Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

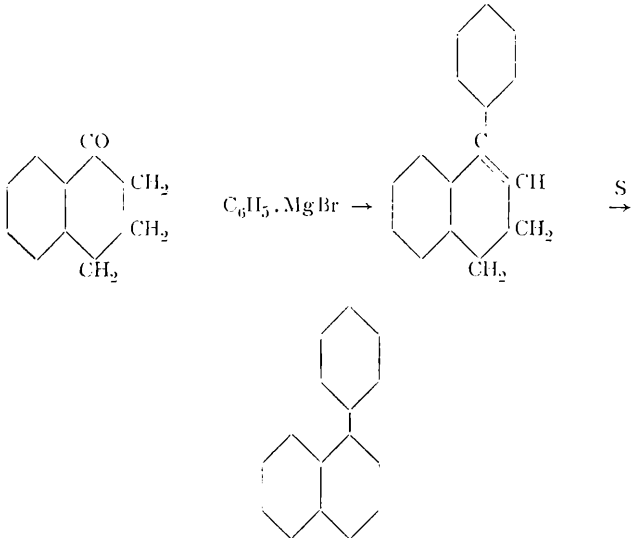
Über das 1-Phenylnaphthalin und seine Derivate

Von

Richard Weiß und Karl Woidich

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1925)

Durch Eintragen von Diazobenzolchlorid in eine Schmelze von Naphthalin und Aluminiumchlorid erhielten Möhlau[1] und Berger ein Gemenge von α- und β-Phenylnaphthalin, aus dem sie dann die α-Verbindung rein darstellten. Zur Darstellung dieses Körpers suchten wir ein Verfahren anzuwenden, bei dem die Bildung der β-Verbindung nicht möglich ist. Zu diesem Zweck wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 1-Tetralon das 1-Phenyldialin dargestellt, das sich leicht durch Erhitzen mit Schwefel zum 1-Phenylnaphthalin dehydrieren ließ.



In einer zweiten Reaktionsfolge wurde aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Zyklohexanon das Tetrahydrophenylnaphthalin erhalten, das sich ebenfalls durch Erhitzen mit Schwefel in das 1-Phenylnaphthalin überführen ließ.

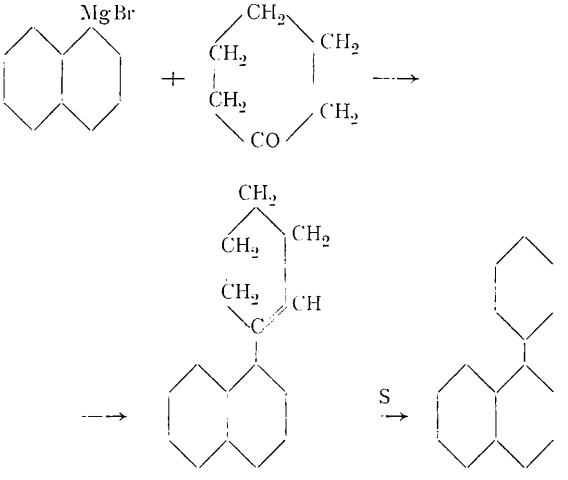
Von Derivaten des 1-Phenylnaphthalins war bisher nur ein Nitroprodukt[2] bekannt, das durch Einwirkung von *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium auf geschmolzenes Naphthalin erhalten wurde, von dem man also nicht weiß, ob es sich vom α- oder β-Phenyl-

[1] Möhlau und Berger, Bd. 26, 1198.

Kühling, Bd. 29, 168.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

naphthalin ableitet. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste 1-Phenylnaphthalin wurde ein bei 132° schmelzendes Mononitroprodukt erhalten, das mit dem oben erwähnten von Kühling[1] dargestellten Nitrokörper nicht identisch ist. Das Nitroderivat ließ sich in Eisessig gelöst durch Zinnchlorür zum entsprechenden Amin reduzieren. Dieses stellt ein zähflüssiges Öl dar, das ein mit einem halben Mol Wasser krystallisierendes Chlorhydrat gibt. Seine durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhaltene Monoacetylverbindung schmilzt bei 169 bis 170° Alle Versuche, das



Amin zu diazotieren schlugen fehl, so daß die Aminogruppe nicht durch die Hydroxyl- oder Carboxylgruppe ersetzt werden konnte.

Durch Erwärmen des 1-Phenylnaphthalins mit 20% anhydridhaltiger Schwefelsäure entstand eine Monosulfosäure, deren Natriumsalz sich aus Wasser gut umkrystallisieren ließ. Alle Bemühungen, die Sulfogruppe durch eine Hydroxyl- oder Cyangruppe zu ersetzen, mißlangen, so daß also auf eine Weiterverarbeitung der Sulfosäure verzichtet werden mußte.

Das 1-Phenylnaphthalin reagiert, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Brom unter Bildung eines Monobromderivates vom Schmelzpunkt 70° Versuche, das Brom in Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysatoren gegen andere Gruppen auszutauschen, verliefen negativ. Stets wurde die Ausgangsverbindung unverändert zurückgewonnen.

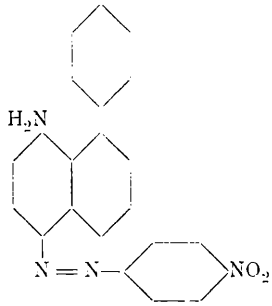
Einen Aufschluß über die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe gab erst die Kupplung des Amins mit *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium, wobei ein violetter, krystallisierter Farbstoff vom Schmelzpunkt 220 bis 222° entstand.

---

[1] Kühling, Bd. 29, 168.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Verbindung ließ sich mittels Zinnchlorür zu einem Diaminreduzieren, das sich nach seinem Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid und dem Ausbleiben der Chinoxalinbildung mittels



Benzil als ein *p*-Derivat des 1-Phenylnaphthalins erwies. Es kann daher die Aminogruppe im 1-Phenylnaphthalin nur die Stellung 5 oder 8 besetzen.

Experimentelles.

Phenyldialin.

Zu einer aus 61·5 *g* Brombenzol und 10 *g* Magnesiumband bereiteten Lösung von Phenylmagnesiumbromid läßt man ein Gemenge von 50 *g* 1-Tetralon[1] und 50 cm^3 Äther zutropfen. Nach 3 Stunden wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt und die ätherische Schichte wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand einer Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei überschüssiges Brombenzol und unverändertes Tetralon übergingen, während das entstandene 1-Phenyldialin im Rückstande verblieb und durch Ausäthern abgeschieden wird. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Der zwischen 130 bis 180° unter 12 *mm* Druck übergehende Anteil wurde nochmals über Natrium destilliert, wobei die Hauptmenge als farbloses Öl zwischen 175 bis 177° und 12 *mm* Druck überging. Ausbeute: 28 *g*.

0·1937 Substanz gaben 0·1167 *g* H_2O und 0·6576 *g* CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{14}$: C = 93·16%, H = 6·84%.
gef.: C = 92·59%, H = 6·74%.

Phenylnaphthalin.

55 *g* 1-Phenyldialin werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 7·7 *g* Schwefel im Sandbad auf 250° erhitzt, bis kein

[1] Das 1-Tetralon wurde uns von der Firma Riedel in Berlin zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier unseren Dank abstatten.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Der Kolbeninhalt wird dann einer Destillation unterworfen, der zwischen 330 bis 340° übergehende Anteil nochmals über Natrium destilliert. Farbloses Öl, das unter 770 *mm* Druck bei 334 siedet. Ausbeute: 33 *g*.

0·1888 *g* Substanz gaben 0·0918 *g* H_2O und 0·6477 CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{12}$: C = 94·07%, H = 5·92%;
gef.: C = 93·57%, H = 5·44%.

Tetrahydrophenylnaphthalin.

10 *g* α-Bromnaphthalin wurden in üblicher Weise mit 1·2 Magnesium und 50 cm^3 absolutem Äther behandelt und dann eine Lösung von 4·2 *g* Zyklohexanon in 50 cm^3 Äther hinzugefügt. Nach dreistündigem Stehen wurde mit Wasser und Salzsäure zersetzt und die ätherische Schichte wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Der zwischen 320 bis 340° übergehende Anteil wurde nochmals über Natrium destilliert, wobei ein farbloses Öl überging, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 36°, der Siedepunkt unter 760 *mm* Druck bei 332° Ausbeute: 6 *g*.

0·1812 *g* Substanz gaben 0·1211 *g* H_2O und 0·6103 *g* CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{16}$: C = 92·25%, H = 7·75%;
gef.: C = 91·86%, H = 7·48%.

Phenylnaphthalin.

8 *g* Tetrahydrophenylnaphthalin wurden mit 2·4 *g* Schwefel in der gleichen Weise wie beim Phenyldialin beschrieben in 1-Phenylnaphthalin übergeführt. Ausbeute: 4 *g*.

Einwirkung von Brom auf Phenylnaphthalin.

10 *g* Phenylnaphthalin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und 7·5 *g* Brom hinzugefügt. Nach zwölfstündigem Stehen wird mit schwefeliger Säure und Wasser ausgeschüttelt und die Schwefelkohlenstofflösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei zwischen 210 bis 220° unter 12 *mm* Druck ein schwach gelblich gefärbtes Öl überging, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in weißen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 70° zeigen. Ausbeute: 7 *g*.

0·2074 *g* Substanz gaben 0·1350 *g* AgBr.

Ber. für $C_{16}H_{11}Br$: Br = 28·24%;
gef.: Br = 27·70%.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Phenylnaphthalinsulfosaures Natrium.

9 *g* Phenylnaphthalin wurden auf 100° erwärmt und unter Rühren 15 *g* 20prozentige anhydridhaltige Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 5 Minuten wurden 25 *cm*³ einer gesättigten Kochsalzlösung zugegossen, einige Zeit stehen gelassen und dann das ausgeschiedene Natriumsalz abgesaugt, das aus Wasser in seidenglänzenden Nadeln krystallisierte.

0·2238 *g* Substanz gaben 0·1695 *g* $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{11}O_3SNa$: S = 10·40%
gef.: S = 10·41%

Nitrophenylnaphthalin.

8 *g* 1-Phenylnaphthalin wurden mit so viel Eisessig versetzt, daß eben alles in Lösung ging und dann 16 *g* konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt. Nach 2 Stunden schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen zuerst aus Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 132° Ausbeute: 6 *g*.

0·1850 *g* Substanz gaben 0·0754 *g* H_2O und 0·5245 *g* CO_2.

Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N$: C = 77·08%, H = 4·45%;
gef.: C = 77·32%, H = 4·56%.

Der Mischschmelzpunkt des nach der Vorschrift von Kühling dargestellten Nitroproduktes mit dem von uns gewonnenen Nitrophenylnaphthalin zeigte eine Depression von 16°

Aminophenylnaphthalin.

10 *g* Nitrophenylnaphthalin wurden in 200 *cm*³ Eisessig heiß gelöst und eine Lösung von 100 *g* Zinnchlorür in 100 *cm*³ konzentrierter Salzsäure kochend dazugegossen. Beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz des Amins in weißen Nadeln ab, die abgesaugt und mit viel Lauge zersetzt wurden. Die freie Base wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, das nicht destilliert werden konnte. Zur Analyse wurde das Amin in das Chlorhydrat übergeführt, das sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren ließ. Weiße Nadeln, die ein halbes Mol Krystallwasser enthalten und sich bei 234° zersetzen.

0·1894 *g* Substanz gaben 0·1007 *g* H_2O und 0·5057 *g* CO_2.
0·2177 *g* 9·9 *cm*³ Stickstoff bei 16·5° und 754 *mm* Druck.

Ber. für $C_{16}H_{13}N.HCl^1/_2H_2O$: C = 72·57%, H = 5·71%, N = 5·30%;
gef.: C = 72·82%, H = 5·95%, N = 5·33%.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Acetylaminophenylnaphthalin.

1 *g* Aminophenylnaphthalin wurde mit wenig Essigsäureanhydrid übergossen, wobei sich sofort das Monoacetylderivat krystallinisch abschied. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz es bei 169 bis 170°. Ausbeute quantitativ.

0·1941 *g* Substanz gaben 0·1035 *g* H_2O und 0·5895 *g* CO_2.

Ber. für $C_{18}H_{15}ON$ C = 82·72%, H = 5·79%;
gef.: C = 82·83%, H = 5·79%.

p-Nitrophenylazo-*p*-aminophenylnaphthalin.

4 *g* Amino-1-phenylnaphthalin wurden unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 4 *g* *p*-Nitrophenylnitrosaminnatrium in 100 *cm* Alkohol gegeben und 5 Stunden gerührt. Dann wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und in Wasser gegossen. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde der Niederschlag aus Aceton umkrystallisiert. Grünlich schimmernde Nadeln vom Schmelzpunkte 220 bis 222°

0·1774 *g* Substanz gaben 0·0734 *g* H_2O und 0·4661 *g* CO_2.

Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_4$: C = 71·73%, H = 4·34%;
gef.: C = 71·66%, H = 4·63%.

p-Diamino-1-Phenylnaphthalin.

1 *g* Farbstoff wurde in 20 cm^3 Eisessig aufgeschlämmt und heiß eine Lösung von 10 *g* Zinnchlorür in 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure hinzugegossen und einige Minuten aufgekocht. Nach dem Erkalten wurde mit überschüssiger Lauge versetzt, der sich abscheidende Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Das Diamin konnte nicht umkrystallisiert werden. Zur Analyse wurde das Diacetylderivat, das sich durch Kochen des Diamins mit Essigsäureanhydrid leicht darstellen ließ, verwendet. Es krystallisiert aus Eisessig in weißen Nadeln, die bei 278° schmolzen.

0·1787 *g* Substanz gaben 0·0920 *g* H_2O und 0·4901 *g* CO_2.
0·1892 *g* 14·8 cm^3 Stickstoff bei 25° und 748 *mm* Druck.

Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$: C = 75·45%, H = 5·70%, N = 8·80%;
gef.: C = 74·80%, H = 5·76%, N = 8·54%.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1925

Band/Volume: 134_2b

Autor(en)/Author(s): Weiß Richard, Woidich Karl

Artikel/Article: Ober das 1-Phenylnaphthalin und seine Derivate. 453-458