171–172° (Methanol).

Cyclisierung zu VI: Das in 4*n* H₂SO₄ diazotierte IX zeigte nach 2stdg. Erwärmen auf 100° keine Diazoreaktion mehr. Das neutrale Produkt wurde aus Benzol an Aluminiumoxyd gereinigt und bei 140–150°/0.001 Torr destilliert. In einer Ausb. von 7% kristallisierte das bei 40–41° schmelzende VI aus wenig Methanol. Der Misch-Schmp. sowie der des Pikrats waren ohne Depression mit den Präparaten von S. 758.

Cyclisierungsversuche mit diazotiertem N-Methyl-N-[β-naphthyl]-o-phenylendiamin

N-[β-Naphthyl]-o-nitro-anilin (XIII): 39.4 g *o*-Nitro-chlorbenzol (250 mMol) und 100 g reines β-Naphthylamin (0.70 Mol) wurden mit 40 g wasserfreiem Natriumacetat (0.49 Mol) am Steigrohr im Ölbad innerhalb von 2 Stdn. auf 200° erhitzt. Nach 6 Stdn. bei dieser Temp. gossen wir die Schmelze noch heiß in eine Reibschale, zerkleinerten nach Erkalten, teigten mit 450 ccm 5*n* HCl an und destillierten nichtumgesetztes Nitro-chlorbenzol (8–10 g) mit Wasserdampf ab. Nach mehrstdg. Aufbewahren bei Raumtemp. hat sich im Rückstand das rohe XIII als feste schwarze Masse abgesetzt, von der man die Suspension des Naphthylaminhydrochlorids durch Dekantieren abtrennen kann. Das gewaschene, getrocknete und gepulverte Rohprodukt wurde unter Zusatz von Aluminiumoxyd mit 500 ccm Ligroin (80–120°) 1 Sde. gekocht. Aus der vorsichtig vom dunklen Teer dekantierten Lösung kristallisierten beim langsamen Erkalten und Animpfen die roten Nadeln von XIII. Durch erneutes Aufkochen des schwarzen Rückstandes mit der Ligroin-Mutterlauge wurde eine zweite, weniger reine Fraktion erhalten, zusammen 22 g (43%, bez. auf verbrauchtes Nitro-chlorbenzol). Nach Umlösen aus Methanol lag der Schmp. bei 110.5–111.5° (Lit.-Schmp.: 110°³⁸; 112–113°¹⁰).

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ (264.3) Ber. N 10.59 Gef. N 10.51

Aus dem Rückstand der Ligroin-Extraktion ließ sich mit viel siedendem Toluol das *Di-benzo[a,h]phenazin* (XVIII) ausziehen; orangegelbe, bei 281–281.5° schmelzende Blättchen (Lit.-Schmp.: 284°³⁹; 279°¹⁰). Keine Schmp.-Depression mit einem nach l. c.¹⁰ hergestellten Präparat.

N-Methyl-N-[β-naphthyl]-o-nitro-anilin (XIV): Die Lösung von 18.7 g XIII (71 mMol) in 550 ccm Aceton wurde auf Zusatz von 21.5 g feingepulv. KOH hin violett. Nach Zugabe von 20 g Dimethylsulfat erwärmten wir die kräftig gerührte Suspension im 80°-Bad, ließen innerhalb einer Sde. weitere 28 g Dimethylsulfat (zus. 5.3 Moläquiv.) einfließen und erhitzten 2 Stdn. zum Sieden. Heiß wurde vom Kalium-methylsulfat abgesaugt und noch in der Hitze

³⁸) L. A. WARREN und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 1932, 2774.

³⁹) O. FISCHER und H. STRAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 397 [1908].

mit 220 ccm Wasser versetzt. Aus der klaren Lösung schieden sich beim Aufbewahren im Kühlschrank ca. 70% recht reines *XIV* aus. Der auf Wasserzusatz hin ausfallende Rest bedurfte mehrfachen Umlösens. Aus Methanol kamen rote Prismen mit Schmp. 88–89°.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 Gef. C 73.08 H 5.04

N-Methyl-N-[β-naphthyl]-o-phenylendiamin-hydrochlorid (XV): 5.56 g *XIV* (20 mMol), in 250 ccm Methanol suspendiert, nahmen nach Zugabe von 70 mg PtO_2 bei 20° in 90 Min. 3 Moläquivv. *Wasserstoff* auf. Die rasch filtrierte Lösung wurde unter Luftabschluß auf 30 ccm eingeeengt, mit 180 ccm Äther und dann mit 30 ccm äther. 2 *n* HCl versetzt. Nach Aufbewahren im Kühlschrank saugte man 4.7 g farbl. Hydrochlorid (82%) ab, das sich nach Umlösen aus Äthanol/Äther bei 186–187° zersetzte.

$C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl$ (284.8) Ber. C 71.69 H 6.02 N 9.84 Gef. C 72.25 H 5.88 N 9.65

Die hochvakuumflüchtige freie Base *XV* kristallisierte nicht; in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Die *N-Benzoylverbindung* schmolz bei 53–55° (Methanol).

N-[β-Naphthyl]-o-phenylendiamin (XVI): 0.30 Mol *Natrium-2-hydroxy-naphthoat-(3)* wurden in 900 ccm Wasser mit 0.30 Mol *o-Phenylendiamin*, 180 g *Natriumhydrogensulfid* und 3 ccm *Dimethylanilin* 12 Stdn. rückfließend gekocht. Nach mehrstdg. Aufbewahren bei Raumtemp. digerierten wir den abgeschiedenen grauen Kristallkuchen in der Reibschale mit *n* NaOH, wuschen alkalifrei und trockneten (85% Rohprodukt). Neben der Hochvakuum-Sublimation war das Umlösen aus Ligroin zur Reinigung geeignet; letzteres führte zu 2 Modifikationen mit Schmp. 84–85° bzw. 98–99°, was die Diskrepanz der Lit.-Schmpps. klärt (97°⁴⁰⁾, 84°¹⁸⁾). Das farbl. *Hydrochlorid* zersetzte sich bei 216–220°.

Die Reduktion von *XIII* mit *Natriumdithionit* in alkalischem Medium führte zu einem identischen Präparat. Die in Benzol mit *Acetanhydrid* erhaltene *N'-Acetyl-Verbindung* schmolz bei 161.5–162.5° (Benzol). Mit *Benzoylchlorid*/Pyridin wurde das bei 184–185° schmelzende *N'-Benzoyl-Derivat* bereitet. Die Methylierung des *N'-Acetyl-Derivats* in Aceton mit 1.2 Moläquivv. *Dimethylsulfat* und gepulv. KOH ergab 95% des bei 173–175° schmelzenden *XVII* (Benzol).

$C_{19}H_{18}N_2O$ (290.4) Ber. C 78.60 H 6.25 N 9.65 Gef. C 79.15 H 6.21 N 10.03

Das analog dargestellte *N-[β-Naphthyl]-N'-methyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin* schmolz bei 190–191°, und zwar von *N-Benzoyl-XV* verschieden.

Versuch 5

1.00 g *XV-Hydrochlorid* (3.51 mMol) wurde im Gemisch von 50 ccm Wasser und 6 ccm konz. Schwefelsäure suspendiert und bei 0° mit 7.0 mMol *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser diazotiert, wobei Rotfärbung auftrat. Nach Zerstören des Nitrit-Überschusses mit Harnstoff wurde von 0.27 g abfiltriert, die noch 0.10 g *XV-Hydrochlorid* enthielten. Auskochen des Rückstandes mit Toluol und Einengen erbrachte 0.10 g rote Nadeln mit Schmp. 163–164°; die Bruttoformel ist nicht gesichert (Gef. C 67.48, H 4.94, N 17.88). Die Azoverbindung löste sich in konz. Schwefelsäure violett; sie wurde mit *Natriumdithionit* entfärbt und war in NaOH löslich.

Die klare Lösung des Diazoniumsalzes verdünnten wir mit Wasser auf 180 ccm. Nach 90 Min. Photolyse im Bestrahlungsgerät UVM war die N_2 -Entwicklung mit 52 ccm (80%) abgeschlossen; das Reaktionsprodukt hatte sich an der Quarzwand als dunkler Film abgeschieden. Nach Aufnehmen in Benzol wurde mit 2 *n* NaOH (keine phenolischen Anteile) und Wasser gewaschen. Die eingeeengte Lösung brachten wir auf eine Aluminiumoxyd-Säule

⁴⁰⁾ IG-FARBEN AG (Patente); C. 1930 I, 3362.

(20 × 1 cm) und eluierten mit Benzol. Die *N*-Methyl-benzocarbazole wanderten rascher als eine tiefrote Zone. Der Rückstand des blaßgelben Eluats — die Säule zeigte jetzt unter der Quarzlampe keine blaue Fluoreszenz mehr — lieferte bei der Destillation (150–170°/0.005 Torr) 0.33 g rohes XXI + XXII (41 %); das blaßgelbe Gemisch schmolz bei 96–98°. Mit Pikrinsäure in Methanol ließen sich zwar XXI-Pikrat und freies XXII isolieren, jedoch ist diese Methode zur quantitat. Analyse nicht geeignet. Das Pikrat des *N*-Methyl-benzo[*c*]carbazols (XXI) kam aus Methanol in schokoladebraunen Nadeln mit Schmp. 171–171.5° (Lit.-Schmp.⁴¹⁾: 171°).

$C_{17}H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$ (460.4) Ber. C 60.00 H 3.50 Gef. C 60.09 H 3.42

Das Pikrat von authent. XXI gab keine Schmp.-Depression. Benzo[*c*]carbazol¹⁸⁾ wurde dazu in Aceton mit Dimethylsulfat und starker NaOH behandelt. Zu 85 % erhielt man XXI in farbl., lebhaft blau-fluoreszierenden Nadeln mit Schmp. 116–117° (Lit.-Schmp.⁴¹⁾: 121°); XXI löste sich grün in konz. Schwefelsäure. Der Komplex mit 2.4.7-Trinitro-fluorenon kam aus Benzol in braunen, bei 219–220° schmelzenden Nadeln.

Das *N*-Methyl-benzo[*b*]carbazol (XXII), das in konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Halochromie zeigte, wurde ebenfalls mit einem unabhängig bereiteten Präparat identifiziert. Wir kochten Benzo[*b*]carbazol¹⁸⁾ mit überschüss. gepulv. Natriumamid in Toluol rückfließend. Nach Erkalten wurde mit viel Methyljodid versetzt und 3 Stdn. zum gelinden Sieden erwärmt. Den Eindampfrückstand der heißfiltrierten Lösung destillierten wir bei 150–160°/0.001 Torr. Aus viel Methanol erhielt man die blaßgelben glänzenden Blättchen von XXII, das kein Pikrat bildet, in 50-proz. Ausb.; Schmp. 138–139°.

$C_{17}H_{13}N$ (231.3) Ber. C 88.28 H 5.67 N 6.05 Gef. C 88.61 H 5.48 N 6.32

Das XXII-2.4.7-Trinitrofluorenonat zeigte Schmp. 240–241°.

Für die spektrophot. Isomerenanalyse löste man eine Probe des Gemischs XXI + XXII in konz. Schwefelsäure unter Stickstoff auf. Die Autoxydation machte es erforderlich, nach 5 Min. die Extinktion abzulesen sowie Probe und künstl. Gemische völlig gleich zu behandeln. Die Auswertung entsprach der bei der Photometrie der Benzofluorenone beschriebenen³⁾. Das Verhältnis XXI : XXII betrug 1.29. Eine Probe wurde erneut an Aluminiumoxyd chromatographiert und ergab dann 1.34 als Isomerenverhältnis.

Die erwähnte rote Zone des Chromatogramms lieferte aus Toluol 26 mg rote Nadeln (3.4 %) der Azoverbindung mit Schmp. 170–170.5° (XX?). Sie war unlöslich in NaOH und wurde von Dithionit leicht reduziert.

$C_{16}H_{11}N_3$ (245.3) Ber. C 78.35 H 4.52 N 17.13 Gef. C 78.02 H 4.90 N 16.77

Versuch 4: 5.00 mMol XV-Hydrochlorid wurden in 6n H₂SO₄ mit 1.1 Moläquivv. Natriumnitrit diazotiert, wobei kein roter Niederschlag auftrat, aber 21 % des Hydrochlorids ungelöst blieben. Nach Verdünnen mit gleichem Vol. Wasser wurde auf siedendem Wasserbad erwärmt; nach 30 Min. war die N₂-Entbindung beendet. Die Aufarbeitung wie oben schloß die Chromatographie an einer 45 × 2-cm-Al₂O₃-Säule ein. Auf wenig Benzocarbazole folgte eine tiefrote Zone, die 200 mg des Azofarbstoffs mit Schmp. 127.5–128° lieferte. Aus Cyclohexan kamen dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Die Verbindung löste sich in NaOH und wurde von Natriumdithionit rasch entfärbt.

$C_{17}H_{15}N_3O$ (277.3) Ber. C 73.63 H 5.45 N 15.15

Gef. C 73.75 H 5.52 N 15.04 Mol.-Gew. 273 (osmometr.)

Der Schmp. wurde in der Mischung mit XIX um 25° erniedrigt. *o*-Amino-phenol wurde in Salzsäure diazotiert und in die methanol. Lösung von *N*-Methyl-β-naphthylamin, die Kaliumacetat enthält, eingetragen. Nach Reinigung an Aluminiumoxyd kristallisierten aus Cyclo-

⁴¹⁾ P. FRIEDLÄNDER, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 620 [1921].

hexan die roten Prismen des *Phenol-(2-azo 1)-2-methylamino-naphthalins* (XIX) mit Schmp. 135–136°.

$C_{17}H_{15}N_3O$ (277.3) Ber. C 73.63 H 5.45

Gef. C 73.88 H 5.44 Mol.-Gew. 282 (osmometr.)

Cyclisierungsversuche mit diazotiertem 2-[o-Amino-benzyl]-naphthalin

2-[*o*-Amino-benzyl]-naphthalin (XXIII): 16.3 g 2-[*o*-Amino-benzoyl]-naphthalin³⁾ (66 mMol) wurden in 170 ccm Diäthylenglykol mit 16 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* (ca. 260 mMol) 10 Stdn. im 150°-Bad erhitzt. Nach Erkalten versetzten wir mit 8 g gepulv. *KOH* und erwärmten je 2 Stdn. auf 200 und 220°. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen und mit Benzol ausgezogen. Der Rückstand der Benzolphase ging im Schmitt-Coutelle-Kolben³²⁾ bei 150–160°/0.001 Torr farblos über: 11.8 g XXIII (77%) mit Schmp. 63–63.5° (Methanol).

$C_{17}H_{15}N$ (233.3) Ber. C 87.51 H 6.48 Gef. C 87.41 H 6.54

Das *Hydrochlorid* zersetzte sich bei 207–208°. Die *N-Acetyl-Verbindung* kam aus Methanol in farbl., bei 163–164° schmelzenden Nadeln. Die verfilzten Nadeln des *N-Benzoyl-Derivats* zeigten Schmp. 161–162° (Methanol).

Versuch 7

1.86 g XXIII (8.0 mMol) wurden mit 10 ccm *n* H₂SO₄ aufgekocht und mit der Mischung von 8 ccm konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser versetzt. Bei 0° wurde innerhalb einer Stde. mit 16 mMol *Natriumnitrit* in 25 ccm Wasser behandelt. Nach Beseitigung des überschüss. Nitrits mit Harnstoff vollzog sich der Zerfall des Diazoniumsalzes im 100°-Bad in wenigen Min. Das dunkle Öl nahmen wir in Benzol auf; die mit *Natriumhydrogencarbonat* entsäuerte, gewaschene und getrocknete Benzollösung wurde eingengt, auf eine Aluminiumoxyd-Säule (30 × 2 cm) gebracht und mit 150 ccm Benzol nachgewaschen. Den Eindampfrückstand des Eluats destillierten wir aus dem Mikrokölbchen i. Hochvak. unter 0.001 Torr; bei 130–180° gingen 255 mg (Frakt. A) über, bei 240–280° folgten weitere 220 mg (Frakt. B).

Frakt. A wurde mit 5 ccm heißem Methanol digeriert. Nach Erkalten wurde von 59 mg (3.4%) farbl. Blättchen mit Schmp. 208–209° abgesaugt; die Lit.⁴²⁾ gibt für *11H-Benzo[b]-fluoren* (XXIX) Schmp. 208° an.

$C_{17}H_{12}$ (216.3) Ber. C 94.41 H 5.59 Gef. C 94.52 H 5.63

Das 2,4,7-Trinitrofluorenon-Derivat kam aus Benzol in orangefarbenen Nadelchen mit Schmp. 216–217° (Lit.-Schmp.¹³⁾: 222°).

Die methanol. Mutterlauge lieferte beim Einengen 51 mg 7*H*-Benzo[*c*]fluoren (XXVIII) und aus der Restlauge mit benzolischem 2,4,7-Trinitrofluorenon noch 22 mg der Molekülverbindung mit Schmp. 189–190° (Lit.-Schmp.¹³⁾: 192°), zusammen 4.0% XXVIII. Nach Umlösen aus Methanol stimmte XXVIII in Schmp. und Misch-Schmp. mit einem aus Benzo[*c*]fluorenon³⁾ durch WOLFF-KISHNER-Reduktion erhaltenen Präparat (125–126°) überein (Lit.-Schmp.¹³⁾: 127°); farbl. glänzende Tafeln. Rotes *Pikrat* mit Schmp. 128–129° (Lit.-Schmp.¹³⁾: 131°).

Frakt. B erbrachte aus Methylenchlorid/Methanol 148 mg farbl. Polyeder mit Schmp. 116–117°, bei denen es sich um 2,2'-Bis-[(*β*-naphthyl-methyl)-diphenylsulfat (XXVII) handeln dürfte. Die Verbindung ist alkalilunlöslich und zeigte keine OH-Bande im IR.

$C_{34}H_{26}O_4S$ (530.6) Ber. C 76.96 H 4.94 S 6.04

Gef. C 76.70 H 4.69 S 5.82 Mol.-Gew. 492 (osmometr.)

XXVII-Pikrat: Aus Methanol gelbe Nadeln mit Schmp. 144–145°.

42) J. THIELE und A. WANSCHIEDT, Liebigs Ann. Chem. 376, 269 [1910].

Die Aluminiumoxyd-Säule wurde mit Benzol/Methanol (1:1) eluiert. Der i. Hochvak. destillierte Eindampfrückstand erstarrte beim Animpfen und zeigte Schmp. 67–68°; 502 mg (27%). Aus Benzin kam das 2-[*o*-Hydroxy-benzyl]-naphthalin (XXIV) in farbl. Prismen mit Schmp. 68.5–69.5° (Lit.-Schmp.⁴³⁾: 69°), identisch mit einem Präparat, das wir durch WOLFF-KISHNER-Reduktion des 2-[*o*-Hydroxy-benzoyl]-naphthalins³⁾ gewannen.

$C_{17}H_{14}O$ (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 Gef. C 86.68 H 5.97

Phenylurethan: Farbl. Nadeln mit Schmp. 135.5–136.5° (Benzol/Petroläther).

Versuch 9: Nach dem Zerfall von 8.0 mMol Diazonium-chlorid in 3 *n* HCl wurde wie oben aufgearbeitet. Aus 0.14 g hochvakuumdestilliertem, schwerflüchtigem Neutralanteil kristallisierten 25 mg farbl. Nadeln mit Schmp. 123–124° (Methylenchlorid/Methanol). Vermutlich liegt 2,2'-Bis-[β -naphthyl-methyl]-diphenyläther (XXVI) vor.

$C_{34}H_{26}O$ (450.6) Ber. C 90.63 H 5.82 Gef. C 90.85 H 5.75

Versuch 12: Das Produkt der Photolyse von 4.8 mMol Diazonium-sulfat in 180 ccm 3.5 *n* H₂SO₄ (Quarzbestrahlungsgerät UVM) wurde in Benzol aufgenommen und i. Hochvak. destilliert. Nach Abtrennen der Benzofluorene in Methanol nahmen wir den Mutterlaugen-Rückstand in Benzin auf, worauf 40 mg XXIV kristallisierten. Nach Eindampfen wurde erneut destilliert, worauf aus Methanol mit Pikrinsäure 71 mg 2-Benzyl-naphthalin-pikrat (3.3%) in orangeroten Polyedern mit Schmp. 88–90° erhalten wurden; keine Depression mit einem authent. Präparat.

$C_{17}H_{14} \cdot C_6H_3N_3O_7$ (447.4) Ber. C 61.74 H 3.83 Gef. C 62.22 H 3.95

Vergleichende Photolysen in der Benzolreihe

N-Methyl-N-phenyl-o-phenyldiamin: 2.74 g der öligen Base¹²⁾ (Sdp.₁₁ 179–184°; 13.7 mMol) wurden mit 12 ccm konz. Schwefelsäure in 190 ccm Wasser aufgekocht, bei 0° mit 1.2 Moläquivv. Natriumnitrit diazotiert, mit etwas Harnstoff versetzt und mit Wasser auf 360 ccm ergänzt. In 2 Hälften photolysierte man im Bestrahlungsgerät UVM mit Quecksilberlicht bei 30°. In 60 Min. entwichen 95% Stickstoff. Das Produkt wurde in Benzol aufgenommen und mit 2 *n* NaOH ausgezogen; Ansäuern lieferte keinen phenolischen Anteil. Das Neutralprodukt ging bei 110–112°/0.01 Torr über: 1.50 g *N-Methyl-carbazol* mit Schmp. 78–84° (60.5%). Aus Äthanol farbl. Schuppen mit Schmp. 88.5–89.5° (Lit.-Schmp.⁴⁴⁾: 88°); der Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat war ohne Depression.

o-Amino-diphenyläther: 20 mMol Hydrochlorid der Base⁴⁵⁾ wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit 11 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, bei 0° mit 22 mMol Natriumnitrit in 30 ccm Wasser diazotiert und nach Harnstoffzugabe auf ein Vol. von 180 ccm mit Wasser aufgefüllt. Im Anschluß an die Photolyse erbrachte die übliche Aufarbeitung beim Ansäuern des alkalischen Extrakts 1.63 g *o-Hydroxy-diphenyläther* (44%), der aus Ligroin mit Schmp. 105–106° (Lit.-Schmp.⁴⁶⁾: 107°) kristallisierte. Vom Neutralanteil gingen nur 30 mg bei 95–105°/0.008 Torr über; einige bei 79–80° schmelzende Kristalle gaben in der Mischung mit Dibenzo-furan (Schmp. 83–84°) keine Depression.

⁴³⁾ O. BEHAGHEL und H. FREIENSEHNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 341 [1935].

⁴⁴⁾ H. BURTON und C. S. GIBSON, J. chem. Soc. [London] **125**, 2501 [1924].

⁴⁵⁾ C. M. SUTER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2581 [1929].

⁴⁶⁾ F. ULLMANN und A. STEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 622 [1906].