

VERHALTEN VON DIOXYNAPHTHALINEN BEI DER UMSETZUNG MIT N,N'-DIPHENYLFORMAMIDIN

C. SCHIELE, G. ARNOLD, H. O. KALINOWSKI* und D. HENDRIKS
AEG-TELEFUNKEN, Forschungsinstitut 79, Ulm/Donau

(Received in Germany 28 August 1967; accepted for publication 4 September 1967)

Zusammenfassung—Versuche zur Darstellung verschiedener Dioxyphthalindialdehyde führten in jedem Fall nur zu den Monoaldehyden. Eine Erklärung dafür wird aus spektroskopischen Untersuchungen der Schiff'schen Basen abgeleitet.

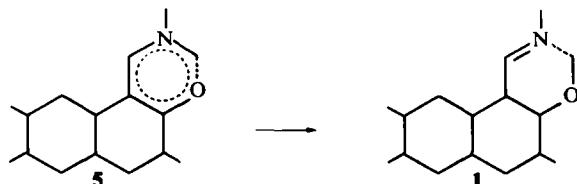
Abstract—Intended syntheses of various dioxyphthalenedialdehydes in every case led only to the monoaldehydes. An explanation has been derived from spectroscopic investigations of the Schiff bases.

VOR kurzem untersuchten wir die Darstellbarkeit einiger Dioxyphthalindialdehyde nach Shoesmith und Haldane;¹ die Wahl dieser Methode erfolgte deshalb, weil sie eine bequeme Kontrolle des Reaktionsablaufes versprach.² Dabei fiel interessanterweise in keinem Falle der gewünschte Dialdehyd an, erhalten wurden lediglich die Monoaldehyde.

Aus den Ergebnissen verschiedener Ansätze zur Darstellung der Dioxydialdehyde, bei denen sowohl mit Dioxyphthalinen wie auch Dioxyphthalinmonoaldehyden als Ausgangsprodukt immer nur die N-Dioxyphthylmethylen(1)-aniline anfielen, muss gefolgert werden, dass mit der Angliederung eines neuen, brückengebunden vorliegenden Ringsystems an den Naphthalingrundkörper offensichtlich eine erhebliche Beeinflussung des Verhaltens des Naphthalinsystems verbunden ist. Derselbe Schluss muss aus den Ergebnissen der Titration wie auch aus der Aufnahme der UV/VIS-Spektren der Schiff'schen Basen gezogen werden. Hierbei wurde folgendes beobachtet:

N-2,3-Dioxyphthylmethylen(1)-anilin (**5**) erwies sich in Eisessig mit 0.1-n-HClO₄ als nicht titrierbar; N-2,6-Dioxyphthylmethylen(1)-anilin (**3**) erwies sich mit einem Potentialsprung von ca. 150 mV als titrierbar; N-2,7-Dioxyphthylmethylen(1)-anilin (**1**) war mit einem Potentialsprung von ca. 200 mV gut titrierbar.

Den UV/VIS-Spektren zufolge verursacht nun ein Übergang von einem apolaren zu einem polaren Lösungsmittel bei **1** und **3** Änderungen in der Struktur des Absorptionsspektrums, während diese bei **5** erhalten bleibt. Das Verhalten der Schiff'schen Basen sollte somit dem nachfolgend skizzierten Gang der Bindungsverhältnisse entsprechen:



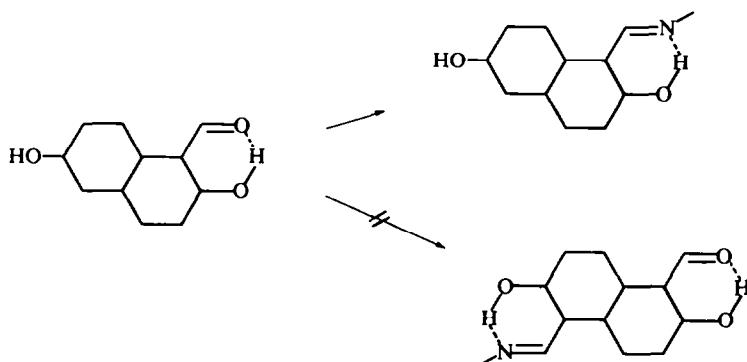
* Teil einer Ingenieurarbeit für das Technikum für Chemie und Physik Prof. Grubler, Isny/Allgäu.

IR-spektroskopisch wird diese Formulierung durch das Auftreten einer relativ scharfen $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 5 um 3300 cm^{-1} bestätigt. Verbindungen 3 und 1 weisen im Gegensatz dazu lediglich eine Brückenbindung zum N-Atom auf; auch die weniger gute Titrierbarkeit von 3 lässt sich aus dem IR-Spektrum interpretieren, da durch einen *p*-Polarisationseffekt der OH-Gruppe in 6-Stellung offensichtlich die Ladungsdichte in der 2-OH-Gruppe zugehörigen C—O-Bindung erhöht wird. Wie aus der Lage der für die Brückenbindung (N . . . H—O) charakteristischen Absorption hervorgeht, hat die stärkere C—O-Bindung auch eine stärkere Brückenbindung zum N-Atom zur Folge, so dass 3 eine gewisse Ähnlichkeit mit 5 aufweist, was auch durch die Lage der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Frequenz bestätigt wird (Tabelle 1).

TABELLE 1

Schiff'sche Base	Azomethingruppe	OH-Gruppe in 2-Stellung	OH-Gruppe in 3-, 6-, 7-Stellung
	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
5	1637	1549	1400 cm^{-1}
3	1633	1557	1358 cm^{-1}
1	1620	1546	1329 cm^{-1}

Unverständlich erschien jedoch noch der Befund, dass selbst beim Einsatz der Monoaldehyde keine Zweitsubstitution stattfand, sondern (bei deutlich wahrnehmbarem Isonitrilgeruch) die ursprünglichen Schiff'schen Basen wieder anfielen.



Hierzu erbrachten jedoch IR-spektroskopische Untersuchungen Aufschlüsse. Ihnen zufolge zeigen die aus 5, 3 und 1 erhaltenen Dioxynaphthaldehyde 6, 4 und 2 bei der Aufnahme ihrer Lösungsspektren in DMSO im Vergleich zu den KBr-Presslingsspektren eine Schwächung ihrer Chelatringbindungen. Dabei wird die $\nu(\text{C}=\text{O})$ um $30-40 \text{ cm}^{-1}$ erhöht, während die Frequenz der für den Chelatring charakteristisch ausgeprägten γCH der Aldehydgruppe absinkt (Tabelle 2).

Im Gegensatz dazu ist bei der Aufnahme der Lösungsspektren der Schiff'schen Basen 5, 3 und 1 in DMSO im Vergleich zu den KBr-Presslingsspektren eine stärkere "Aromatisierung" des Chelatringes zu beobachten (Tabelle 3).

TABELLE 2

Dioxyaldehyd	$\nu(C=O)$		$\gamma(CH)$ Aldehyd	
	KBr	DMSO	KBr	DMSO
6	1639	1671	790	
4	1626	1661	772	765
2	1625	1663	799	770

TABELLE 3

Schiff'sche Base	$\nu(C=N)$		$\nu(C=O)$	
	KBr	DMSO	KBr	DMSO
5	1637	1625	1549	1555
3	1633	1612	1557	1570
1	1620	1622	1546	1572

Damit dürfte nun das zunächst etwas unverständliche Verhalten der Monoaldehyde dadurch seine Erklärung finden, dass die Bildung des den stabilisierteren Chelatring aufweisenden Systems offensichtlich aus dem Grunde bevorzugt ist, weil eine dem Phenanthren analoge LadungsdichteVerteilung darin vorliegt.

EXPERIMENTELLES

N-2,7-Dioxynaphthylmethylen(1)-anilin (1). 24 g 2,7-Dioxynaphthalin wurden mit 60 g Diphenylformamidin unter Zugabe von 200 mg Hydrochinon nach Kuhn² umgesetzt, dabei fielen 48 g eines braungrünen Rohproduktes vom Schmp. 216–219° an. Nach Auskochen mit Äthanol/Anilin 9:1 zur Entfernung nichtumgesetzten Diphenylformamidins und Kristallisation aus Aceton gelbbraune Nadeln vom Schmp. 218–219°. ($C_{11}H_{13}NO_2$ (263·27) Ber: C, 77·54; H, 4·98; N, 5·33. Gef: C, 77·4; H, 5·1; N, 5·3%); IR-Spektrum (KBr): 3100–2600 (OH, NH); 1620 (C=N); 1546 (C=O); 1329 (C—O); 843 (γ CH Naphthring); 691 cm^{-1} (Phenyl); UV/VIS: 240, 355–370 (sehr breit), um 450 nm in n-Hexan; 238 (4,71), um 305 (Schulter), 317 (4·09), 390 (4·08), 432 (10 g ε 4·11), um 450 nm (Schulter) in Methanol.

Natronalkalische Hydrolyse, Ansäuern und Wasserdampfdestillation ergaben ca. 50 mg einer wegen der geringen Ausbeute nicht näher identifizierten Substanz, die in langen, gelben, verfilzen Nadeln vom Schmp. 104–106° anfiel: der Rückstand konnte IR-spektroskopisch als nichthydrolisierte Schiff'sche Base identifiziert werden.

2,7-Dioxynaphthaldehyd(1)(2). Beim Verseifen von 1 mit alkoholischer KOH und Ansäuern der verseiften alkoholischen Lösung fällt schliesslich der Aldehyd 2 als gelbbraunes Rohprodukt an. Kristallisation aus Isopropanol/H₂O und Umkristallisation aus Chloroform führt zu blassgelben Nadeln vom Schmp. 163–164°. Ausbeute etwa 45% (Chargenmittel). ($C_{11}H_8O_3$ (188·17) Ber: C, 70·27; H, 4·29; Gef: C, 70·4; H, 4·3%); IR-Spektrum (KBr): 3380 (OH); 1682, 1645, 1625 (C=O); 1248 (C—O); 886, 844, 830 (γ CH Naphthring); 799 cm^{-1} (brückengebundener Ring).

Zur eindeutigen Identifizierung wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt. Dunkelrote Nadeln vom Schmp. 295° (Z). ($C_{17}H_{12}N_4O_6$ (368·29) Ber: C, 55·44; H, 3·29; N, 15·21. Gef: C, 55·6; H, 3·1; N, 15·2%); IR-Spektrum (KBr): 3400 (OH); 3265 (NH); 1566 (C=N); 1519, 1333 (NO₂); 1278 (C—O); 838, 821 cm^{-1} (γ CH).

Das bei der erneuten Umsetzung von (2) mit Diphenylformamidin resultierende Produkt wurde aus Äthylmethylketon umkristallisiert und fiel danach in gelbbraunen Nadelchen mit einem Schmelzpunkt von 217–218° an. Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Analyse weisen die Substanz als 1 aus.

N-2,6-Dioxynaphthylmethylen(1)-anilin (3). 2,6-Dioxynaphthalin und Diphenylformamidin wurden, wie beschrieben, nach Kuhn² umgesetzt, die ans fallende Schiff'sche Base 3 analog gereinigt. 3 fiel nach der Kristallisation aus Aceton in orangefarbenen, mikrokristallinen Nadeln vom Schmp. 242° (Z) an. ($C_{17}H_{13}NO_2$ (263·27) Ber: C, 77·54; H, 4·98; N, 5·33. Gef: C, 77·2; H, 4·9; N, 5·55 %); IR-Spektrum (KBr): 3070–2600 (OH, NH); 1633 (C=N); 1557 (C=O); 1358 (C—O); 864, 819 (γ CH Naphthring); 682 (Phenyl); 820 cm^{-1} (γ CH Azomethin); UV/VIS: 233, um 255, um 330 nm in n-Hexan (sehr schlecht löslich, Spektrum über 350 nm nicht auswertbar); 234 (4·50), 257 (4·20), um 270 (Schulter), 333 (4·08), um 420 (3·83), um 470 nm ($\log \epsilon$ 3·96) in Methanol.

2,6-Dioxynaphthaldehyd(1) (4). Verbindung (3) lässt sich schon sauer verseifen. Nach Kochen mit HCl/C_2H_5OH fiel der Aldehyd auf Verdünnen mit Wasser als rotbraunes Rohprodukt an. 2-malige Kristallisation aus Isopropanol/ H_2O ergab 4 in gelbbräunlichen Nadeln vom Schmp. 193–195°. 4 wird beim sauren Verseifen im Chargenmittel in etwa 30 % Ausbeute erhalten, da teilweise Verharzung auftritt. Es hat den Anschein, als ob der Harzansfall beim basischen Verseifen geringer wäre. ($C_{11}H_8O_3$ (188·17) Ber: C, 70·27; H, 4·29. Gef: C, 70·5; H, 4·3 %); IR-Spektrum (KBr): 3387, 3250 (OH); 1674, 1626 (C=O); 1244 (C=O); 856, 837, 815 (γ CH); 772 cm^{-1} (brückengebundener Ring).

Zur Identifizierung wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon dargestellt. Rotbraune Nadelchen vom Schmp. 300° (Z). ($C_{11}H_{12}N_4O_6$ (368·29) Ber: C, 55·44; H, 3·29; N, 15·21. Gef: C, 55·2; H, 3·05; N, 15·05 %); IR-Spektrum (KBr): 3430 (OH); 3270 (NH); 1570 (C=N); 1513, 1331 (NO_2); 1269 (C=O); 865, 836, 813 cm^{-1} (γ CH).

Wie 2 wurde auch 4 erneut mit Diphenylformamidin umgesetzt und das resultierende Produkt untersucht. Nach Kristallisation aus Äthylmethylketon fiel eine rotbraune, mikrokristalline Substanz vom Schmp. 243° (Z) an; sie konnte auf Grund des Schmelzpunktes, der Analyse und des IR-Spektrums als 3 erkannt werden.

N-2,3-Dioxynaphthylmethylen(1)-anilin (5). Entsprechende Mengen 2,3-Dioxynaphthalin und Diphenylformamidin wurden, wie beschrieben, umgesetzt, die ans fallende Schiff'sche Base mit Äthanol/Anilin 9:1 ausgekocht, um nicht umgesetztes Diphenylformamidin zu entfernen. 5 fiel nach Umkristallisation aus Methyläthylketon in orangefarbene Nadeln vom Schmp. 203–204° an. ($C_{17}H_{13}NO_2$ (263·27). Ber: C, 77·54; H, 4·98; N, 5·33. Gef: C, 77·5; H, 5·0; N, 5·5 %); IR-Spektrum (KBr): 3370, 3300 (NH); 3225 (OH); 1637 (C=N); 1549 (C=O); 1400 (C=O); 886, 743 (γ CH Naphthring); 683 (Phenyl); 866 cm^{-1} (γ CH Azomethin); UV/VIS: 236, um 255, 265, 295 und 305 Schultern, 317, 410–430 nm (breit) in n-Hexan; 236 (4·67), um 265, 303 (Schultern), 315 (4·13), um 400 (Schulter), 436 nm (10 g ϵ 4·21) in Methanol.

2,3-Dioxynaphthaldehyd(1) (6). Vorversuche ergaben dass sich 5 ebenfalls schon sauer verseifen lässt. Nach Kochen mit HCl/C_2H_5OH fiel dabei der Aldehyd auf Wasserzugabe als braunes Rohprodukt an. Kristallisation aus H_2O/C_2H_5OH lieferte schliesslich 6 in gelbbräunlichen Nadeln vom Schmp. 128–130°. Ausbeute bei der genannten Darstellung etwa 40 % (Chargenmittel). ($C_{11}H_8O_3$ (188·17). Ber: C, 70·27; H, 4·29. Gef: C, 70·0; H, 4·4 %); IR-Spektrum (KBr): 3480, 3400, 3350 (OH); 1639 (C=O); 1241 (C=O); 877, 746 (γ CH); 790 cm^{-1} (brückengebundener Ring).

Zur Identifizierung wurde wieder das 2,4-Dinitrophenylhydrazon hergestellt. Rote, mikrokristalline Nadeln vom Schmp. 284° (Z). ($C_{11}H_{12}N_4O_6$ (368·29). Ber: C, 55·44; H, 3·29; N, 15·21. Gef: C, 55·6; H, 3·24; N, 15·4 %); IR-Spektrum (KBr): 3455 (OH); 3280 (NH); 1572 (C=N); 1515, 1334 (NO_2); 1248 (C=O); 878, 817, 743 cm^{-1} (γ CH).

Verbindung 6 lieferte bei der wiederholten Umsetzung mit Diphenylformamidin (bei der nur ca. 30 % der theoretischen Menge Anilin frei wurden) ein Produkt, das nach Umkristallisation aus Äthylmethylketon in Form orangefarbener Nadelchen vom Schmp. 203–204° anfiel. Schmelzpunkt, Analyse, UV/VIS- und IR-Spektrum wiesen die Substanz als 5 aus.

REFERENCES

- 1 J. B. Shoesmith und J. Haldane, *J. Chem. Soc.* 2405 (1924).
- 2 R. Kuhn und H. A. Staab, *Chem. Ber.* 87, 272 (1954).