

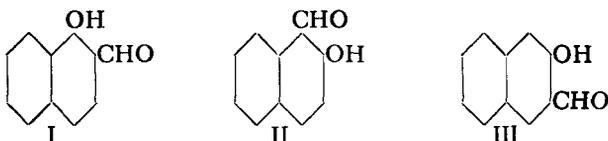
386. Theodor Boehm und Elmar Profft:

Zur Kenntnis des dritten ortho-Oxynaphthaldehyds und der isomeren  $\beta$ -Naphthocumarine.

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

Eingegangen am 3. Januar 1931.

Von den drei möglichen ortho-Oxynaphthaldehyden waren bisher



nur zwei bekannt, der  $\alpha$ -Oxynaphthaldehyd (I) und einer der beiden  $\beta$ -Oxynaphthaldehyde, dem man gemeinhin die Formel II zuerkennt, obwohl, wie S i m o n i s in seiner Monographie<sup>1)</sup> der Cumarine (S. 279) vermerkt, diese Konstitution nicht eindeutig sichergestellt ist. Vor einigen Jahren haben Z e t z s c h e und Mitarbeiter<sup>2)</sup> versucht, den isomeren  $\beta$ -Oxynaphthaldehyd III durch katalytische Reduktion des entsprechenden Naphtholcarbonsäurechlorids darzustellen. Die Versuche hatten jedoch mit negativem Erfolge geendet. Die Gründe, auf welche die Autoren das Mißlingen zurückführen, erscheinen allerdings nicht stichhaltig genug.

Wir haben uns nunmehr der gleichen Aufgabe unterzogen und vermochten in der Tat, ein besseres Resultat zu erzielen. Ebenso wie die genannten Autoren bedienten wir uns des Verfahrens von R o s e n m u n d<sup>3)</sup>, Ausgangsmaterial war die 2-Oxynaphthalin-carbonsäure-(3) (2,3-Oxynaphthoesäure). Die Säure wurde acetyliert und das Acetylderivat in das Säurechlorid übergeführt. Das Chlorid wurde mittels Palladium katalytisch reduziert. Die Verseifung des entstandenen 2-Acetoxy-naphthalin-aldehyds-(3) bereitete keine Schwierigkeiten.

Der auf diese Weise gewonnene  $\beta$ -Naphtholaldehyd ist nicht identisch mit dem zuerst von K a u f f m a n n<sup>4)</sup>, später von G a t t e r m a n n und v. H o r l a c h e r<sup>5)</sup> nach verschiedenen Methoden dargestellten Naphtholaldehyd. Es ist damit der endgültige Beweis erbracht, daß der K a u f f m a n n s c h e Aldehyd nicht, wie K a u f f m a n n selbst angenommen hatte, der  $\beta$ -Naphthol- $\beta$ -aldehyd, sondern der  $\beta$ -Naphthol- $\alpha$ -aldehyd ist, wie G a t t e r m a n n, wohl im Hinblick auf die erfahrungsgemäß größere Beweglichkeit des  $\alpha$ -Wasserstoffatoms im  $\beta$ -Naphthol, formuliert hatte.

<sup>1)</sup> S i m o n i s, „Die Cumarine“, Stuttgart 1916.

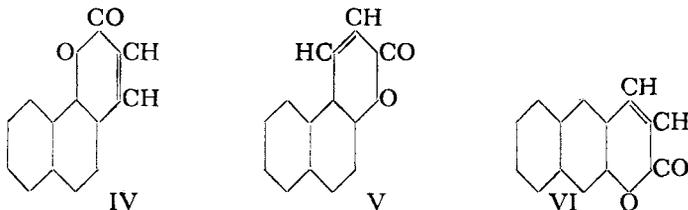
<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 9, 177 (1926).

<sup>3)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 51, 585 (1918).

<sup>4)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 804 (1882).

<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32, 285 (1899).

Nach der Synthese des neuen  $\beta_2$ -Naphtholaldehyds war weiterhin auch die Möglichkeit gegeben, die Unklarheiten zu beseitigen, die bislang hinsichtlich der Konstitution der isomeren  $\beta_2$ -Naphthocumarine bestanden. Den drei isomeren ortho-Oxynaphthaldehyden entsprechen drei isomere Naphthocumarine<sup>6)</sup>:



und es sind in der Literatur bereits drei Naphthocumarine verzeichnet.

Über die Struktur des  $\alpha$ -Naphthocumarins (IV) bestehen auf Grund seiner Abstammung vom  $\alpha$ -Naphthol keine Zweifel. Was die  $\beta_2$ -Naphthocumarine anbelangt, so ist eines von ihnen von Kauffmann aus dem von ihm dargestellten  $\beta_2$ -Naphtholaldehyd nach Perkin erhalten worden. Dieses  $\beta_2$ -Naphthocumarin besitzt den Fp. 118°. Nach dem, was soeben über die Konstitution des Kauffmannschen  $\beta_2$ -Naphtholaldehydes gesagt worden ist, kommt diesem  $\beta_2$ -Naphthocumarin die Formel V zu.

Ein zweites  $\beta_2$ -Naphthocumarin haben v. Pechmann und Welsh<sup>7)</sup> beschrieben. Das von diesen Autoren dargestellte Produkt besaß den Fp. 141° und wird in der Literatur als Iso- $\beta_2$ -naphthocumarin geführt. Über seine Konstitution vermochten die Autoren seinerzeit nichts Positives anzugeben.

Nach Klarstellung der Konstitution des Kauffmannschen  $\beta_2$ -Naphthocumarins bliebe für das Pechmannsche Produkt nur die Formel VI übrig. Als wir aber unseren  $\beta_2$ -Naphtholaldehyd der Perkinschen Reaktion unterwarfen, resultierte ein Produkt, das entgegen der Erwartung mit dem „Iso- $\beta_2$ -naphthocumarin“ von Pechmann keine Übereinstimmung zeigte. Ohne Zweifel besitzt aber unser Naphthocumarin (Fp. 163°) die Formel VI.

Durch Nachprüfung der Pechmannschen Versuche wurde daraufhin festgestellt, daß durch Kondensation von  $\beta_2$ -Naphthol mit Apfelsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure — genau nach Vorschrift von Pechmann und Welsh — ein Produkt entsteht, das bei 118° schmilzt, und das identisch ist mit dem  $\beta_2$ -Naphthocumarin von Kauffmann. Dagegen erhält man nach dem gleichen Verfahren aus  $\alpha$ -Naphthol, das übrigens nach Angabe Pechmanns überhaupt nicht reagieren soll, ein Produkt mit dem von Pechmann angegebenen Schmp. 141°, wie auch schon Bartsch<sup>8)</sup> beobachtet

<sup>6)</sup> Eigentlich: „Benzocumarine“, doch soll die alte Bezeichnung „Naphthocumarine“ hier wegen der Gegenüberstellung mit den früheren Arbeiten beibehalten werden.

<sup>7)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17, 1646 (1884).

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1966 (1903).

hat, und dieses Produkt ist das  $\alpha$ -Naphthocumarin (IV), das auch nach einem anderen Verfahren von Bezdzik und Friedländer<sup>9)</sup> dargestellt worden ist.

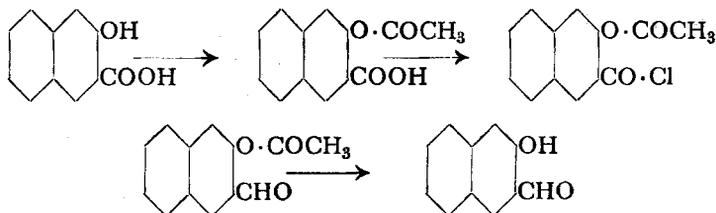
Es ist demnach mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß v. Pechmann und Welsh das  $\alpha$ -Naphthocumarin in den Händen gehabt haben. Ein Iso- $\beta$ -naphthocumarin mit dem Schmp. 141° existiert jedenfalls nicht und ist aus der Literatur zu streichen.

Der Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd unterscheidet sich hinsichtlich seiner Reaktionsfähigkeit in nichts von den beiden anderen Naphtholaldehyden. Da bisher auch keine Abkömmlinge des Iso- $\beta$ -naphtholaldehyds bekannt waren, wurde eine Anzahl von Derivaten dargestellt, über welche im Versuchsteil berichtet wird.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Synthese des Iso- $\beta$ -naphtholaldehyds.

Die Darstellung des 2-Oxynaphthaldehyds(3) erfolgte gemäß dem Schema:



Die 2-Oxynaphthalin-carbonsäure(3) wurde nach Gradenwitz<sup>10)</sup> acetyliert und aus 50%iger Essigsäure umkristallisiert. Das gut getrocknete Acetylderivat wurde mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid übergeführt: 8 g Acetoxynaphthoesäure wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 10 ccm Thionylchlorid versetzt und bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Nach einer Viertelstunde war die Reaktion beendet. Der Kolben wurde zwecks Vertreibens des restlichen Thionylchlorids an die Saugpumpe angeschlossen, wobei auf einem Wasserbade mäßig erwärmt wurde. Das Säurechlorid wurde schließlich aus heißem Ligroin umkristallisiert. Gelblich-weiße Nadeln, die bei 99 bis 100° schmelzen (Graff, Liebigs Ann. 367, 253 [1909], gibt als Schmp. 89° an).

#### Reduktion des 2-Acetoxy-naphthoesäure-(3)-chlorids.

7.5 g des Chlorids wurden in 40 ccm reinem, über Natrium destilliertem Xylol gelöst und auf Zusatz von 1 g Bariumsulfat-Palladiumkatalysator nach Rosenmund während 6 bis 7 Stunden bei 130

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. 30, 280 (1909).

<sup>10)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 2624 (1894).

bis 140° (Ölbadtemperatur) reduziert. Der erforderliche Wasserstoff wurde einem Kipp entnommen, mit alkalischer Bleiacetatlösung und Kaliumpermanganatlösung gewaschen und mittels konzentrierter Schwefelsäure und Calciumchlorid getrocknet. Als Katalysiergefäß diente ein 30 cm langes, 4 cm weites Reagenrohr, das mit einem doppelt durchbohrten Korken versehen war. Durch die eine Bohrung führte das Einleitungsrohr für Wasserstoff bis zum Boden des Gefäßes, durch die andere Öffnung ein langes, oben in spitzem Winkel zurückgebogenes Glasrohr als Ableitung für das Gasgemisch aus überschüssigem Wasserstoff und der bei der Reduktion entstehenden Salzsäure.

Die nach beendeter Operation heiß vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde unter vermindertem Druck bei 60° auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Der Rückstand erstarrte nach einigem Stehen in Eiskühlung. Durch Abpressen auf Ton und gleichzeitiges Waschen mit Petroläther und wenig Alkohol wurde ein trockenes Pulver erhalten, das aus heißem Benzol oder Xylol umkristallisiert wurde. Es resultierten hellgelbe Nadeln, die bei 100 bis 101° schmolzen. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 50% der Theorie.

0.1473 g Sbst.: 0.3927 g CO<sub>2</sub>, 0.0636 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (214.08). Ber.: C 72.87, H 4.71.  
Gef.: C 72.71, H 4.80.

Der 2-Acetoxy-naphthaldehyd ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform, Essigsäure und Benzol. In Wasser ist er unlöslich.

Beim Umkristallisieren des eben beschriebenen, auf Ton gesäuberten Hydrierungsproduktes schieden sich mitunter in dem warmen Xylol geringe Mengen eines schwer löslichen, bei 156° schmelzenden Stoffes ab, der als das Anhydrid der Acetoxy-naphthoesäure identifiziert wurde.

0.0968 g Sbst.: 0.2497 g CO<sub>2</sub>, 0.0366 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (442.15). Ber.: C 70.56, H 4.11.  
Gef.: C 70.36, H 4.20.

Verseifung des 2-Acetoxy-naphthaldehyds. Das ungereinigte Hydrierungsprodukt wurde in wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge 2-n-Kalilauge verseift. Die entstandene braunrote Lösung wurde unter weiterer Kühlung mit der berechneten 2-n-Schwefelsäure neutralisiert. Hierauf wurde ausgeäthert, die alkoholisch-ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum auf dem Wasserbade eingedampft. Der gelbbraune Rückstand wurde wiederum in Äther gelöst und mit Natriumbisulfatlösung geschüttelt. Hierbei schied sich die Bisulfatverbindung des Oxynaphthaldehyds in Form farbloser Kristalle aus. Nach zweistündigem Stehen unter Eiskühlung wurden die Kristalle abgesaugt, dann in Wasser aufgeschlämmt und mit verdünnter Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich der Aldehyd in gelben, glänzenden Blättchen ab. Zur Analyse wurde aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert. Hierbei

resultierten gelbe Tafeln, die bei 99 bis 100° schmolzen. Die Ausbeute betrug, bezogen auf das Säurechlorid, 40%.

0.1223 g Sbst.: 0.3416 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (172.06). Ber.: C 76.72, H 4.69.  
Gef.: C 76.81, H 4.71.

Der 2-Oxynaphthaldehyd(3) ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser löst er sich schwer.

Durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin läßt sich der Aldehyd leicht wieder in das oben beschriebene Acetylderivat vom Schmp. 100 bis 101° überführen.

## 2. Derivate des Iso-β-naphthaldehyds.

Phenylhydrazon. 0.9 g Iso-β-naphthaldehyd wurden in Eisessig gelöst und dazu 0.6 g Phenylhydrazin, im gleichen Volumen Eisessig gelöst, gegeben. Das Hydrazon fiel sofort in gelblichen Kristallen aus. Aus Alkohol kristallisierte es in Rhomben, die zwischen 246 bis 248° schmolzen.

0.0734 g Sbst.: 6.8 ccm N (762 mm, 26°).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> (262.12). Ber.: N 10.69.  
Gef.: N 10.65.

Das Phenylhydrazon löst sich in Essigäther, Chloroform, Eisessig und Benzol. Schwer löslich ist es in Alkohol und Äther.

p-Nitrophenylhydrazon: braungelbe, glänzende Blättchen, die bei 271 bis 273° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol.

0.1570 g Sbst.: 18.2 ccm N (760 mm, 19°).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (307.1). Ber.: N 13.67.  
Gef.: N 13.55.

Semicarbazon: bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, weiße Nadeln, die über 270° schmelzen.

0.0850 g Sbst.: 13.6 ccm N (759 mm, 23°).

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (229.10). Ber.: N 18.33.  
Gef.: N 18.43.

Oxim: kristallisiert aus Eisessig oder aus Alkohol in weißen Spießen, die bei 207° unter Zersetzung schmelzen.

0.1307 g Sbst.: 8.3 ccm N (765 mm, 22°).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N (187.08). Ber.: N 7.48.  
Gef.: N 7.40.

Anil. 0.6 g Iso-β-naphthaldehyd wurden mit 0.35 g Anilin auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das festgewordene Produkt mit wenig Alkohol verrieben und abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet das Anil goldglänzende Blättchen, die bei 158 bis 159° schmelzen.

0.0805 g Sbst.: 4 ccm N (753 mm, 19°).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>ON (247.11). Ber.: N 5.67.  
Gef.: N 5.76.

Das Anil löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Essigäther, schwerer in Eisessig und Alkohol.

*p*-Nitrophenylhydrazon des 2-Acetoxy-naphthaldehyds (3). 0.5 g des Acetoxy-naphthaldehyds wurden in Eisessig gelöst und eine Lösung von 0.35 g *p*-Nitrophenylhydrazin in Eisessig hinzugefügt. Das Hydrazon fiel alsbald aus, und zwar in gelben Nadeln. Fp. 213 bis 214°.

0.0764 g Sbst.: 7.8 ccm N (774 mm, 19°).

$C_{19}H_{15}O_4N_3$  (349.13). Ber.: N 12.03.

Gef.: N 12.16.

Semicarbazon des 2-Acetoxy-naphthaldehyds (3). 0.35 g Semicarbazidhydrochlorid wurden in wenig Wasser gelöst und eine alkoholische Lösung von 0.65 g Acetoxy-naphthaldehyd und 0.3 g Kaliumacetat hinzugefügt. Nach einiger Zeit kristallisierte das Semicarbazon aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten, die bei 211 bis 212° schmolzen.

0.0514 g Sbst.: 6.8 ccm N (766 mm, 24°).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$  (271.12). Ber.: N 15.48.

Gef.: N 15.33.

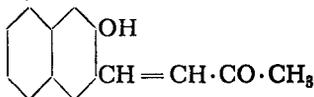
Oxim des 2-Acetoxy-naphthaldehyds (3): kristallisiert aus Alkohol in farblosen Plättchen, die bei 202 bis 203° schmelzen.

0.1208 g Sbst.: 6.4 ccm N (765 mm, 21°).

$C_{13}H_{11}O_3N$  (229.1). Ber.: N 6.11.

Gef.: N 6.19.

$\beta$ -Oxy- $\beta$ -naphthyliden-aceton.



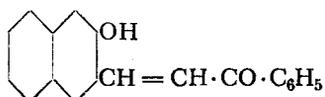
2.3 g Iso- $\beta$ -naphthaldehyd wurden in 8 g 10%iger Natronlauge gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 1 g Aceton in 9 ccm Alkohol versetzt. Nach jedem Zusatz wurde kräftig geschüttelt. Hierauf wurden Wasser und so viel Alkohol nachgefüllt, daß eine klare rotbraune Lösung entstand und das Gesamtvolumen 500 ccm betrug. Unter zeitweiligem Schütteln wurde das Gemisch vierzehn Tage lang bei Zimmer-Temperatur stehengelassen. Dann wurde mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Hierbei fielen hellgelbe Flocken aus. Nach dem Absitzen wurde abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen. Das Rohprodukt schmolz unscharf gegen 177°. Durch Umkristallisieren aus Benzol ließ es sich von unverändertem Aldehyd trennen. Es resultierten gelbe Nadeln, die bei 207 bis 208° schmolzen. Ausbeute rund 30% der Theorie.

0.1852 g Sbst.: 0.5368 g  $CO_2$ , 0.0950 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{12}O_2$  (212.10). Ber.: C 79.24, H 5.66.

Gef.: C 79.05, H 5.70.

Das Oxynaphthylidenaceton ist schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, etwas leichter löst es sich in Chloroform, Essigäther und Aceton.

$\beta$ -Oxy- $\beta$ -naphthyliden-acetophenon.

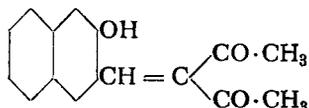
2.7 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd wurden in 8 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und nach und nach mit einer Lösung von 1.9 g Acetophenon in 3 ccm Alkohol und 7 ccm Natronlauge unter fortlaufendem Schütteln versetzt. Dann wurde mit Wasser und so viel Alkohol, daß eine klare, dunkelrote Lösung resultierte, auf 500 ccm aufgefüllt und das Gemisch mehrere Tage lang unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmer-Temperatur stengelassen. Schon nach drei Tagen hatten sich rotviolette Krusten abgesetzt. Dabei hatte sich die Farbe der Lösung aufgehellt. Nach etwa 14 Tagen wurde das abgeschiedene kristalline Produkt, das das Natriumsalz des Kondensationsproduktes darstellt, abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Mit Hilfe von verdünnter Essigsäure wurde das Natriumsalz in das freie Keton übergeführt. Dieses bildet, aus Benzol umkristallisiert, gelbe Nadeln, die bei 188 bis 189° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.1202 g Sbst.: 0.3667 g CO<sub>2</sub>, 0.0548 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (274.11). Ber.: C 83.17, H 5.15.

Gef.: C 83.20, H 5.07.

Das  $\beta$ -Oxynaphthyliden-acetophenon ist löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Benzol.

 $\beta$ -Oxy- $\beta$ -naphthyliden-acetylaceton.2 = [ $\beta$ , $\beta$ -Diacetyl-vinyl-]naphthol-(3).

3.5 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd und 2 g Acetylaceton wurden in 13 ccm Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 5 Tropfen Piperidin hinzugefügt. Das Gemisch wurde in verschlossenem Gefäß drei Tage bei Zimmer-Temperatur stengelassen. Nach dieser Zeit hatten sich aus der Lösung reichliche Mengen von gelben Kristallen abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ.

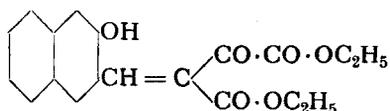
Das Oxynaphthyliden-acetylaceton kristallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln, die bei 162 bis 163° schmelzen.

0.2033 g Sbst.: 0.5623 g CO<sub>2</sub>, 0.1004 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (254.11). Ber.: C 75.56, H 5.55.

Gef.: C 75.44, H 5.49.

Das Keton ist, abgesehen von Äther, in den gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich.

$\beta$ :Oxy- $\beta$ :naphthyliden-oxalessigester.

Während der 2,1-Oxynaphthaldehyd nach Bartsch<sup>11)</sup> mit Oxalessigester nicht reagiert, gelingt die Kondensation mit dem 2,3-Oxynaphthaldehyd glatt.

2.5 g Iso- $\beta$ :naphtholaldehyd und 2.8 g Oxalessigester wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und 5 Tropfen Piperidin hinzugefügt. Das Gemisch wurde verschlossen in der Kälte stehengelassen. Nach einem Tage begann Abscheidung von gelben Kristallen, die sich weiterhin verstärkte. Das Kondensationsprodukt, das einen Schmelzpunkt von 110° zeigte, wurde abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hierbei wurden gelbe Würfel erhalten, die bei 112 bis 113° schmolzen. Ausbeute rund 80% der Theorie.

0.2370 g Sbst.: 0.5775 g CO<sub>2</sub>, 0.1112 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (342.14). Ber.: C 66.64, H 5.30.

Gef.: C 66.46, H 5.21.

Der 2-Oxynaphthyliden-monoxalessigester ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich.

Daß bei dieser Kondensation kein Ringschluß erfolgt, erhellt, abgesehen von der Analyse, daraus, daß sich die Hydroxylgruppe acetylieren läßt.

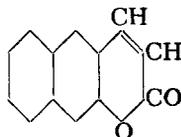
0.8 g des Kondensationsproduktes wurden mit 1.5 g Acetanhydrid und 0.5 g Natriumacetat auf dem Wasserbade während einer halben Stunde erhitzt. Dabei entstand eine grüne Lösung. Auf Zusatz der zehnfachen Menge Wasser zu der erkalteten Lösung schied sich ein gelbgrünes Öl ab, das über Nacht fest wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Essigäther unter Zusatz von Tierkohle wurden farblose Prismen erhalten, die bei 142 bis 143° schmolzen.

4.930 mg Sbst.: 11.870 mg CO<sub>2</sub>, 2.36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub> (384.16). Ber.: C 65.60, H 5.25.

Gef.: C 65.67, H 5.32.

Das Acetylderivat löst sich in Alkohol, Essigäther, Aceton und Eisessig.

3. Synthese des Iso- $\beta$ :naphthocumarins.

3 g Iso- $\beta$ :naphtholaldehyd wurden mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 15 g Acetanhydrid während drei Stunden im Bombenrohr

<sup>11)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1975 (1903).

auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten stellte das Reaktionsprodukt eine von Kristallen durchsetzte Masse dar. Das Produkt wurde zur Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids mit der dreifachen Menge Wasser eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei setzte sich auf dem Boden des Gefäßes ein braunes Öl ab, von dem die überstehende Flüssigkeit abgegossen wurde. Das Öl erstarrte über Nacht zu einem harten Kuchen, welcher zerrieben und wiederholt mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte digeriert wurde. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Anteil wurde in kaltem Chloroform gelöst, wobei wiederum ein Teil ungelöst zurückblieb. Nach freiwilligem Verdampfen der braungelb gefärbten Chloroformlösung hinterblieb ein kristalliner Rückstand. Dieses Produkt wurde mit wenig Aceton abgespült, wobei es fast farblos wurde. Hierbei geht zwar viel verloren, aber eine andere Reinigung war nicht möglich. Der Rückstand wurde weiterhin aus Chloroform und Benzin (Tierkohle) umkristallisiert. Auf diese Weise wurden schließlich gelblich-weiße Nadeln erhalten, die bei 163 bis 164° schmolzen.

4.880 mg Sbst.: 14,225 mg CO<sub>2</sub>, 1.760 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (196.06). Ber.: C 79.57, H 4.11.

Gef.: C 79.50, H 4.01.

Das Iso-β-naphthocumarin (Iso-β-benzocumarin) ist in den meisten organischen Solvenzien löslich.

Da das geschilderte Verfahren sehr viele Verluste bei der Aufbereitung des rohen Reaktionsproduktes verursachte, wurde nach anderen Möglichkeiten zur Darstellung des Naphthocumarins gesucht.

In Anlehnung an die Darstellung des Cumarins aus Cumarincarbonsäure sollte das Naphthocumarin durch Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Naphthocumarincarbonsäure, deren Synthese, wie weiter unten gezeigt wird, keine Mühe macht, dargestellt werden.

3 g Naphthocumarincarbonsäure wurden, da das Erhitzen bei gewöhnlichem Druck nicht zum Ziele führte, im Hochvakuum erhitzt. Die Temperatur des Ölbad es wurde allmählich im Laufe von drei Stunden auf 250 bis 260° erhöht. Dabei sublimierte ein großer Teil der Naphthocumarincarbonsäure in gelben Kristallen, während ein anderer Teil verkohlte. Das gelbe Sublimat war nur teilweise in Soda löslich. Der hierin unlösliche Anteil wurde aus Essigäther umkristallisiert und schmolz dann unscharf bei 158°. Dieses Produkt war zweifellos das gesuchte Naphthocumarin. Da die Ausbeute aber noch viel schlechter war als bei den Versuchen nach Perkin, mußte von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

#### 4. Versuche zur Darstellung des „Isonaphthocumarins“ von Pechmann.

28 g β-Naphthol und 26 g Äpfelsäure wurden mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure (60 g) übergossen und in einem 120° heißen Ölbad e erhitzt. Die Masse fing nach kurzer Zeit an zu schäumen. Nach einiger Zeit wurde die Bad-Temperatur auf 150° gesteigert. Nach halbstündigem Erhitzen wurde das Produkt zum Erkalten hingestellt, sodann in die fünf- bis sechsfache Menge eiskalten Wassers gegossen und das Gemisch unter dauernder Kühlung

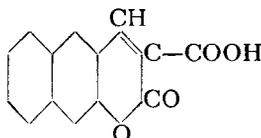
bis zur alkalischen Reaktion mit Natronlauge versetzt. Dann wurde mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde verdampft und der gelbbraune Rückstand wiederholt aus Benzol umkristallisiert. Es resultierten gelbliche Blättchen, die bei 117 bis 118° schmolzen und das 2,1-Naphthocumarin darstellten. Die Ausbeute an rohem Produkt betrug 10 g. Bei der Reinigung ging jedoch mehr als die Hälfte hiervon verloren. Ein Produkt vom Schmp. 141°, wie Pechmann angibt, wurde trotz wiederholter Versuche aus dem  $\beta$ -Naphthol nicht erhalten.

Das gleiche 2,1-Naphthocumarin ließ sich auch auf folgende Weise darstellen: 6 g 2-Oxy-naphthaldehyd<sup>(1)</sup> (erhalten nach Gattermann-Horlacher) wurden in 5 g Malonester gelöst und 12 Tropfen Piperidin hinzugegeben. Nach dreiviertelstündigem Stehen im siedenden Wasserbade wurde das Gemisch bei Zimmer-Temperatur zum Abkühlen hingestellt. Aus der braunen, öligen Lösung kristallisierte der Ester der 2,1-Naphthocumarincarbonsäure<sup>12)</sup>.

Der Ester wurde verseift und die bei 232° schmelzende Säure unter vermindertem Druck im Schwertkolben auf eine Temperatur von 235 bis 240° erhitzt, wobei sich in dem Ansatz des Kolbens ein Sublimat ansammelte. Dieses wurde mit Chloroform aufgenommen. Aus der Lösung kristallisierte ein Gemisch von Plättchen und Nadeln. Es wurde zur Trennung mit Äther behandelt, in welchem die 2,1-Naphthocumarincarbonsäure unlöslich ist. Aus der ätherischen Lösung kristallisierte das 2,1-Naphthocumarin in gelben Nadeln, die bei 117 bis 118° schmolzen.

### 5. Derivate des Iso- $\beta$ -naphthocumarins.

#### Iso- $\beta$ -naphthocumarin-carbonsäure (3).



3.5 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd und 2 g Anilin wurden in 6 ccm Alkohol gelöst und dazu eine noch warme Lösung von 2.2 g Malonsäure in 5 ccm Alkohol gegeben. Das Gemisch wurde dann eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der gelbbraune, bröckelige Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade belassen. Hierauf wurde filtriert, das abgesetzene Produkt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde die getrocknete Masse mit warmem Chloroform ausgewaschen und schließlich aus Eisessig umkristallisiert, wobei gelbe Nadeln erhalten wurden, die bei 258 bis 259° schmolzen. Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

0.1495 g Sbst.: 0.3849 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (240.07). Ber.: C 70.01, H 3.33.  
Gef.: C 70.22, H 3.55.

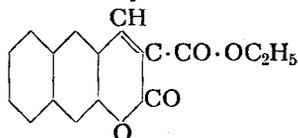
<sup>12)</sup> Knoevenagel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 4486 (1904).

Die Iso- $\beta$ -naphthocumarin-carbonsäure löst sich in Eisessig, sonst ist sie in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Die Kondensation gelingt in gleicher Weise bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak als Kondensationsmittel.

1.7 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd wurden mit 1.3 g Malonsäure und 3.5 g 5%igem alkoholischem Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Das vom Alkohol befreite Produkt wurde in heißem Eisessig gelöst, wobei schon bei der Filtration die Säure in gelben Nadeln auskristallisierte, die bei 258 bis 259° schmolzen. Im ganzen war aber die Ausbeute nicht so gut wie bei der Kondensation mit Anilin.

Iso- $\beta$ -naphthocumarin-carbonsäure-(3-  
äthylester.



1.2 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd wurden in einem Reagenzglas in 1 g Malonester gelöst und die Lösung mit 2 Tropfen Piperidin versetzt. Hierauf wurde einige Minuten lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Gemisch zu Kristallen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig resultierten gelbliche Blättchen, die bei 157 bis 158° schmolzen. Ausbeute so gut wie quantitativ.

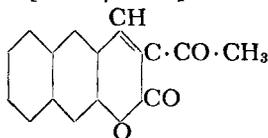
0.1346 g Sbst.: 0.3527 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (268.1). Ber.: C 71.61, H 4.51.

Gef.: C 71.47, H 4.57.

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Chloroform, Aceton und Eisessig, wenig löslich in Äther. Durch Verseifung des Esters mit verdünnter Kalilauge wurde die Naphthocumarincarbonsäure vom Schmp. 259° erhalten.

3-Acetyl-[iso- $\beta$ -naphthocumarin].



3 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und 2.5 g Acetessigester hinzugefügt. Zu der Lösung wurden 6 Tropfen Piperidin gegeben, worauf die Lösung innerhalb weniger Minuten zu einem Brei von gelben Nadeln erstarrte. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Umkristallisiert aus heißem Eisessig, bildet das Produkt gelbe Nadeln, die bei 209 bis 210° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

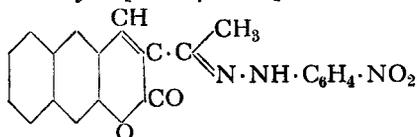
0.1205 g Sbst.: 0.3380 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (238.08). Ber.: C 76.60, H 4.20.

Gef.: C 76.50, H 4.35.

Das 3-Acetyl-[iso-β-naphthocumarin] löst sich leicht in Essigäther, Chloroform, Eisessig und heißem Benzol. Schwer löslich ist es in Alkohol und Äther.

*p*-Nitrophenylhydrazon  
des 3-Acetyl-[iso-β-naphthocumarins].



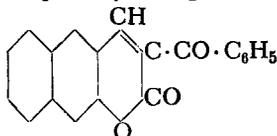
Wurden molekulare Mengen von 3-Acetyl-[iso-β-naphthocumarin] und *p*-Nitrophenylhydrazin in Eisessig gelöst und zusammengegeben, so fielen gelbe Kristalle aus, die bei 266 bis 267° schmolzen. Nach dem Waschen mit Eisessig und Alkohol war das Produkt analysenrein. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

0.0460 g Sbst.: 4.4 ccm N (759 mm, 19°).

$C_{21}H_{15}O_4N_3$  (373.12). Ber.: N 11.26.

Gef.: N 11.17.

3-Benzoyl-[iso-β-naphthocumarin].



2.2 g Iso-β-naphtholaldehyd wurden mit 2.5 g benzoylessigsäurem Methyl in 10 ccm Alkohol gelöst. Darauf wurden 6 Tropfen Piperidin hinzugefügt. Unter starker Erwärmung erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei. Es wurde abgesaugt und mehrmals mit heißem Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 223°. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig stieg der Schmelzpunkt auf 225°. Das Kondensationsprodukt bildet gelbe Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

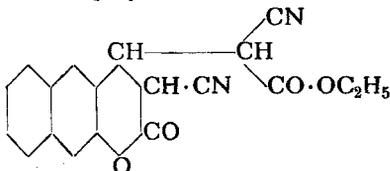
0.1569 g Sbst.: 0.4596 g  $CO_2$ , 0.0591 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{12}O_3$  (300.10). Ber.: C 80.00, H 4.01.

Gef.: C 79.89, H 4.18.

Das 3-Benzoyl-[iso-β-naphthocumarin] ist löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

Äthylester der [3-Cyan-3,4-dihydro-iso-β-naphthocumarin-]cyanessigsäure (4).



2.4 g Iso- $\beta$ -naphtholaldehyd und 2.9 g cyanessigsäures Äthyl wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 5 Tropfen Piperidin hinzugegeben. Das Gemisch wurde verschlossen bei Zimmer-Temperatur stehengelassen. Nach einigen Stunden hatte sich das Reaktionsprodukt fast quantitativ abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Aceton wurden farblose Prismen erhalten, die bei 158 bis 159° schmolzen.

3.080 mg Sbst.: 0.225 ccm N (758 mm, 21°).

$C_{10}H_{14}O_4N_2$  (334.11). Ber.: N 8.38.

Gef.: N 8.46.

Das Kondensationsprodukt ist leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigäther, Eisessig, Benzol und siedendem Alkohol.

Die Struktur der Verbindung folgt aus der Formel des analogen Kondensationsproduktes, welches Knoevenagel<sup>13)</sup> aus dem  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthaldehyd und Cyanessigester erhalten hat.

<sup>13)</sup> Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37, 4490 (1904).

### 387. C. Griebel und G. Steinhoff:

#### Beiträge zur Kenntnis der Bestandteile einer als „Salpamisri“ bezeichneten Droge<sup>1)</sup>.

(Mitteilung aus der Preußischen Landesanstalt für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie.)

Eingegangen am 3. Januar 1931.

Bei der Bereitung des vor einigen Jahren unter dem Namen „Lukatate“ in den Handel gelangten „Verjüngungsmittels“ fand späterhin u. a. auch eine aus Indien eingeführte Droge Verwendung, die als „Salpamisri“<sup>2)</sup> bezeichnet wurde. Es handelte sich um harte grauschwarze, etwa 1.5 bis 5.5 cm lange, vorwiegend walnußgroße zwiebelartige Gebilde, die auf der Oberfläche längsgerieft oder mehr oder minder faltig-runzlig waren und beim Aufweichen in Wasser ihre ursprüngliche Zwiebelform wieder annahmen. Über den mikroskopischen Bau dieser Droge haben E. Gilg und P. Schürhoff<sup>3)</sup>, C. Griebel<sup>4)</sup> sowie Ch. Wimmer<sup>5)</sup> berichtet. Der Letztgenannte kam bei seinen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß es sich hierbei um die Zwiebel einer Allium-Art handle, die unserem Allium sativum sehr nahestehe. Nach C. Brunner<sup>6)</sup> sind die Salpamisri-Zwiebeln

<sup>1)</sup> Die Abhandlung ist ein Auszug aus der Dissertation des Herrn Dipl.-Ing. Georg Steinhoff, Berlin 1930.

<sup>2)</sup> Anfangs wurde die Droge als „Nillu“ bezeichnet.

<sup>3)</sup> Apoth.-Ztg. 42, 1504 und 1545 (1927); 43, 387.

<sup>4)</sup> Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 95 und 453 (1928); vgl. auch Apoth.-Ztg. 42, 1562 (1927); 43, 387 (1928).

<sup>5)</sup> Apoth.-Ztg. 42, 279 (1928).

<sup>6)</sup> Jahresbericht 1927 des Instituts für angewandte Botanik in Hamburg.