

Über neuartige Ringsysteme III

2-Methoxy-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketon

Von

W. KNAPP

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

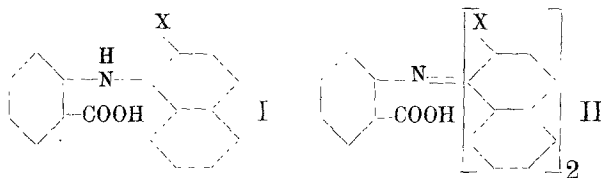
(Eingegangen am 9. 3. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 11. 3. 1937)

Ein weiterer Abschnitt der obgenannten Versuchsreihe¹ erstreckte sich auf die Synthese aromatischer Heterozyklen von einer dem Grundgerüst *A* des 1,8-Phthaloyl-naphthalins beziehungsweise des 1,8-o-Xylylennaphthalins analogen Konfiguration; von diesen sollte nunmehr vorerst² das siebengliedrige stickstoffhaltige Ringsystem *B*



zugänglich gemacht werden; die Bildung von Derivaten desselben mußte sich unter gewissen Voraussetzungen besonders leicht gestalten³.

Erwartungsgemäß veränderte sich zwar die Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=H$)⁴, die auch aus Anthranilsäure und 1-Bromnaphthalin darstellbar ist⁵, wobei unter manchen von den üblichen wenig abweichenden Reaktionsbedingungen als leicht



¹ S. W. KNAPP, Mh. Chem. **60** (1932) 189; **67** (1936) 332 bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **141** (1932) 189; **145** (1936) 196.

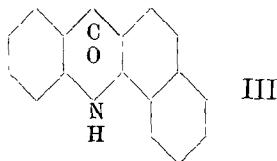
² S. auch W. KNAPP, J. prakt. Chem. **145** (1936) 116.

³ Vgl. C. GRAEBE u. CH. AUBIN, Liebigs Ann. Chem. **247** (1888) 270; J. THIELE u. O. HOLZINGER, Liebigs Ann. Chem. **305** (1899) 96; F. P. 670. 812, Chem. Zbl. (1930, I, 1537); R. WEISS u. L. CHLEDOWSKI, Mh. Chem. **65** (1935) 357; bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b), **144** (1935) 47.

⁴ D. R. P. 145.189, Chem. Zbl. (1903, II, 1097); F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. **355** (1907) 348.

⁵ J. HOUBEN u. W. BRASSERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 3239.

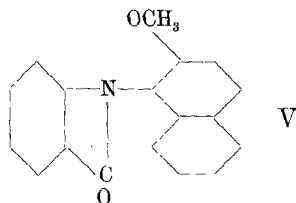
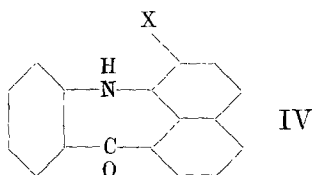
isolierbares Nebenprodukt die noch unbekannte Phenyl-di-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X=H$) entsteht, unter dem Einfluß von Phosphorsäureanhydrid nur zum 3,4-Benzakridon (2,1-Naphthakridon)⁶ III vom Schmp. 365—366°;



dieses wurde bisnun konform aus dem Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäurechlorid mittels wasserfreiem Aluminiumchlorid gewonnen⁷.

Zur Abschirmung der also bevorzugten 2-Stellung im Naphthalinkern erwies sich auch diesmal die Substitution des betreffenden Wasserstoffatoms durch die Methoxylgruppe als wirksam. Die zweckentsprechende Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) erhielt ich sowohl aus o-Chlorbenzoesäure und 1-Amino-2-methoxynaphthalin⁸ als auch — vorteilhafter — aus Anthranilsäure und 1-Brom-2-methoxynaphthalin, dessen Reindarstellung aus Brom und 2-Naphtholmethyläther⁹ vereinfacht werden konnte. Aus den letztangeführten Komponenten resultierte gleichzeitig bei höherer Kondensationstemperatur durch Nebenreaktion die Phenyl-di-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X=OCH_3$).

Nunmehr gelang die Wasserabspaltung mit dem gewünschten Erfolg, zumindest durch Phosphorsäureanhydrid, womit in befriedigendem Ausmaße Ringschluß der Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) zu einer in wässrigen Alkalien unlöslichen gelben Verbindung $C_{18}H_{13}O_3N$, vermutlich



⁶ F. ULLMANN, Liebigs Ann. Chem. 355 (1907) 349.

⁷ Vgl. D. R. P. 590.579, Chem. Zbl. (1934, II, 3846).

⁸ Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel sei auch hier für die Übermittlung einer reichlichen Menge des Präparates herzlichst bedankt.

⁹ W. KNAPP, II. Mitteilung l. c.

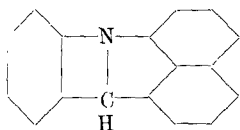
dem 2-Methoxy-1,8-iminonaphthylen-phenylenketon IV ($X = \text{OCH}_3$), vom Schmp. $190\text{--}192^\circ$, eintrat.

Die Diskrepanz in den Schmp. der Ringsysteme III und IV erscheint zunächst höchst auffällig, doch überschreitet sie unter Berücksichtigung des Unterschiedes zwischen dem sehr hoch schmelzenden Akridon und dem Anthrachinon kaum die analoge Distanz zwischen letzterem und dem 1,8-Phthaloylnaphthalin¹⁰. Übrigens besitzt das neue Ringschlußprodukt nicht die Eigenschaften eines tertiären Amins, so daß ich von der Annahme, es könne ja auch das o-(2-Methoxy-naphthyl-1-)aminobenzoessäure-laktam V vorliegen, absehen durfte.

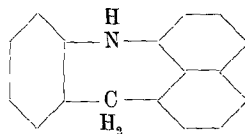
Im Gegensatz zur verhältnismäßig glatten Umwandlung des Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäurechlorids in das 3,4-Benzakridon III wirkte wasserfreies Aluminiumchlorid nicht im gleichen Sinne auf das allerdings nur gleichartig bereitete, aber weder isolierte noch identifizierte Chlorid (?)¹¹ der Säure I ($X = \text{OCH}_3$), indem letztere Ringschlußmethode anscheinend andere Dehydratisierungsprodukte lieferte; infolge äußerer Umstände ist deren Untersuchung noch nicht zum Abschluß gediehen; sie sind wahrscheinlich¹¹ Derivate des Stammkörpers VI.

Bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf die Säuren I ($X = \text{H}$) wie I ($X = \text{OCH}_3$) konnte ich nur weitgehende Sulfurierung feststellen.

Unvorhergesehenerweise bereitet die Entmethylierung der Säure I ($X = \text{OCH}_3$) sowie des Ringkörpers IV ($X = \text{OCH}_3$) noch nicht überwundene Schwierigkeiten; sie sollte ein für die Reduktion zu den sicher interessanten¹² Grundsystemen dieser Reihe



VI



VII

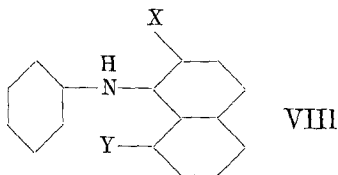
¹⁰ A. RIECHE, H. SAUTHOFF und O. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1371.

¹¹ Vgl. dazu D. R. P. 571.449. Chem. Zbl. (1933, I, 3969); O. J. MAGIDSON und A. M. GRIGOROWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 866; W. DIRSCHERL und H. THRON, Liebigs Ann. Chem. **504** (1933) 297; W. BORSCHKE, F. RUNGE und W. TRAUTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1315.

¹² Vgl. A. KLIEGL, I. TANASESCU, K. LEHMSTEDT und deren Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936).

geeigneteres Ausgangsmaterial ergeben. Ich führte daher auch Kondensationen zwischen 1-Amino-2-oxynaphthalin und o-Chlorbenzoesäure einerseits, von Anthranilsäure mit 1-Brom-2-oxynaphthalin andererseits durch, ohne vorläufig brauchbare Resultate erzielen zu können. Der Aufbau des 1,8-Iminonaphthylphenylenketons IV ($X=H$) aus dem Phenyl-(8-carboxynaphthyl-1-)amin VIII ($X=H$, $Y=COOH$) bildet den Gegenstand noch im Gange befindlicher Versuche.

Die Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=H$) und die Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) zersetzen sich beim Erhitzen über ihre Schmelztemperatur unter Abgabe von Kohlendioxyd und gehen dabei in das Phenyl-(naphthyl-1-)amin VIII ($X=H$, $Y=H$)¹³ beziehungsweise in das Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin VIII ($X=OCH_3$, $Y=H$)¹⁴ über.



Experimenteller Teil.

Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=H$)
und

Phenyl-di-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X=H$).

Eine Lösung von 5 g 1-Bromnaphthalin und 3 g Anthranilsäure in 35 cm³ Nitrobenzol erhitze ich nach Zugabe von 3 g geglühtem, gepulvertem Kaliumcarbonat und 0.1 g „Naturkupfer C“ am Rückflußkühler im Ölbad vier Stunden zum beginnenden Sieden. Das Lösungsmittel wurde dann mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückbleibende dunkelbraune Flüssigkeit mit etwas Alkalihydroxyd versetzt, mit heißem Wasser stark verdünnt und noch warm von öligen Produkten abgegossen. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure fällte daraus hellviolette Flocken, die nach dem Trocknen mit 200 cm³ heißem Alkohol digeriert wurden. Nach dem Erkalten saugte ich die zurückbleibende Phenyl-di-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X=H$) scharf ab und löste sie aus warmem Nitrobenzol um. Die schwach grünlichen Kristalle

¹³ J. STREIFF, Liebigs Ann. Chem. **209** (1881) 152.

¹⁴ A. WAHL und R. LANTZ, C. R. Acad. Sci. Paris **175** (1922) 174.

schmolzen von 272—274° unter Dunkelfärbung. Ausbeute 15 % der Theorie.

0.1252 g Subst.: 0.3809 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₂₇H₁₉O₃N. Ber. C 83.26, H 4.92.

Gef. „ 82.97, „ 4.99.

Die gelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelbgrün unter blaugrüner Fluoreszenz. Die Alkalisalze sind amorph und in mäßig verdünnten Alkalien schwer löslich.

Das alkoholische Filtrat verdünnte ich in der Wärme mit Wasser unter Anreiben bis zur beginnenden Kristallisation und reinigte die so erhaltene Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) weiter mit wässrigem Aceton unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Hellgraue Blättchen, die sich bei 207° verflüssigten. Ausbeute 35 % der Theorie.

Die Alkalisalze dieser Säure kristallisierten nur in gereinigtem Zustand leicht.

Die Mutterlauge enthielten bei Nichtanwendung von Tierkohle größere Mengen harziger, violett-färbiger Verunreinigungen. Diese bildeten sich in geringerem Maße, wenn Amylalkohol als Reaktionsmedium diente, doch schwankten dabei die Ausbeuten an Säure I (X=H) erheblich, während die Bildung der Säure II (X=H) ganz unterblieb.

3,4-Benzakridon III.

2 g Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I (X=H) löste ich in 50 cm³ fast siedendem Toluol, fügte rasch 10 g Phosphorsäureanhydrid hinzu und erhitzte das Gemisch unter Feuchtigkeitsausschluß drei Stunden zum Sieden. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abtreiben des Lösungsmittels digerierte ich den festgewordenen Rückstand mehrmals mit heißer verdünnter Natronlauge. Das Ringschlußprodukt ergab aus Nitrobenzol gelbe Kristalle vom Schmp. 365—366° unter beginnender Zersetzung. Es ist (wie Akridon) in alkoholischer Natronlauge leicht löslich, ohne beim Verdünnen mit Wasser wieder auszufallen.

1-Brom-2-methoxynaphthalin.

Löst man 15,8 g 2-Naphtholmethyläther statt in 165 cm³¹⁵ nur in 100 cm³ Eisessig, so scheidet sich nach dem Einfließen der berechneten Menge Brom unter Rühren und Kühlen das entstandene Brommethoxynaphthalin rasch und fast zur Gänze kristallinisch ab. Nach dem Abpressen kann es aus Alkohol umgelöst werden. Ausbeute 80 % der Theorie.

¹⁵ In der II. Mitteilung, I. c., steht durch ein Versehen die Zahl 65.

Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X = OCH_3$) und Phenyl-di-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X = OCH_3$).

5 g 1-Brom-2-methoxynaphthalin, 3 g Anthranilsäure, 3 g feingemahlenes trockenes Kaliumcarbonat und 0.1 g „Naturkupfer C“ erhitzte ich mit 40 cm³ Nitrobenzol unter Rückfluß vier Stunden zum gelinden Sieden der Lösung. Bei der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mußte die wässerig-alkalische Lösung wieder stark verdünnt und noch warm filtriert werden. Das durch Chlorwasserstoffsäure ausgeflockte grau-violette Substanzgemenge extrahierte ich erschöpfend mit 200 cm³ kochendem Alkohol, wobei die Phenyl-di-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure II ($X = OCH_3$) zurückblieb, die aus heißem Nitrobenzol fast farblose Kristalle vom Schmp. 250—251° lieferte. Ausbeute 15 % der Theorie.

0.1148 g Subst.: 0.3249 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₂₉H₂₃O₄N. Ber. C 77.47, H 5.16.

Gef. „ 77.19, „ 5.26.

Die Alkalisalze dieser Säure sind schon feinkristallin. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich kalt olivgrün, dann olivbraun, in der Wärme ohne Auftreten von Fluorescenz blan, schließlich dunkellila.

Das abfallende alkoholische Filtrat verdünnte ich mit wenig Wasser und kristallisierte die ausgefällte Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X = OCH_3$) mehrmals aus 90 % igem Alkohol (Tierkohle) um. So erhielt ich grünliche Nadeln, die bei 208—209° schmolzen. Ausbeute 35 % der Theorie.

0.1195 g Subst.: 0.3221 g CO₂, 0.0564 g H₂O.

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. C 73.69, H 5.16.

Gef. „ 73.51, „ 5.28.

Die Alkalisalze sind verhältnismäßig schwer löslich und außerordentlich kristallisationsfähig. Konzentrierte Schwefelsäure wird orangerosa, beim Erwärmen dunkelgrün unter grüner Fluorescenz, dann stahlblau, endlich purpurfarben.

Auch in diesem Falle entstanden unerwünschte violette Farbkörper, deren Auftreten bei herabgesetzter Kondensationstemperatur (Amylalkohol) mehr oder weniger verhindert werden konnte. Doch litt dabei die Ausbeute an obigem Hauptprodukt, während sich Säure II ($X = OCH_3$) gar nicht nachweisen ließ.

Die Kombination: 1-Amino-2-methoxynaphthalin + o-Chlorbenzoesäure zeitigte keinen Vorteil, indem das Reaktionsprodukt von nicht vollkommen umgesetzter Ausgangssäure mittels der Alkalisalz-Löslichkeiten getrennt werden mußte.

2-Methoxy-1, 8-iminonaphthylen-phenylenketon IV
($X=\text{OCH}_3$).

In die heiße Lösung von 2 g Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=\text{OCH}_3$) in 50 cm³ Toluol gab ich 10 g Phosphorsäureanhydrid, das sich alsbald dunkelgrün färbte. Nach dreistündigem Erhitzen des Gemisches unter Feuchtigkeitsabhaltung fügte ich noch in der Wärme vorsichtig (durch den Kühler) Wasser hinzu, ließ mehrmals aufkochen und filtrierte möglichst rasch von schwerlöslichen Beimengungen ab. Aus der wässrig-toluolischen Flüssigkeit entfernte ich das Toluol durch Destillation und isolierte das Reaktionsprodukt von der Phosphorsäure. Durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter wässriger Natronlauge wurde unverändertes Ausgangsmaterial abgesondert und der ockerfarbige Rückstand aus Eisessig-Nitrobenzol-Mischung umgelöst. Gelbe Kristalle vom Schmp. 190—192°. Ausbeute 20 bis 25 % der Theorie.

0'1076 g Subst.: 0'3084 g CO₂, 0'0476 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₂N. Ber. C 78'51, H 4'76.

Gef. „ 78'17, „ 4'95.

In wässrig-verdünnten und -konzentrierten Alkalien, sowie in wässrig-verdünnter als auch -konzentrierter Chlorwasserstoffsäure ist das Kondensationsprodukt so gut wie unlöslich, wohl aber — ähnlich dem 3,4-Benzakridon III — leicht in alkoholischem Alkalihydroxyd. Dabei tritt Aufspaltung zu einer farblosen, noch nicht näher untersuchten Säure ein. Die Farbe konzentrierter Schwefelsäure schlägt von rotorange beim Erwärmen über dunkelgrün mit gleicher Fluoreszenz nach braunviolett um. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt rasch verschwindendes Dunkelrot.

Das in Toluol (weniger in anderen organischen Lösungsmitteln) schwer lösliche Nebenprodukt der Wasserentziehung konnte noch nicht rein kristallisiert erhalten werden. Es war zu einem Teil in Alkalien mit violetter Fluoreszenz löslich, ebenso in Alkohol, während Eisessig sowie konzentrierte Schwefelsäure hellblau schimmerten. Demnach scheint darin ein Abkömmling des Akridons (Akridins?) enthalten zu sein.

Beim Erwärmen einer benzolischen Lösung der Säure I ($X=\text{OCH}_3$) mit Phosphorpentachlorid entstand eine rotbraune Mischung, die durch wasserfreies Aluminiumchlorid augenscheinlich nicht weiter verändert wurde. Das bei der Aufarbeitung erhaltene gelbbraune Produkt war teilweise alkalilöslich und nicht identisch mit dem Keton IV ($X=\text{OCH}_3$).

Phenyl-(naphthyl-1-)amin VIII ($X=H$, $Y=H$) und Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin VIII ($X=OCH_3$, $Y=H$).

Erhitzt man die Phenyl-(naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=H$) trocken im Ölbad wenige Grade über ihre Schmelztemperatur, so entweicht in Strömen Kohlendioxyd. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in wenig Alkohol aufgenommen. Die durch Wasser in feiner verteiltem Zustand wieder ausgefällte Substanz behandelte ich mit verdünntem Alkalihydroxyd, um saure Anteile zu entfernen; der Rückstand kristallisierte aus verdünntem Alkohol und zeigte den Schmp. 60° des Phenyl-(naphthyl-1-)amins.

In gleicher Weise erhielt ich aus der Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin-o-carbonsäure I ($X=OCH_3$) durch Decarboxylierung das Phenyl-(2-methoxy-naphthyl-1-)amin in farblosen Prismen, die von $82-83^\circ$ schmolzen.

0'1088 g Subst.: 0'3257 g CO_2 , 0'0603 g H_2O .

$C_{17}H_{15}ON$. Ber. C 81'89, H 6'07.

Gef. „ 81'64, „ 6'20.

Konzentrierte Schwefelsäure wurde beim Erwärmen blau, auf Zugabe von (konzentrierter) Salpetersäure rot im Gegensatz zum methoxylfreien Derivat, bei dem Blaufärbung zu beobachten war.

Diese Arbeit erfuhr wieder eine sehr dankenswerte Förderung durch Herrn Prof. H. MARK.