

Prom. Nr. 2876

Beitrag
zur Kenntnis des 2-Phenylnaphthalins
und seiner Derivate

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich
zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

PIERRE THALMANN

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.

von Freiburg und Plaffeien (Kt. Freiburg)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Hopff

Korreferent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Juris-Verlag Zürich

1959

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. Hopff,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, spreche ich für seine wertvollen Ratschläge und das Wohlwollen, das er mir stets entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank aus.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

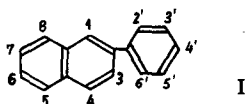
A. THEORETISCHER TEIL	9
I. Einleitung	9
II. Kondensation von Styrolglykol, Styroloxyd und p-substituierten Styroloxyden zu 2-Phenylnaphthalin und den entsprechenden disubstituierten Derivaten	11
1. Kondensation von Styrolglykol	12
2. Kondensation von Styroloxyd	12
3. Kondensation von p-substituierten Styroloxyden	13
a) Herstellung und Kondensation von p-Chlorstyroloxyd	14
b) Herstellung und Kondensation von p-Methylstyroloxyd	14
c) Herstellung und Kondensation von p-Aethylstyroloxyd	15
III. Oxydation von 2-Phenylnaphthalin und 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin	16
IV. Nitrierung von 2-Phenylnaphthalin	17
V. Reduktion von 1-Nitro-2-phenylnaphthalin	18
VI. Umsetzungen mit 1-Amino-2-phenylnaphthalin	18
1. Darstellung von 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin	19
2. Darstellung von 1-Chlor-2-phenylnaphthalin	19
VII. Sulfurierung von 2-Phenylnaphthalin	20
VIII. Darstellung von 2-Phenylnaphthalin-carbonsäuren	22
IX. Darstellung von Oxy-derivaten von 2-Phenylnaphthalin	26
B. EXPERIMENTELLER TEIL	28
1. Versuche zur Darstellung von 2-Phenylnaphthalin	28
a) ausgehend von Styrolglykol	28
b) ausgehend von Styroloxyd	28
2. Darstellung von 7,4'-Dichlor-2-phenylnaphthalin	30

3. Darstellung von 7, 4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin	32
4. Darstellung von 7, 4'-Diaethyl-2-phenylnaphthalin	33
5. Oxydation von 2-Phenylnaphthalin und 7, 4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin	34
6. Nitrierung von 2-Phenylnaphthalin	35
7. Darstellung von 1-Amino-2-phenylnaphthalin	37
8. Darstellung von 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin	38
9. Darstellung von 1-Chlor-2-phenylnaphthalin und 2-Phenylnaphthalin- 1-carbonsäurenitril	39
10. Versuche zur Sulfurierung von 2-Phenylnaphthalin	40
11. Versuche zur Darstellung von 1-Brom-2-phenylnaphthalin	43
12. Versuche zur Darstellung von 2-Phenylnaphthalin-carbonsäuren	45
13. Darstellung von Chrysofluorenon	50
14. Versuche zur Darstellung von Oxy-2-phenylnaphthalin	50
 Schematische Zusammenfassung	 52
 Zusammenfassung	 54
 Lebenslauf	 55

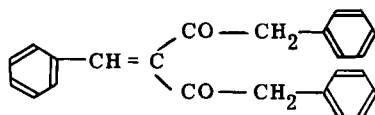
A. THEORETISCHER TEIL

I. Einleitung

2-Phenyl-naphthalin (I) wurde erstmals von W. Smith¹⁾ im Jahre 1879 herge-



stellt, indem er Naphthalin und Brombenzol durch glühende Röhren leitete. 1884 stellten Th. Zincke und A. Breuer²⁾ das gleiche Produkt her, indem sie Styrolglykol mit Schwefelsäure behandelten. Der von ihnen aufgestellte Reaktionsmechanismus zeigte dann auch, dass es sich bei diesem, der Formel $C_{16}H_{12}$ entsprechenden Kohlenwasserstoff um 2-Phenyl-naphthalin handeln musste. Zu erwähnen ist ferner, dass im Jahre 1880 E. Erlenmeyer³⁾ sehr wahrscheinlich bereits 2-Phenyl-naphthalin in Händen gehabt hat, als er Phenylacetaldehyd mit verdünnter Schwefelsäure behandelte. Bei der Analyse seines Produktes konnte er neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff nachweisen, was ihn veranlasste, als Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_2$ vorzuschlagen. Dementsprechend formulierte er auch die Konstitution folgendermassen:



Der Schmelzpunkt dieses Produktes aber, ca. $102^{\circ}C$, und das Aussehen der Substanz, weisse glänzende Blättchen, deuten auf 2-Phenyl-naphthalin hin.

Nachdem in den letzten Jahren Styroloxyd ein wichtiges technisches Produkt geworden ist, tauchte der Gedanke auf, dass sich die Methode von Zincke und Breuer sicher auch auf diese Substanz anwenden liesse. Diese Vermutung bestätigte sich, und man sah in dieser Methode ein Mittel, um auf einfachste Art einen Koh-

1) W. Smith, Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 1396 und 2049 (1879).

2) Th. Zincke und A. Breuer, Liebigs Ann. Chem. 226, 23 (1884) und 240, 137 (1887).

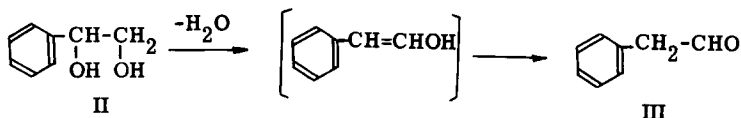
3) E. Erlenmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 304 (1880).

lenwasserstoff zu erhalten, der als Ausgangsprodukt für die Synthese von Farbstoffen in Betracht kommt. Da nur wenige Derivate des 2-Phenyl-naphthalins bekannt sind, wurde die vorliegende Arbeit aufgenommen mit dem Zweck, möglichst viele Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffs zugänglich zu machen. Vorerst wurde aber die Methode von Zincke und Breuer genau untersucht und anschliessend auf Styroloxyd übertragen.

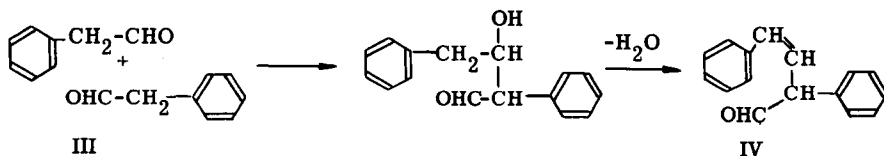
II. Kondensation von Styrolglykol, Styroloxyd und
p-substituierten Styroloxyden zu 2-Phenyl-naphthalin
und den entsprechenden disubstituierten Derivaten

Von den vielen Darstellungsmethoden für 2-Phenyl-naphthalin, die in der Literatur beschrieben sind, interessiert uns für diese Arbeit nur diejenige nach Zincke und Breuer²⁾. Es handelt sich dabei um eine mit Schwefelsäure katalysierte Kondensation von Styrolglykol mit sich selbst. Der Reaktionsmechanismus kann folgendermassen formuliert werden:

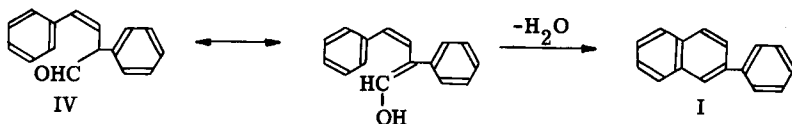
Durch Wasserabspaltung am Styrolglykol (II) entsteht als unbeständige Stufe Phenylvinylalkohol, welcher sich sofort zu Phenylacetaldehyd (III) umlagert.



2 Moleküle Aldehyd (III) gehen dann zusammen eine Aldolkondensation ein mit anschliessender Wasserabspaltung zum Diphenylisocrotonaldehyd (IV).



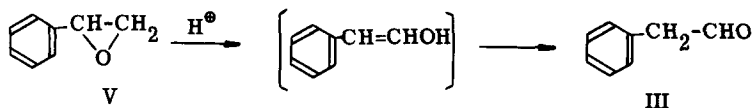
Als letzte Stufe findet unter erneuter Wasserabspaltung der Ringschluss statt, und es entsteht 2-Phenyl-naphthalin (I).



Dass diese Reaktion wirklich so verläuft, wird dadurch erhärtet, dass der Aldehyd (III) nachgewiesen werden konnte. Ebenso wurde die Kondensation auch schon vom Aldehyd (III) ausgehend durchgeführt und beschrieben⁴⁾. Im Falle der Kondensation von Styrolglykol dient die Schwefelsäure als wasserabspaltendes Mittel, bei der Kon-

4) K. Auwers und G. Keil, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 3902 (1903).

densation von Styroloxyd ausserdem in der ersten Stufe noch als Protonenlieferant:



Die Kondensation von Styroloxyd (V) wurde bis jetzt noch nirgends beschrieben und von uns erstmals eingehend untersucht.

1. Kondensation von Styrolglykol

Th. Zincke und A. Breuer²⁾ haben bei ihren Versuchen eine wässrige Schwefelsäurelösung 1:1 verwendet und 2-Phenyl-naphthalin in einer Ausbeute von 60 - 70 % erhalten, wobei ihre Ansätze von Styrolglykol stets nur 3 bis 5 g betragen. Wir bemühten uns, diese Methode zu einem praktisch brauchbaren Verfahren auszu-
arbeiten. Dabei wurde festgestellt, dass folgende Faktoren die Ausbeute beeinflussen:

- zu langes und zu hohes Erhitzen bewirkt Verharzungen
- kräftiges Rühren verbessert die Ausbeute
- gute Ausbeuten entstehen nur, wenn reines Styrolglykol verwendet wird
- vor der Destillation des Rohproduktes ist alle Schwefelsäure zu entfernen, sonst entstehen grosse Harzrückstände
- die Reaktionsdauer ist durch Abdestillieren von Wasser zu kontrollieren.

Die Reaktion ist beendet, wenn kein Phenylacetaldehyd mehr mitdestilliert (erkennbar am Geruch).

Unter Beachtung dieser Faktoren erhielten wir 2-Phenyl-naphthalin in einer Ausbeute von 90 %, selbst bei Ansätzen von 200 g Styrolglykol.

2. Kondensation von Styroloxyd

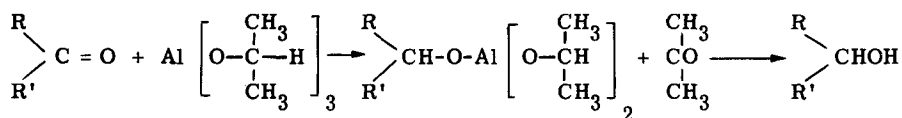
Die bei der Kondensation von Styrolglykol gemachten Erfahrungen bildeten die Grundlage für unsere Versuche zur Darstellung von 2-Phenyl-naphthalin ausgehend von Styroloxyd. Es wurden Versuchsreihen durchgeführt, um den Einfluss der Schwefelsäurekonzentration und der Reaktionstemperatur auf die Kondensation zu ermit-

teln. Es zeigte sich, dass die optimalen Bedingungen bei Schwefelsäurekonzentrationen von 50 bis 60 % und bei Reaktionstemperaturen zwischen 100 und 140° C liegen. Bei höheren Temperaturen und bei höheren Konzentrationen der Schwefelsäure bilden sich neben 2-Phenyl-naphthalin harzähnliche Produkte. Bei niedrigeren Konzentrationen und tieferen Temperaturen entsteht viel Phenylacetaldehyd, der allerdings durch Verlängern der Reaktionsdauer auch in 2-Phenyl-naphthalin übergeführt werden kann, wobei das längere Erhitzen seinerseits wieder Verharzungen bewirkt, so dass nicht so gute Ausbeuten erzielt werden können wie mit den von uns gefundenen optimalen Bedingungen. Diese Ausbeuten liegen bei 80 % der Theorie.

3. Kondensation von p-substituierten Styroloxyden

Nachdem die Kondensation von Styroloxyd zu 2-Phenyl-naphthalin eingehend untersucht worden war, lag es nahe, Versuche durchzuführen, um festzustellen, wie weit sich die gefundene Methode auf p-substituierte Styroloxyde ausdehnen lässt. Es gelang uns, einige der entsprechenden 7, 4'-disubstituierten 2-Phenyl-naphthaline herzustellen, wobei es uns aber aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, jeweils die optimalen Bedingungen für die Kondensation zu suchen, so dass einige der untersuchten Substanzen nicht in reinem Zustand isoliert werden konnten.

Für die Herstellung der p-substituierten Styroloxyde ging man von den entsprechenden p-substituierten ω -Halogen-acetophenonen aus. Diese wurden nach einer von S. Winstein und Mitarbeitern⁵⁾ modifizierten Meerwein-Ponndorf-Reduktion hergestellt (vgl. auch⁶⁾ und⁷⁾). Diese Reduktion beruht auf der Komplexbildung des Aluminiumisopropylats mit dem zu reduzierenden Keton oder Aldehyd und kann wie folgt formuliert werden:



Da diese Reduktion eine Gleichgewichtsreaktion ist, wird das Gleichgewicht umso mehr nach der rechten Seite verschoben, je mehr und besser das im Laufe der

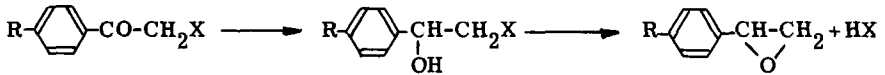
5) S. Winstein, J.org.Chemistry, 11, 150 (1946).

6) A. L. Wilds, Org.Reactions II, 178, (1944).

7) C. O. Guss und H. G. Mautner, J.org.Chemistry, 16, 887 (1951).

Reaktion entstehende Aceton abdestilliert wird. Nun haben S. Winstein und Mitarbeiter gefunden, dass bei der Reduktion von p-substituierten Acetophenonen das Abdestillieren des Acetons gar nicht notwendig ist, ja sogar dass grössere Ausbeuten erhalten werden, wenn das Aceton im Reaktionsgemisch verbleibt. Es ist dabei allerdings erforderlich, mit einem grossen Ueberschuss an Lösungsmittel (Isopropylalkohol) zu arbeiten, so dass das Verhältnis Aceton zu Isopropylalkohol klein bleibt.

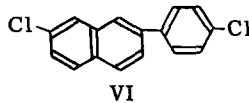
Die Reduktion des ω -Halogen-acetophenons ergibt ein Halohydrin, woraus man durch Abspaltung von Halogenwasserstoff das Styroloxyd erhält. Auch diese Stufe wurde von S. Winstein⁵⁾ beschrieben:



(X = Halogen)

a) Herstellung und Kondensation von p-Chlor-styroloxyd

Ausgehend von p-Chlor- ω -chloracetophenon, wurde durch eine Reduktion nach Meerwein-Ponndorf und anschliessende Abspaltung von Salzsäure p-Chlor-styroloxyd in einer Ausbeute von 72 % erhalten. Dieses wurde dann mit 60 %-iger Schwefelsäure zum 7,4'-Dichlor-2-phenylnaphthalin (VI) vom Schmelzpunkt 122° C kondensiert.



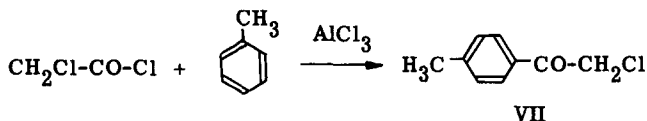
Die Aufarbeitung des in 70 %-iger Ausbeute anfallenden Rohproduktes zeigte Schwierigkeiten, so dass das Reinprodukt nur mit einer Ausbeute von 27 % erhalten werden konnte.

b) Herstellung und Kondensation von p-Methyl-styroloxyd

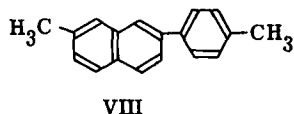
p-Methyl- ω -chloracetophenon (VII) wurde erhalten aus Chloracetylchlorid und Toluol nach einer Vorschrift von H. Ryan⁸⁾. Das Produkt schmolz bei 56,5 - 57° C

8) H. Ryan, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 2132 (1898), Fp. 55 - 56° C.

(vgl. auch 9) 10) 11)).

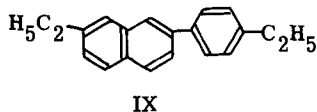


Die Reduktion und die Abspaltung von Chlorwasserstoff ergaben p-Methyl-styrol oxyd in einer Ausbeute von 35,5 %. Die Kondensation erfolgte mit 60 %-iger Schwefelsäure. Das weisse, kristalline 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin (VIII) schmolz bei 140 - 141° C und ist mit dem von K. Auwers und G. Keil⁴⁾ beschriebenen Produkt (Fp. 140 - 141° C) identisch, das die Autoren aus Chlor(brom)-methylstyrol durch Erhitzen mit Wasser erhalten hatten.



c) Herstellung und Kondensation von p-Aethyl-styrol oxyd

p-Aethylstyrol oxyd wurde auf die gleiche Weise hergestellt wie das oben beschriebene p-Methyl-styrol oxyd. Als Ausgangsprodukt wurden Chloracetylchlorid und Aethylbenzol verwendet. In einer Ausbeute von 70 % erhielt man p-Aethyl- ω -chloracetophenon vom Schmelzpunkt 38,5 - 39° C. Dieses wurde reduziert, verseift und das p-Aethyl-styrol oxyd mit 60 %-iger Schwefelsäure kondensiert. Man erhielt 7,4'-Diäthyl-2-phenylnaphthalin (IX) vom Schmelzpunkt 68 - 68,5° C in einer Ausbeute von 50 %, bezogen auf p-Aethyl- ω -chloracetophenon.



9) F. Kunckell, Ber.deutsch.chem.Ges. 30, 578 (1897): Fp. 67° C.
 10) M. A. Collet, Bull.Soc. chim. France (3) 17, 507 (1897): Fp. 55,5 - 56° C.
 11) K. Auwers, Ber.deutsch.chem.Ges. 39, 3761 (1906): Fp. 57 - 58° C.

d) Versuche mit weiteren p-substituierten Styroloxyden

Unter den gleichen Bedingungen, wie oben beschrieben wurde, versuchten wir, folgende Verbindungen zu kondensieren:

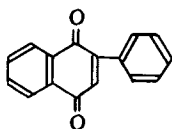
- p-Brom-styroloxyd
- p-Phenyl-styroloxyd
- p-Nitro-styroloxyd.

Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen erfolgte jedoch keine Kondensation.

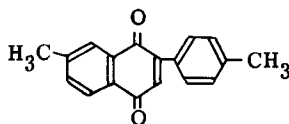
III. Oxydation von 2-Phenylnaphthalin und
7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin

Bei der Oxydation von 2-Phenylnaphthalin mit Chromsäure in Eisessig wurde 2-Phenylnaphthochinon-1,4 (X) in einer Ausbeute von 45 % erhalten. Es ist dies das gleiche, bei 108 - 109^o C schmelzende Produkt, das schon Th. Zincke und A. Breuer²⁾ (Fp. 109 - 110^o) und dann D. H. Hey und S. E. Lawton¹²⁾ (Fp. 109^oC) bei der Oxydation von 2-Phenylnaphthalin erhalten haben.

Ganz analog wurde auch das 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin oxydiert. Man erhielt in einer Ausbeute von 37 % 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthochinon-1,4 (XI) vom Schmelzpunkt 115^o C. Es ist dies eine bis jetzt unbekannte Substanz.



X



XI

12) D. H. Hey und S. E. Lawton, J.chem.Soc. 1940, 374.

IV. Nitrierung von 2-Phenyl-naphthalin

D. H. Hey und S. E. Lawton¹²⁾ erhielten bei der Nitrierung von 2-Phenyl-naphthalin unter milden Bedingungen mit Salpetersäure in Eisessig 1-Nitro-2-phenyl-naphthalin in einer Ausbeute von 70 %. Ihre Nitrierungsmethode entspricht ungefähr derjenigen, die K. E. Schulze¹³⁾ und R. Lesser¹⁴⁾ anwendeten, um 2-Methyl-naphthalin zum 1-Nitro-Derivat zu nitrieren.

Die Konstitution ihres Produktes haben Hey und Lawton durch die Synthese bewiesen. Sie liessen diazotiertes 1-Nitro-2-naphthylamin mit Benzol in Gegenwart von Alkali reagieren und erhielten 1-Nitro-2-phenyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 127^o C, das identisch war mit dem Produkt aus der Nitrierung.

Wir haben die Vorschrift von Hey und Lawton nachgearbeitet, erhielten aber nur Ausbeuten von 60 %. Durch fraktionierte Kristallisation des Reaktionsgemisches konnten noch zwei Isomere des Mononitro-Produktes isoliert werden. Es handelt sich um das bei 67^o C schmelzende 8-Nitro-2-phenyl-naphthalin und das bei 141^o C schmelzende 6-Nitro-2-phenyl-naphthalin (von Hey und Lawton¹²⁾ werden die Schmelzpunkte folgendermassen angegeben: 8-Nitroderivat Fp. 69^o C, 6-Nitro-2-phenyl-naphthalin Fp. 146^o C). Die Konstitution bewiesen wir durch die Synthese nach C. R. Saunders, C. S. Hamilton¹⁵⁾ und D. H. Hey, S. E. Lawton¹²⁾, welche, ausgehend von 2-Naphthylamin, verschiedene nitrierte 2-Phenyl-naphthaline herstellen konnten, wie dies oben für 1-Nitro-2-phenyl-naphthalin beschrieben wurde. Neben den eben erwähnten Mononitro-derivaten des 2-Phenyl-naphthalins konnte auch das Dinitro-Produkt vom Schmelzpunkt 187 - 188^o C isoliert werden, welches Hey und Lawton als das 1,5-Dinitro-2-phenyl-naphthalin bezeichnen. Es blieb immer noch ein brauner harziger Rückstand, der aber weder durch Destillation noch durch Chromatographie zerlegt werden konnte.

Es wurde nun eine Nitrierungsmethode gesucht, die es erlauben sollte, das 1-Nitro-2-phenyl-naphthalin in etwas besserer Ausbeute zu erhalten. Zu diesem Zweck wurden Versuche durchgeführt mit konzentrierter Salpetersäure, mit Nitriersäure-Gemisch, mit und ohne Lösungsmittel (vgl. ¹⁶⁾ und ¹⁷⁾). Die besten Ausbeuten, nämlich 70 % Reinprodukt vom Schmelzpunkt 126 - 127^o C, wurden beim Arbeiten mit Mischsäure in Äthylenchlorid erhalten.

13) K. E. Schulze, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 844 (1884).

14) R. Lesser, Liebigs Ann. Chem. 402, 32 (1914).

15) C. R. Saunders und C. S. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 54, 636 (1932).

16) P. P. Sah, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 59, 469 (1940).

17) V. Vesely und J. Kapp, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 44, 364 (1925).

In verschiedenen Ansätzen wurde dann versucht, das 1-Nitro-2-phenylnaphthalin weiterzunitrieren. Als Grundlage dienten die Versuche von R. Lesser¹⁴⁾, der die Nitrierung von 2-Methyl-naphthalin untersucht hatte. Es gelang uns nicht, in einer vernünftigen Ausbeute höher nitriertes 2-Phenylnaphthalin zu erhalten. Ein einziger Versuch, Nitrierung mit Mischsäure in konzentrierter Schwefelsäure bei 40° C, ergab wenig Tetranitro-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 246 - 249° C, von dem jedoch die Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

V. Reduktion von 1-Nitro-2-phenylnaphthalin

Für die Reduktion eines Nitrokörpers zum Amin sind viele Methoden bekannt, wobei die technisch wichtigste diejenige mit Eisen und Salz- oder Essigsäure ist. Nach dieser Methode haben auch Hey und Lawton¹²⁾ ihr 1-Nitro-2-phenylnaphthalin reduziert. Sie erzielten dabei eine Ausbeute von 91 % an 1-Amino-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 104° C. Unsere Versuche zur Reduktion mit Eisen in Eisessig ergaben aber keine befriedigenden Resultate, da es äusserst schwierig ist, das Reaktionsprodukt vom entstehenden Eisenoxyd und -hydroxyd zu befreien. Die Ausbeuten waren deshalb sehr schlecht, so dass nach einer andern Reduktionsmethode gesucht wurde.

Von allen durchgeführten Versuchen (Reduktion mit Bisulfit, katalytisch, mit Eisen in Eisessig), zeigte die neutrale Reduktion mit Zink die besten Resultate. Diese erfolgt mit Zinkstaub in einer alkoholischen oder ätherischen Lösung in Anwesenheit von wenig Calciumchlorid. Auf diese Weise wurde ein äusserst reines Produkt in einer Ausbeute von praktisch 100 % erhalten; Schmelzpunkt 104 - 105° C.

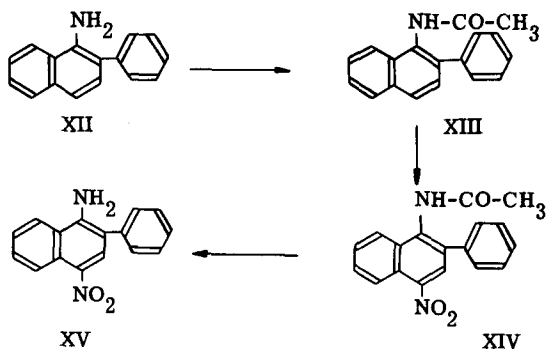
Die Acetylierung dieses Produktes ergab 1-Acetamido-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 239 - 240° C, welches mit dem von oben erwähnten Autoren¹²⁾ erhaltenen Produkt (Fp. 234° C) identisch ist.

VI. Umsetzungen mit 1-Amino-2-phenylnaphthalin

1. Darstellung von 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin

D. H. Hey und S. E. Lawton¹²⁾ haben 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin auf folgende Weise erhalten:

Ausgehend von 1-Amino-2-phenylnaphthalin (XII), haben sie durch Acetylierung 1-Acetylamino-2-phenylnaphthalin (XIII) erhalten, welches nitriert wurde. Das entstehende 4-Nitro-1-acetylamino-2-phenylnaphthalin (XIV) wurde dann zum 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin (XV) verseift.



Beim Nacharbeiten der von den Autoren angegebenen Vorschrift fand aber schon in der zweiten Stufe keine Reaktion mehr statt. Die Nitrierung musste unter schärferen Bedingungen durchgeführt werden, ergab aber auch bessere Ausbeuten, nämlich 73 % an Stelle von 51 % nach Literatur.

Auch die Verseifung ging nicht glatt vor sich, sondern benötigte mehr Säure und eine längere Reaktionszeit. Die Ausbeute an Endprodukt betrug 81 % gegenüber 96 % nach Literatur.

2. Darstellung von 1-Chlor-2-phenylnaphthalin

D. H. Hey und S. E. Lawton¹²⁾ haben 1-Chlor-2-phenylnaphthalin hergestellt durch eine Reaktion nach Sandmeyer, ausgehend von 1-Amino-2-phenyl-

naphthalin. Die Autoren setzten das diazotierte Amin mit Kupfercyanid um, in der Hoffnung, das Carbonsäurenitril zu erhalten. Statt dessen isolierten sie das bei 82° C schmelzende 1-Chlor-2-phenylnaphthalin, wobei allerdings in ihrer Publikation keine Angaben über die Ausbeute vorhanden sind.

Wir haben den Versuch mit genau den gleichen Bedingungen nachgearbeitet und erhielten in einer Ausbeute von 32 % das in weissen Nadeln anfallende, bei 82 - 82,5° C schmelzende 1-Chlor-2-phenylnaphthalin.

Im Gegensatz zu den oben erwähnten Autoren gelang es uns in einem zweiten Versuch, in einer Ausbeute von 30 % das 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäurenitril vom Schmelzpunkt 117 - 118° C zu erhalten. Die alkalische Verseifung dieses Produktes ergab nicht die erwartete Carbonsäure, sondern das 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäureamid vom Schmelzpunkt 197 - 198° C.

Es scheint, dass bei dieser Reaktion nach Sandmeyer ein Gemisch von Nitril und Chlorderivat entsteht, woraus je nach Aufarbeitung das eine oder andere Produkt isoliert werden kann. Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, aus dem gleichen Ansatz beide Produkte rein zu isolieren.

In einem weiteren Versuch versetzten wir das diazotierte 1-Amino-2-phenylnaphthalin mit Kupferchlorür und erhielten das gleiche Chlorderivat wie oben in einer Ausbeute von 40 %.

VII. Sulfurierung von 2-Phenylnaphthalin

Da über die Sulfurierung von 2-Phenylnaphthalin bis jetzt noch nichts bekannt ist, stützten sich unsere Versuche auf Publikationen über die Sulfurierung von 2-Methylnaphthalin¹⁸⁾ bis 22). Der Phenylrest wie auch der Methylrest gehören zu den Substituenten 1. Klasse und nach H. E. Fierz-David²³⁾ gilt für den Eintritt eines zweiten Substituenten im schon substituierten Naphthalin folgendes: Substituenten 1. Klasse in 2-Stellung dirigieren in die 1-, 8- und 6-Stellung. Für die Sulfogrup-

18) F. Reingruber, Liebigs Ann.Chem. 206, 377 (1881).

19) G. Wendt, J.Prakt.Chem.(2) 46, 322 (1892).

20) K. Dziewonski, Ber.deutsch.chem.Ges. 58, 1212 (1925).

21) K. Dziewonski, Bulletin de l'Académie des Sciences et Lettres Polonaise, Serie A, 1929, 143; Chem.Zbl. 30 I, 3187 (1930).

22) V. Veselý, Coll.des trav.chim.de Tchecosl. 2, 471 (1930).

23) H. E. Fierz-David, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 54 (1947).

pe als neueintretender Substituent gilt weiter, dass sie bei niedriger Temperatur eine α -, bei höherer Temperatur eine β -Stellung aufsucht. Dies wurde durch die Versuche bestätigt. K. D z i e w o n s k i²⁰⁾ sulfurierte mit konzentrierter Schwefelsäure bei 90 - 100° C und erhielt die 2-Methylnaphthalin-6-sulfosäure. Der gleiche Autor²¹⁾ erhielt bei der kalten Sulfurierung mit konzentrierter Schwefelsäure die 2-Methylnaphthalin-8-sulfosäure. V. V e s e l y²²⁾ sulfurierte sowohl mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte, als auch mit Chlorsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei -10 bis -5° C und isolierte in beiden Fällen die 1- und die 8-Sulfosäure. Die Konstitutionen all dieser Produkte wurden von den Autoren aufgeklärt, indem durch Alkalischmelze die entsprechenden Naphthole hergestellt wurden, die bereits bekannt waren.

Unsere Versuche basierten also auf diesen Publikationen, doch konnten nicht die gleichen Ansätze verwendet werden, da die Löslichkeiten von 2-Phenyl- und 2-Methylnaphthalin, z.B. in Schwefelsäure, sehr verschieden sind. So sahen wir uns gezwungen, bei der Sulfurierung mit konzentrierter Schwefelsäure die vierfache Menge Säure anzuwenden, um eine Lösung zu erhalten. Es ist somit verständlich, dass wir nicht die gleichen Produkte erhielten, sondern zum Teil höher sulfurierte. Unsere Versuchsreihen bezweckten, erstens Bedingungen zu finden, die eine möglichst quantitative Umsetzung des 2-Phenylnaphthalins gestatten, und zweitens die erhaltenen Produkte zu identifizieren.

Beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure (Reaktionstemperaturen -10, 0, 20, 50° C) trat erst bei einer Reaktionstemperatur von 50° C eine vollständige Umsetzung ein. Die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen war gering, auch bei längerer Reaktionsdauer.

Versuche mit Schwefelsäure-Monohydrat ergaben schon bei Zimmertemperatur 100 %-ige Umsetzung.

Mit Chlorsulfonsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei -5° C betrug die Umsetzung 60 - 100 %.

Die Isolierung der erhaltenen Produkte zeigte Schwierigkeiten, da es nicht gelang, die freien Sulfosäuren rein zu erhalten. Da die Alkali- und Erdalkalisalze von vorhandenen anorganischen Salzen nicht gänzlich befreit werden konnten, mussten für die Analysenpräparate andere Derivate hergestellt werden, in erster Linie die Sulfochloride.

Aus den Analysenresultaten ergibt sich, dass bei der Sulfurierung mit konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur eine Disulfosäure (Disulfochlorid wurde rein isoliert), bei 50° C ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure entstand. Dafür betrug der Prozentsatz an umgesetztem 2-Phenylnaphthalin wie oben beschrieben

44 resp. 100 %.

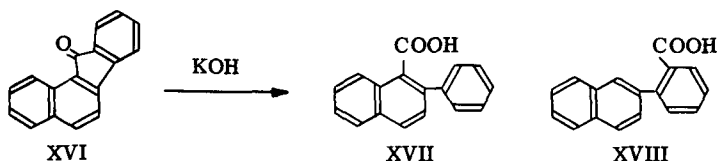
Die gleiche Disulfosäure wie oben konnte bei der Sulfurierung mit Schwefelsäure-Monohydrat erhalten werden. Beim Sulfurieren mit Chlorsulfonsäure erhielt man bei -5°C wieder dieselbe Disulfosäure, bei $+5$ bis $+10^{\circ}\text{C}$ ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure. Bei diesen Versuchen wurden 66, resp. 56 % des angesetzten 2-Phenyl-naphthalins umgesetzt. Mit der doppelten äquimolaren Menge Chlorsulfonsäure entstand bei einem Umsatz von praktisch 100 % wieder die erwähnte Disulfosäure.

Auf Grund dieser Feststellungen scheint es, dass sich die Disulfosäure leichter bildet als die Monosulfosäure, d. h. die Monosulfosäure scheint leichter sulfurierbar als das 2-Phenyl-naphthalin, so dass bei tieferen Temperaturen einheitlichere Produkte erhalten werden. Eine andere Erklärung wäre noch, dass die Disulfosäure leichter in ein Derivat überzuführen und als solches zu isolieren ist als die Monosulfosäure.

Die Konstitution der erhaltenen Disulfosäure ist noch nicht aufgeklärt worden.

VIII. Darstellung von 2-Phenyl-naphthalin-carbonsäuren

Ueber die Darstellung von Carbonsäuren des 2-Phenyl-naphthalins ist bis jetzt nur folgendes in der Literatur bekannt: Die 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure (XVII) und die 2-Phenyl-naphthalin-2'-carbonsäure (XVIII) wurden von E. Bamberger und C. Burgdorf²⁴⁾ hergestellt durch Schmelzen von Chrysenchinon (XVI) mit Kaliumhydroxyd.



C. Graebe^{25) 26)} hat die Methode noch verbessert und hauptsächlich an der Trennung der beiden isomeren Carbonsäuren gearbeitet.

24) E. Bamberger und C. Burgdorf, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 2440 (1890).

25) C. Graebe, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 680 (1900).

26) C. Graebe und F. Hönigsberger, *Liebigs Ann. Chem.* **311**, 269 (1900).

Die 2-Phenyl-naphthalin-1,2'-dicarbonsäure wurde von C. Graebe und R. Gnehm jun.²⁷⁾ hergestellt durch Schmelzen der 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäureamid-2'-carbonsäure oder des 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure-2'-carbonsäureamids mit Aetznatron. Die beiden Säureamide waren von C. Graebe und F. Hönigsberger²⁶⁾ beschrieben worden.

Die 2-Phenyl-naphthalin-5,2'-dicarbonsäure wurde von P. Baumgarten und J. Olshausen²⁸⁾ beschrieben. Die Autoren erhielten diese Säure durch Oxydation des 2-Phenyl-naphthalin-5,2'-dialdehyds mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbersalz oder mit Kaliumpermanganat.

Als Ausgangsprodukt für unsere Versuche diente u.a. das 1-Brom-2-phenyl-naphthalin, darum sei vorerst kurz auf diese Verbindung eingegangen.

Die Bromierung von 2-Phenyl-naphthalin wurde von D. H. Hey und S. E. Lawton¹²⁾ beschrieben. Die Autoren arbeiteten mit 20 %-igem Ueberschuss an Brom in Eisessig und erhielten ein öliges Gemisch bromierter Produkte. Durch Umkristallisation aus Methylalkohol wurde daraus in einer Ausbeute von 40 % 1-Brom-2-phenyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 66° C erhalten. Das gleiche Produkt, jedoch ohne Angaben über die Ausbeute erhielten die gleichen Autoren durch eine Reaktion nach Sandmeyer, ausgehend von 1-Amino-2-phenyl-naphthalin.

Die Vorschrift mit Brom in Eisessig wurde von uns nachgearbeitet, ergab aber nie mehr als 22 % Ausbeute an reinem 1-Brom-2-phenyl-naphthalin. Im harzigen Rohprodukt, das jeweils in praktisch 100 % Ausbeute, berechnet auf Monobrom-2-phenyl-naphthalin, anfällt, konnte keine Ausgangssubstanz mehr nachgewiesen werden; auch gelang es bis jetzt nicht, andere isomere Monobromderivate rein zu erhalten. Infolge der schlechten Ausbeute dieses Verfahrens wurden verschiedene andere Bromierungsmethoden ausprobiert, die für die Darstellung von 1-Brom-2-methylnaphthalin nach der Literatur gute Ausbeuten ergeben hatten:

- mit Brom in Schwefelkohlenstoff und Pyridin^{29) 30) 31)}
- mit Brom in Dioxan³²⁾
- mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff mit Eisenpulver und Jod als Katalysatoren^{33) 34)}.

27) C. Graebe und R. Gnehm jun., Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 2744 (1902).

28) P. Baumgarten und J. Olshausen, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 925 - 942 (1931).

29) K. E. Schulze, Ber. deutsch. chem. Ges. 17, 1528 (1884).

30) F. Mayer und A. Sieglitz, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 1851 (1922).

31) M. S. Newman und A. J. Kosak, J. org. Chemistry, 14, 375 (1949).

32) L. A. Yanovskaya, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 71, 693, (1950)/Chem. Abstr. 44, 8354 f (1950).

33) R. Adams und L. O. Binder, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2773 (1941).

34) D. M. Hall und R. K. Mitchell, J. chem. Soc. 1951, 1375.

Die Ausbeuten an reinem 1-Brom-2-phenylnaphthalin konnten aber nicht verbessert werden.

Die Darstellung der 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure mit 1-Brom-2-phenylnaphthalin als Ausgangssubstanz ging auf folgendem Weg: Zuerst wurde nach Grignard die Magnesiumbromid-Verbindung hergestellt, diese mit Kohlendioxyd reagieren gelassen und der Komplex dann mit verdünnter Salzsäure zersetzt. (Vgl. Darstellung von Naphthalin-1-carbonsäure³⁵⁾). Auf diese Art entstand mit 70 % Ausbeute 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure in weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 114^oC, identisch mit der von E. Bamberger und C. Burgdorf²⁴⁾ und C. Graebe²⁵⁾ beschriebenen Substanz (Fp. 114^o C). In einem andern Versuch wurde die Grignard-Reaktion nicht mit reinem 1-Brom-2-phenylnaphthalin durchgeführt, sondern mit dem harzigen Rohprodukt aus der Bromierung. Dabei entstand in einer Ausbeute von 70 % ein Carbonsäure-Gemisch und ca. 20 - 25 % 2-Phenylnaphthalin. Da im Bromierungsgemisch kein Kohlenwasserstoff nachgewiesen werden konnte, muss dieser von nicht mit Kohlendioxyd umgesetzter Grignard-Verbindung stammen. Ein Hinweis hierfür gibt ein Versuch, bei dem statt gasförmigem, getrocknetem Kohlendioxyd Trockeneis mit der Grignard-Verbindung reagieren gelassen wurde. Infolge der starken Hygroskopie des Trockeneises wurde die Grignard-Verbindung vom Wasser zersetzt, bevor sie mit dem Kohlendioxyd reagieren konnte, so dass fast die ganze angesetzte Menge 1-Brom-1-phenylnaphthalin zu 2-Phenylnaphthalin umgesetzt wurde.

Das Carbonsäure-Gemisch wurde durch Chromatographie aufgetrennt und gab in einer Ausbeute von ca. 40 % 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure, was auch zeigt, dass bei der Bromierung weit mehr vom 1-Bromderivat entsteht als bis jetzt rein isoliert werden konnte. In ganz kleiner Menge wurde noch eine zweite Monocarbonsäure erhalten, die bei 172 - 173^o C schmolz, deren Konstitution aber nicht bekannt ist.

Eine andere Methode zur Herstellung von Carbonsäuren aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, nämlich die mittels einer Reaktion nach Friedel-Crafts, geht auf L. Gattermann³⁶⁾ zurück. Da aber das zur Anwendung gelangende Carbamid-säurechlorid (Harnstoffchlorid) unbeständig ist, verwendet man besser dessen von H. Hopff und H. Ohlinger³⁷⁾ beschriebene Additionsverbindung mit wasser-

35) Org. Synth. 11, 80 (1931).

36) L. Gattermann und G. Schmidt, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 860 (1887).
Liebigs Ann. Chem. 244, 29 - 78 (1888).

37) H. Hopff und H. Ohlinger an I. G. Farbenindustrie A. G.: DRP 639'508 (1934), AP 2'052'138 (1936), EP 449'100 (1936), FP 797'771 (1936).
Chem. Zbl. 1936 II, 867.

freiem Aluminiumchlorid. Als Grundlage für unsere Versuche dienten die von H. R. Schweizer³⁸⁾ gemachten Erfahrungen bei der Darstellung der Carbonsäuren des Coronens. Die Reaktion wurde in o-Dichlorbenzol durchgeführt und ergab ein Gemisch von Carbonsäureamiden in einer Rohausbeute von 88 %. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol-Wasser konnten zwei reine 2-Phenyl-naphthalin-monocarbonsäureamide isoliert werden. Das eine schmilzt bei 230° C, das andere bei 197 - 198° C. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden beträgt 180 - 183° C. Versuche zur Verseifung nach den üblichen Methoden blieben erfolglos. Das eine, bei 197 - 198° C schmelzende Carbonsäureamid konnte identifiziert werden, und zwar ist es das 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäureamid, indem bei der Verseifung des weiter oben beschriebenen 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäurenitrils ein identisches Produkt erhalten wurde, das im Misch-Schmelzpunkt keine Depression aufwies, im Gegensatz zum andern Carbonsäureamid (Fp. 230° C), das eine deutliche Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

K. W. Rosenmund und E. Struck³⁹⁾ beschreiben eine Methode, bei welcher Carbonsäuren erhalten werden, indem man die entsprechende Halogenverbindung mit Kaliumcyanid und Kupfer(I)cyanid im geschlossenen Rohr auf 200° C erhitzt. Dabei wird das Carbonsäurenitril gebildet, das sich bei diesen Bedingungen sofort verseift. Dies wird gezeigt am Beispiel der Benzoesäure, ausgehend von Brombenzol, und der 1-Naphthoesäure, ausgehend von 1-Bromnaphthalin. Beim Uebertragen dieser Methode auf 1-Brom-2-phenyl-naphthalin konnte nur das Ausgangsprodukt in quantitativer Menge wiedererhalten werden.

Durch einfaches Lösen der 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure in der 15-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure hat C. Graebe²²⁾ und 40) mit einer Ausbeute von 85 % das Chrysofluorenon (XVI) (Fp. 132,5° C) hergestellt. Wir erhielten das gleiche, bei 132° C schmelzende Produkt in einer Ausbeute von 95 % beim Stehenlassen der 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure während 2 Stunden mit einem Ueber-schuss an konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur.

38) H. R. Schweizer, Diss. ETH (1957).

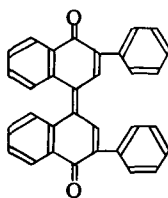
39) K. W. Rosenmund und E. Struck, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 1751 und 1755 (1919).

DP 327'049 (1920), Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 13, 270 (1920).

40) C. Graebe, Liebigs Ann. Chem. 335, 132 (1904).

IX. Darstellung von Oxy-Derivaten von 2-Phenylnaphthalin

In der Literatur sind verschiedene Publikationen vorhanden, die die Darstellung von Oxy-2-phenylnaphthalin beschreiben, doch geht keine davon von 2-Phenylnaphthalin oder Derivaten davon aus. H. Decker⁴¹⁾ stellt 1-Oxy-2-phenylnaphthalin her aus 1-Benzyl-isochinolin-jodmethylat, erhält aber nur ein harziges Produkt, das er nicht zu kristallisieren versucht. Beim Stehenlassen an der Luft färbt sich sein Reaktionsprodukt violettrot, d. h. es oxydiert sich zum Diphenyl-binaphton (XIX) und schmilzt bei ca. 220° C (schwer zu beobachten, da die Substanz dunkel gefärbt ist).



XIX

R. C. Fuson⁴²⁾ behauptet, als Nebenprodukt ein reines 1-Oxy-2-phenylnaphthalin erhalten zu haben, als er 1-Naphthoyl-mesitylen mit Phenylmagnesiumbromid reagieren liess. Dieses 1-Oxy-2-phenylnaphthalin liess sich aus Benzol kristallisieren (farbloses Produkt) und schmolz bei 210 - 211° C. Beim Stehenlassen an der Luft erhielt er ein rotes Produkt vom Schmelzpunkt 220° C, das identisch sein soll mit dem Produkt von H. Decker⁴¹⁾. Fuson gibt auch die Analyse seines 1-Oxy-2-phenylnaphthalins bekannt:

Gef. C 88,14 H 5,11 %

Ber. C 87,27 H 5,45 %

Dazu ist allerdings zu bemerken, dass die berechneten Werte fürs Diphenyl-binaphton:

Ber. C 88,05 H 4,62 %

keine grössere Abweichung von den gefundenen Werten ergeben würden. Wir bezweifeln deshalb, dass Fuson wirklich das 1-Oxy-2-phenylnaphthalin in reiner Form in Händen gehabt hat.

A. Lüttringhaus⁴³⁾ beschreibt das 1-Oxy-2-phenylnaphthalin, das er erhalten hat durch Schütteln von 1-Naphthyl-phenyläther mit Phenylatrium in Benzol. Das

41) H. Decker, Liebigs Ann.Chem. 362, 305 (1908).

42) R. C. Fuson und M. D. Armstrong, J.org.Chemistry, 7, 297 (1942).

43) A. Lüttringhaus, Liebigs Ann.Chem. 557, 25 (1945).

bei 63^o C schmelzende Produkt fällt in ca. 63 % Ausbeute an. Durch Zinkstaubdestillation erhält er daraus 2-Phenylnaphthalin.

Es scheint also, dass das 1-Oxy-2-phenylnaphthalin ein schwer isolierbares Produkt ist, das sich an der Luft sehr rasch zum Diphenyl-binaphthon oxydiert. Auch R. Lesser¹⁴⁾, der das 1-Amino-2-methylnaphthalin ins 1-Oxy-derivat überführen wollte, stellte fest, dass diese Substanz eine sehr leicht oxydierbare Verbindung sein muss.

Unsere Versuche zur Darstellung von 1-Oxy-2-phenylnaphthalin bestätigten die oben beschriebenen Befunde. Es gelang uns nicht, 1-Oxy-2-phenylnaphthalin in reiner Form zu erhalten. Hingegen haben wir aus den harzigen Produkten aus der Verkoehung des diazotierten 1-Amino-2-phenylnaphthalins kristallisierte Derivate herstellen können, die laut Analyse dem p-Nitrobenzoat und dem 3,5-Dinitrobenzoat von 1-Oxy-2-phenylnaphthalin entsprechen.

Durch Stehenlassen des harzigen Rohproduktes an der Luft erhielten auch wir das von Decker⁴¹⁾ und Fuson⁴²⁾ beschriebene violettrote Produkt. In feuchtem Zustand und in Lösung ist dies ein violettes Produkt, gut getrocknet jedoch eine praktisch farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 207 - 208^o C. Es scheint, dass dies die gleiche Substanz ist, die Fuson als 1-Oxy-2-phenylnaphthalin bezeichnete. Unsere Verbindung zeigte in der Analyse Werte, die nicht eindeutig auf 1-Oxy-2-phenylnaphthalin oder Diphenyl-binaphthon schliessen lassen:

Analyse:	Gef.	C 86,93	H 5,13 %
	Oxy-derivat	Ber.	C 87,27 H 5,45 %
	Binaphthon	Ber.	C 88,05 H 4,62 %

Weitere Oxy-Derivate von 2-Phenylnaphthalin wurden nicht dargestellt ausser einem Dioxy-2-phenylnaphthalin, das durch Alkalischmelze der weiter oben beschriebenen 2-Phenylnaphthalin-disulfosäure erhalten wurde. Auch dieses Produkt war nicht kristallisierbar, ergab aber ein p-Nitrobenzoyl-derivat vom Schmelzpunkt 182 - 183^o C.

EXPERIMENTELLER TEIL *)

1. Versuche zur Darstellung von 2-Phenyl-naphthalin

a) ausgehend von Styrolglykol

Apparatur: Vierhalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und absteigendem Kühler mit Vorlage zum Auffangen des abdestillierenden Wassers und Phenylacetaldehyds.

175 g (1,26 Mol) Styrolglykol wurden in 500 ml Wasser gelöst und aus dem Tropftrichter im Laufe von 30 Minuten zu 1000 ml Schwefelsäure 1:1 (Volumenverhältnis) bei einer Temperatur von 120° C zugetropft. Dann wurde während 45 Minuten weitererhitzt, bis kein Phenylacetaldehyd mehr abdestillierte, was am Geruch feststellbar war. Das Reaktionsgemisch wurde in Eiswasser gegossen, wobei das 2-Phenyl-naphthalin sofort ausfiel. Es wurde abfiltriert, dann in Aether aufgenommen. Die Aetherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, dann das Lösungsmittel abgedampft. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde im Wasserstrahlvakuum (11 mm) bei 190 bis 210° C destilliert. Nach einmaliger Umkristallisation aus Alkohol erhielt man 85 g 2-Phenyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 101 - 102° C, was einer Ausbeute von 91,5 % der Theorie entspricht, wenn man den zurückgewonnenen Phenylacetaldehyd (41,7 g) in Abzug bringt.

b) ausgehend von Styroloxyd

Versuch 1:

In der gleichen Apparatur, die für die Kondensation von Styrolglykol verwendet wurde, liess man im Laufe von 15 Minuten 10 g (83 mMol) destilliertes Styroloxyd zu 160 ml Schwefelsäure 1:1 bei einer Temperatur von 140° C (Siedetemperatur) zu-tropfen. Dann wurde während 15 Minuten unter ständigem Rühren weitererhitzt, bis kein Phenylacetaldehyd mehr überdestillierte. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen, wobei das Phenyl-naphthalin sofort erstarrte. Es wurde abfiltriert, in Aether aufgenommen, getrocknet und der Aether abgedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wurde destilliert (Kp. ₁₁ = 190 - 200° C), dann aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 3,9 g (Ausbeute 46 % der Theorie) 2-Phenyl-naphthalin vom

*) Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Schmelzpunkt 101° C.

Versuch 2:

Die Apparatur wurde so abgeändert, dass an Stelle des absteigenden Kühlers ein guter Rückflusskühler verwendet wurde. Andererseits wurde das Styroloxyd in gleichviel Wasser emulgiert und diese Emulsion zur Schwefelsäure gegeben.

Es wurden 41,5 g (0,35 Mol) Styroloxyd in 60 ml Wasser mit einer Spachtelspitze Invadin als Emulgator emulgiert. Diese Emulsion wurde langsam (während 15 Minuten) unter starkem Rühren zu 500 ml einer 50 %-igen Schwefelsäurelösung bei 130° C zugetrofft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 15 Minuten weitererhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte gleich wie bei Versuch 1. Man erhielt 24,4 g reines 2-Phenyl-naphthalin.

Ausbeute: 69 % der Theorie.

Versuch 3:

In einem Dreihalskolben von 1 Liter Inhalt, der mit eingeschliffenem Rückflusskühler, Tropftrichter und Vibromischer versehen war, wurden 500 ml 60 %-ige Schwefelsäure (Volumenprozent) auf 102° C erhitzt. In den Tropftrichter wurden 41,5 g (0,35 Mol) destilliertes Styroloxyd, in 60 ml Wasser emulgiert, gebracht und während 15 Minuten zu der heissen Schwefelsäure tropfen gelassen. Diese wurde mit dem Vibromischer stark gerührt, nach beendeter Zugabe noch während 15 Minuten bei der gleichen Temperatur. Der Inhalt des Kolbens wurde auf ca. 1 kg Eis gegossen, wobei das gebildete 2-Phenyl-naphthalin als kristalline, grünlichgelbe Masse an der Oberfläche schwamm. Das Produkt wurde abgenutscht und mit Wasser gut gewaschen, hierauf im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde dann in einen Schwertkolben gebracht und zusammen mit 3 g Kaliumcarbonat zur Neutralisation von eventuell noch vorhandener Schwefelsäure geschmolzen. Die Destillation erfolgte im Wasserstrahlvakuum (11 mm) bei $190 - 210^{\circ}$ C. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Aethanol erhielt man 28,4 g 2-Phenyl-naphthalin vom Schmelzpunkt 101° C.

Ausbeute: 80,5 % der Theorie.

2. Darstellung von 7,4'-Dichlor-2-phenylnaphthalin

a) p-Chlor-styrolchlorhydrin

54 g (0,26 Mol) Aluminiumisopropylat wurden in 520 ml Isopropylalkohol heiss gelöst. Zu dieser Lösung wurden 10 g (0,052 Mol) p- ω -Dichloracetophenon, in wenig Isopropylalkohol gelöst, gegeben. Das Gemisch wurde während 45 Minuten am Rückfluss zum Sieden erhitzt, dann über Nacht stehen gelassen. Nun wurden 210 ml verdünnte Salzsäure (1:5) zugegeben, um das gebildete Aluminiumsalz zu zersetzen. Der überschüssige Isopropylalkohol und das in der Reaktion gebildete Aceton wurden im Wasserstrahlvakuum auf dem Wasserbad entfernt, wobei ein öliges, gelbbrauner Niederschlag ausfiel, der mit Aether extrahiert wurde. Aus der Aetherlösung konnten 10,1 g (Rohausbeute = 100 %) eines gelbbraunen öligen Produktes isoliert werden, das im rohen Zustand weiterverarbeitet wurde.

b) p-Chlorstyroloxyd

Um einer starken Polymerisation des zu bildenden Styroloxyds vorzubeugen, die durch grosse pH-Aenderung verursacht werden könnte, wurde zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs nur ein Aetznatronüberschuss von ca. 1 - 2 % angewendet, statt 50 % wie bei S. Winstein⁵⁾ oder 20 % wie bei C. O. Guss und H. G. Mautner⁷⁾.

Die 10,1 g aus Versuch a) erhaltenen Rohproduktes wurden in 80 ml Aethylalkohol gelöst. 2,1 g (0,0525 Mol) Aetznatron wurden in 120 ml Aethanol gelöst und die Chlorhydrin-Lösung dazugegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad auf ca. 50° C erwärmt, wobei eine starke Ausscheidung von Kochsalz einsetzte. Zur Auflösung des Salzes wurden nach einer Viertelstunde 500 ml Wasser zugegeben. Die Lösung wurde dann dreimal mit 200 ml Aether extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbes Oel zurück. Dieses Produkt wurde einer Vakuumdestillation unterworfen.

Destillationsprotokoll:

Fraktion	Kp.	Oelbad	Druck	n_D^{20}	Menge
1	90 - 109° C	135° C	16 mm	1,5227	1,35 g
2	109 - 112	140	16	1,5455	3,75
3	112 - 113	155	16	1,5488	2,10
R'st.	harzig				0,90

Als Reinausbeute (72 % der Theorie) wurden die Fraktionen 2 und 3 zur Weiterverarbeitung verwendet, deren physikalische Daten am besten mit den Literaturwerten übereinstimmten: $Kp._{13} = 108^\circ \text{C}$, $n_D^{20} = 1,5541$ ⁴⁴⁾.

c) 7,4'-Dichlor-2-phenylnaphthalin

5,6 g (0,032 Mol) p-Chlor-styrol oxyd wurden unter Zusatz von wenig Invadin in 8 ml Wasser emulgiert. Diese Emulsion wurde unter starkem Rühren in 80 ml, auf 105° C erwärmte, 60 %-ige Schwefelsäure innerhalb von 15 Minuten eingetroppt. Die Reaktionsmasse wurde langsam gelb. Nach 15 Minuten liess man abkühlen und verdünnte die Lösung mit 250 g Eis. Aus diesem wässrigen Gemisch wurde das Produkt mit Aether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, zurück blieb eine zähflüssige, dunkelbraune Masse. Dieses Produkt zum Kristallisieren zu bringen zeigte grosse Schwierigkeiten. Nach vielen Versuchen (es wurde u. a. versucht, das Harz zu chromatographieren und zu sublimieren, was keinen Erfolg hatte), gelang es durch Lösen des Harzes in einer Aether-Alkohol-Mischung 1:1 und anschliessendes Abdunsten des Aethers, indem Luft durchgeleitet wurde, 3,5 g (Rohausbeute = 70 % der Theorie) eines gelben Pulvers zu erhalten, das bei 80 - 100° C schmolz. Dieses Pulver liess sich nun aus viel Alkohol umkristallisieren und ergab nach fünfmaliger Behandlung 1,2 g weisse Blättchen, die bei 122° C schmolzen.

Ausbeute: 27 % der Theorie.

Analyse:

$C_{16}H_{10}Cl_2$ Ber. C 70,34 H 3,69 Cl 25,96% Gef. C 70,57 H 3,68 Cl 25,76%
(M = 273,15)

44) T. Bergkvist, Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund. Förh. 18/2, 18 (1948).
Chem. Abstr. 44, 1446 i (1950).

3. Darstellung von 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin

a) p-Methyl- ω -chloracetophenon

Es wurde genau nach der Vorschrift von H. Ryan⁸⁾ vorgegangen.

Ansatz: 21 g (186 mMol) Chloracetylchlorid

50 g (540 mMol) Toluol

30 g (225 mMol) Aluminiumchlorid

Ausbeute: nach Umkristallisation aus Alkohol 10,8 g (= 35 % der Theorie)
p-Methyl- ω -chloracetophenon vom Schmelzpunkt 56,5 - 57° C.

b) p-Methyl-styrolchlorhydrin

Die Reduktion des p-Methyl- ω -chloracetophenons nach Meerwein-Ponndorf erfolgte nach der gleichen Methode wie unter 2.a) beschrieben.

Ansatz: 10,8 g (64 mMol) p-Methyl- ω -chloracetophenon

51 g (500 mMol) Aluminiumisopropylat

600 ml Isopropylalkohol

Es wurden 10,5 g eines bräunlichen Oels erhalten, das im rohen Zustand weiterverarbeitet wurde (Rohausbeute = 98,5 % der Theorie).

c) p-Methyl-styroloxyd

Die Abspaltung des Chlorwasserstoffs erfolgte wie unter 2. b).

Ansatz: 10,5 g Rohprodukt des Chlorhydrins in 100 ml Aethanol

3,0 g Aetznatron in 200 ml Aethanol

Rohausbeuten: 7,2 g Oel (= 85 % der Theorie)

reines p-Methylstyroloxyd, $Kp_{15} = 140 - 150^{\circ} C$: 3,05 g oder 35,5 % der Theorie.

d) 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin (7-Methyl-2-p-tolynaphthalin)

Die Kondensation erfolgte gleich wie bereits unter 2. c) beschrieben.

Ansatz: 3,0 g (0,0223 Mol) p-Methyl-styrolxyd

50 ml 60 %-ige Schwefelsäure

Reaktionstemperatur: 110° C

Ausbeute: 1,2 g oder 47 % der Theorie.

Schmelzpunkt nach Umkristallisation aus Aethanol: 140 - 141° C.

Analyse:

$C_{18}H_{16}$ Ber. C 93,06 H 6,94 % Gef. C 93,03 H 6,99 %
(M = 232,30)

4. Darstellung von 7,4'-Diaethyl-2-phenylnaphthalin

a) p-Aethyl- ω -chloracetophenon

Es wurde genau gleich vorgegangen wie zur Herstellung des p-Methyl- ω -chloracetophenons.

Ansatz: 25 g (220 mMol) Chloracetylchlorid

50 g (470 mMol) Aethylbenzol

30 g (225 mMol) Aluminiumchlorid

Das anfallende ölige Rohprodukt wurde destilliert.

Destillationsprotokoll:

Fraktion	Druck	Kp.	Oelbad	Menge	Bemerkungen
1	11 mm	120 - 140° C	200 - 230° C	3,304 g	ölig
2	11	160 - 165	230 - 250	0,912	gelb, fest
3	11	208 - 210	250 - 280	28,841	hellgelb, krist. Fp. 32 - 35

Zur Weiterverarbeitung wurde nur die dritte Fraktion verwendet (Rohausbeute = 71 % der Theorie). Das Produkt wurde noch aus Alkohol umkristallisiert und ergab ein in weissen Nadeln kristallisierendes p-Aethyl- ω -chloracetophenon vom Schmelzpunkt 38,5 - 39° C. Es ist zu bemerken, dass diese Substanz wenig haltbar ist und leicht Chlor abspaltet.

Analyse:

$C_{10}H_{11}OCl$ Ber. C 65,75 H 6,07 Cl 19,41 % Gef. C 65,38 H 6,33 Cl 19,34 %
(M = 182,66)

b) p-Aethyl-styroloxyd

Die Reduktion des p-Aethyl- ω -chloracetphenons und die Abspaltung von Chlorwasserstoff am entstehenden p-Aethyl-styrolchlorhydrin erfolgten unter denselben Bedingungen wie bei dem p-Chlor- und p-Methylderivat. Jedoch wurde das p-Aethyl-styroloxyd nicht mehr gereinigt, sondern als Rohprodukt (farblose Flüssigkeit) zur Kondensation angesetzt.

c) 7, 4'-Diaethyl-2-phenylnaphthalin

Ansatz: 10 g (0,0675 Mol) p-Aethyl-styroloxyd, roh
100 ml 60 %-ige Schwefelsäure

Reaktionstemperatur: 105 - 110^o C

Rohausbeute: 7,2 g rotgelbes Harz

Nach der Destillation im Hochvakuum ($Kp_{0,05} = 185 - 195^{\circ} \text{C}$) erhielt man 7,4'-Diaethyl-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 68 - 68,5^o C.

Ausbeute: 5,0 g oder 50 % der Theorie, berechnet auf reines p-Aethyl- ω -chloracetphenon als Ausgangssubstanz.

Analyse:

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ Ber. C 92,26 H 7,74 % Gef. C 91,91 H 8,11 %
(M = 260,40)

5. Oxydation von 2-Phenylnaphthalin und
7, 4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin

a) 2-Phenylnaphthochinon-1,4

2,0 g (9,8 mMol) 2-Phenylnaphthalin wurden in 40 ml Eisessig gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 6 g Chromsäure in 50 ml Eisessig gegeben, wobei eine starke Erwärmung auftrat. Das Gemisch wurde während 10 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung tief grün färbte. Sie wurde dann in 200 ml kaltes Wasser gegossen und über Nacht im Dunkeln stehen gelassen. Es schieden sich grünlichgelbe Nadeln aus, die abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurden. Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielt man 1,07 g (= 46,8 % der Theorie) gelbe Nadeln vom

Schmelzpunkt 108 - 109^o C.

Analyse:

$C_{16}H_{10}O_2$ Ber. C 82,04 H 4,30 % Gef. C 82,12 H 4,40 %
(M = 234,24)

b) 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthochinon-1,4

Die Oxydation des 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalins erfolgte gleich wie die des 2-Phenylnaphthalins.

Ansatz: 1,174 g (5,07 mMol) 7,4'-Dimethyl-2-phenylnaphthalin in 20 ml
Eisessig
4 g Chromsäure in 30 ml Eisessig

Die Reinigung des gelben Niederschlages erfolgte durch Sublimation im Hochvakuum (0,05 mm bei 100^o C) und durch Umkristallisation aus Alkohol. Es entstanden 0,49 g feine gelbe Nadelchen (Ausbeute = 37 % der Theorie), welche bei 115^o C schmolzen.

Analyse:

$C_{18}H_{14}O_2$ Ber. C 82,42 H 5,38 % Gef. 82,33 H 5,50 %
(M = 262,29)

6. Nitrierung von 2-Phenylnaphthalin

In einem Dreihalskolben von 250 ml Inhalt, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler mit Thermometer versehen war, wurden 30 g (148 mMol) 2-Phenylnaphthalin in 150 ml Aethylenchlorid gelöst. Zur Nitrierung wurde Mischsäure (16 g Salpetersäure der Dichte 1,4 und 20 g konzentrierte Schwefelsäure) im Laufe von einer Stunde unter starkem Rühren zugetropft. Die Temperatur bewegte sich dabei zwischen 40 und 50^o C. Das Gemisch wurde nun, immer unter Rühren, auf Zimmertemperatur abgekühlt, weitere drei Stunden gerührt und über Nacht bei -40^o C aufbewahrt. Die entstandene gelbliche, kristalline Masse wurde abfiltriert und in einem Kolben zur Neutralisation von Säureresten mit 100 ml 10 %-iger Kalilauge behandelt. Die Flüssigkeit wurde dekantiert, der Rückstand viermal mit 100 ml Wasser gewaschen, dann auf dem Wasserbad im Vakuum getrocknet. Man erhielt 29,5 g Rohprodukt vom Schmelzpunkt 122^o C. Aus Alkohol umkristallisiert erhielt man 25,7 g 1-Nitro-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 126 - 127^o C.

Ausbeute: 70 % der Theorie:

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_2N$ Ber. C 77,09 H 4,45 N 5,62 % Gef. C 77,03 H 4,50 N 5,64 %
(M = 249,25)

Durch fraktionierte Kristallisation des harzigen Rückstandes aus den Mutterlaugen konnten noch folgende Produkte isoliert werden (nur in kleinen Mengen):

6-Nitro-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 141 - 142^o C

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_2N$ Ber. C 77,09 H 4,45 N 5,62 % Gef. C 76,92 H 4,44 N 5,62 %
(M = 249,25)

8-Nitro-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 66,5 - 67^o C

Analyse:

$C_{16}H_{11}O_2N$ Ber. C 77,09 H 4,45 N 5,62 % Gef. C 76,87 H 4,53 N 5,58 %
(M = 249,25)

1,5-Dinitro-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 187 - 188^o C

Analyse:

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ Ber. C 65,30 H 3,43 N 9,52 % Gef. C 65,17 H 3,59 N 9,57 %
(M = 294,25)

Versuch zur Weiternitrierung von 1-Nitro-2-phenylnaphthalin

5 g (20 mMol) 1-Nitro-2-phenylnaphthalin wurden mit 60 g konzentrierter Schwefelsäure vermischt, dazu unter Eiskühlung und Rühren 9 g einer 27 %-igen Nitriersäure portionenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkelrot und wurde während 5 Stunden auf 30 - 40^o C erwärmt. Darauf wurde es in Eiswasser gegossen, wobei ein dicker gelber Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Das Rohprodukt wurde in 300 ml Alkohol aufgenommen, wobei ein Teil unlöslich blieb. Dieser wurde abfiltriert, Fp. 208 - 215^o C. Beim Abkühlen fiel ein gelbes Produkt vom Fp. 140 - 175^o C aus. Diese beiden Produkte wurden vereinigt und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhielt 1,5 g eines bei 252 - 253^o C schmelzenden gelben Produktes, das laut Analyse ein Tetranitro-2-phenylnaphthalin sein muss.

Analyse:

$C_{16}H_8O_8N_4$ Ber. C 50,01 H 2,10 N 14,58 % Gef. C 49,82 H 2,11 N 14,45 %
(M = 360,25)

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten 2,05 g Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden.

7. Darstellung von 1-Amino-2-phenylnaphthalin

60 g (0,23 Mol) 1-Nitro-2-phenylnaphthalin, 1500 ml Alkohol, 400 ml Wasser, 500 g Zinkstaub und 20 g Calciumchlorid in 30 ml Wasser gelöst, wurden in einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflusskühler während 2,5 Stunden unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt. Darauf wurde die noch heisse Lösung abfiltriert. Der Rückstand wurde gut mit Aether ausgewaschen und das Filtrat zusammen mit dem Waschaether in der Saugflasche eingeengt. Das dabei ausfallende Amin wurde sofort abfiltriert und bei 11 mm Hg über Phosphorpenoxyd getrocknet: 36,62 g, Schmelzpunkt $104 - 105^{\circ}$ C. Die Mutterlauge wurde mit der gleichen Menge Eiswasser versetzt und der dabei ausfallende Niederschlag abfiltriert und wie oben getrocknet: 15,7 g, Schmelzpunkt $102,5 - 103,5^{\circ}$ C.

Gesamtausbeute: 99 % der Theorie.

Für die Analyse wurde das Produkt aus Alkohol-Wasser 1:1 umkristallisiert. Das reine 1-Amino-2-phenylnaphthalin kristallisiert in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt $104 - 105^{\circ}$ C.

Analyse:

$C_{16}H_{13}N$ Ber. C 87,64 H 5,98 N 6,39 % Gef. C 87,74 H 5,87 N 6,25 %
(M = 219,25)

Das Hydrochlorid, umkristallisiert aus Alkohol-Wasser, hat einen Zersetzungspunkt bei 190° C.

8. Darstellung von 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin

a) 1-Acetamido-2-phenylnaphthalin

8,6 g (39 mMol) 1-Amino-2-phenylnaphthalin wurden mit 100 ml Acetanhydrid über Nacht stehen gelassen. Dann wurde auf dem Wasserbad während 1,5 Stunden erhitzt, anschliessend abkühlen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in 300 ml kaltes Wasser gegossen und mit Soda neutralisiert, wobei ein weisser Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und getrocknet wurde. Durch Umkristallisation aus Alkohol erhielt man 7,2 g 1-Acetamido-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 239 - 240^o C. Ausbeute: 70 % der Theorie.

In einem weiteren Versuch erhielt man aus 10 g Amin 9,5 g Acetamid, was einer Ausbeute von 80 % entspricht.

Analyse:

$C_{18}H_{15}ON$ Ber. C 82,73 H 5,79 % Gef. C 82,56 H 5,71 %
(M = 261,30)

b) 4-Nitro-1-acetylamino-2-phenylnaphthalin

7,3 g (26 mMol) 1-Acetylamino-2-phenylnaphthalin wurden in 55 ml Eisessig warm gelöst. Dazu wurden bei 50^o C portionenweise 8,5 ml (123 mMol) 65 %-ige Salpetersäure (d = 1,4) gegeben. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbad bei 50^o C unter zeitweiligem Umschütteln während 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in ca. 400 ml Eiswasser gegossen, wobei das Produkt als dicker, gelber Niederschlag ausfiel. Er wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhielt 6,2 g 4-Nitro-1-acetylamino-2-phenylnaphthalin in hellgelben Kristallen vom Schmelzpunkt 230 - 231^o C.

Analyse:

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ Ber. C 70,58 H 4,61 N 9,15 % Gef. C 70,62 H 4,52 N 9,08 %
(M = 306,31)

c) 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin

5,7 g (18,6 mMol) 4-Nitro-1-acetylamino-2-phenylnaphthalin wurden in 140 ml Alkohol gelöst und mit 50 ml konzentrierter Salzsäure während 24 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Während 10 Stunden wurden ausserdem jede Stunde 4 ml

konzentrierte Salzsäure zugefügt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in ca. 1 Liter kaltes Wasser gegossen, wobei ein gelbbrauner Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man das 4-Nitro-1-amino-2-phenylnaphthalin in braunroten Nadeln vom Schmelzpunkt 156 - 157° C (Fp. nach Literatur: 155° C¹²⁾).

Ausbeute: 3,9 g oder 81 % der Theorie.

Analyse:

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 72,71 H 4,58 % Gef. C 72,72 H 4,66 %
(M = 264,27)

9. Darstellung von 1-Chlor-2-phenylnaphthalin und 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäurenitril

Versuch 1: 1-Chlor-2-phenylnaphthalin (vgl. ¹²⁾)

10 g (45,7 mMol) 1-Amino-2-phenylnaphthalin wurden mit 60 ml konzentrierter Salzsäure und 38 ml Wasser vermischt und im Eisbad abgekühlt. Zu diesem Gemisch wurde zur Diazotierung eine Lösung von 3,3 g (47,8 mMol) Natriumnitrit in 17,5 ml Wasser auf einmal unter Rühren zugegeben. Die Lösung des Diazoniumsalzes wurde filtriert und langsam einer Lösung von Kupfercyanid (12,5 g Kaliumcyanid in 22,5 ml Wasser + 11,2 g Kupfersulfat in 45 ml Wasser) bei 60 - 70° C zugetropft. Das Gemisch wurde dann noch 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es entstand ein brauner Niederschlag, der mit Aether extrahiert wurde. Die so erhaltene, rotbraune, harzige Substanz wurde im Hochvakuum sublimiert und ergab 3,71 g (= 32,5 % der Theorie) gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 78 - 79° C. Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielt man das bei 82 - 82,5° C schmelzende 1-Chlor-2-phenylnaphthalin in schönen weissen Nadeln.

Analyse:

$C_{16}H_{11}Cl$ Ber. C 80,50 H 4,64 Cl 14,84 % Gef. C 80,75 H 4,75 Cl 14,69 %
(M = 238,70)

Versuch 2: 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäurenitril

Man versetzte 5 g (22,8 mMol) 1-Amino-2-phenylnaphthalin mit 30 ml Wasser und gab darauf 6 ml konzentrierte und 30 ml 2-normale Salzsäure zu. Das sich bil-

dende Hydrochlorid ging nicht ganz in Lösung. Der Brei wurde in Eis abgekühlt, dann portionenweise mit einer Lösung von 1,65 g (23,9 mMol) Natriumnitrit in wenig Wasser gelöst, versetzt. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde filtriert und tropfenweise einer Lösung von Kupfercyanid (6,4 g Kupfersulfat in 26 ml Wasser + 7,1 g Kaliumcyanid in 13 ml Wasser) bei 60 - 70° C zugegeben. Schliesslich erwärmte man die Lösung noch 15 Minuten mit aufgesetztem Steigrohr auf dem Wasserbad. Das Gemisch wurde nach dem Abkühlen mit Aether extrahiert und ergab nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen braunen, harzigen Rückstand. Dieser wurde im Hochvakuum im Kugelrohr destilliert und ergab 1,58 g (oder 30 % der Theorie) eines kristallinen, blauvioletten Produktes vom Schmelzpunkt 110 - 113° C. Nach Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser schmolz das 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäurenitril bei 117 - 118° C.

Analyse:

$C_{17}H_{11}N$ Ber. C 89,05 H 4,84 N 6,11 % Gef. C 89,28 H 4,89 N 6,15 %
(M = 229,27)

Versuch 3: 1-Chlor-2-phenyl-naphthalin

5,8 g (22,8 mMol) 1-Amino-2-phenyl-naphthalin-hydrochlorid wurden in 30 ml Wasser und 20 ml konzentrierte Salzsäure gebracht und in Eis gekühlt. Die Diazotierung erfolgte mit 1,9 g (27,6 mMol) Natriumnitrit, gelöst in 10 ml Wasser. Die Diazoniumsalz-Lösung wurde filtriert und einer auf 30° C erwärmten Lösung von 5 g Kupferchlorür in 100 ml 2-normaler Salzsäure langsam zutropfen gelassen. Das Gemisch wurde noch während 10 Minuten auf 70° C erwärmt, dann abkühlen gelassen und mit Aether extrahiert. Der dunkle, harzige Rückstand wurde sublimiert und ergab 2,1 g (= 39 % der Theorie) eines gelben, bei ca. 60° C schmelzenden Produktes. Nach Umkristallisation aus Alkohol erhielten wir das gleiche, in weissen Nadelchen kristallisierende 1-Chlor-2-phenyl-naphthalin wie in Versuch 1.

10. Versuche zur Sulfurierung von 2-Phenyl-naphthalin

Versuch 1:

10,0 g (49 mMol) 2-Phenyl-naphthalin wurden bei Zimmertemperatur zu 5,0 g (49 mMol) konzentrierter Schwefelsäure gegeben, aber nach kurzer Zeit war das

Rühren nicht mehr möglich, da sich eine braune teigige Masse gebildet hatte. Es wurden deshalb 15,0 g (3 x 49 mMol) konzentrierte Schwefelsäure zugegeben, worauf die Reaktionsmasse flüssig wurde. Für eine Umsetzung zu einer 2-Phenyl-naphthalin-monosulfosäure war also jetzt der vierfache Ueberschuss an Schwefelsäure vorhanden. Nach 26 Stunden Reaktionszeit wurde die braunschwarze Flüssigkeit auf ca. 300 ml Eiswasser gegeben, wobei das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt (5,55 g) als Niederschlag zurückerhalten wurde. Die Umsetzung betrug demnach 44,5 %.

Nun wurde das Filtrat (heftiges Schäumen beim Filtrieren) erhitzt und zwecks Neutralisation und Bildung des Bariumsulfates der Sulfosäure mit Bariumcarbonat versetzt. Das ausfallende Bariumsulfat wurde heiss abfiltriert und das Filtrat zur Hälfte eingeeengt. Da nichts auskristallisierte wurde mit Kaliumcarbonat das Kaliumsalz der Sulfosäure gebildet und das Barium als Bariumcarbonat ausgefällt und abfiltriert. Die Lösung mit dem Kaliumsalz der Sulfosäure wurde weitgehend eingedampft, abfiltriert und getrocknet. Man erhielt 7,2 g Produkt, das vielleicht mit etwas Pottasche und wenig Bariumcarbonat vermischt war.

Ausbeute (unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen 2-Phenyl-naphthalins): 75 % der Theorie, berechnet auf eine Disulfosäure. Das Sulfochlorid wurde durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid hergestellt, wobei quantitative Umsetzung erfolgt. Nach Umkristallisation aus Aether schmolz das 2-Phenyl-naphthalin-disulfochlorid bei 177,5 - 178,5° C.

Analyse:

$C_{16}H_{10}O_4Cl_2S_2$ Ber. C 47,89 H 2,51 % Gef. C 48,10 H 2,62 %
(M = 401,27)

Aus dem Sulfochlorid entstand durch Kochen mit wässrigem Aethylalkohol der 2-Phenyl-naphthalin-disulfosäure-diäthylester. Der Schmelzpunkt betrug nach Umkristallisation aus Alkohol-Wasser 143,5 - 144° C.

Analyse:

$C_{20}H_{20}O_6S_2$ Ber. C 57,12 H 4,79 % Gef. C 57,13 H 4,89 %
(M = 420,48)

Versuch 2:

Dieser wurde gleich durchgeführt wie der erste, jedoch bei 50° C. Die Reaktionszeit betrug 22 Stunden, der Umsatz 100 %, d.h. es konnte kein Ausgangsprodukt mehr zurückgewonnen werden. Es konnten 14,03 g (65 % der Theorie, berechnet auf eine Disulfosäure) Kaliumsalz erhalten werden. Das daraus hergestellte Sul-

fochlorid zeigte nach sechsmaligem Umkristallisieren aus Aether einen konstanten Zersetzungspunkt von 155 - 160^o C und war laut Analyse ein mit Monosulfochlorid verunreinigtes Disulfochlorid. Da von dieser Substanz nur noch eine ganz kleine Menge vorhanden war, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

Analyse:	Gef. C 48,31	H 3,36 %
Disulfochlorid	Ber. C 47,89	H 2,51 %
Monosulfochlorid	Ber. C 63,46	H 3,96 %

Versuch 3:

Diese Sulfurierung wurde auf dieselbe Weise durchgeführt wie die erste, mit 10,0 g 2-Phenyl-naphthalin und dem vierfachen Ueberschuss an Sulfurierungsmittel, diesmal in Form von Schwefelsäure-Monohydrat. Die Reaktion wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Nach 4 Stunden wurde abgebrochen, da infolge Klumpenbildung nicht mehr gerührt werden konnte. Der Umsatz war 100 %, vom Kaliumsalz fielen 15 g an (70 % der Theorie, berechnet auf eine Disulfosäure). Das Sulfochlorid schmolz nach Umkristallisieren aus Aether (andere Lösungsmittel zeigten unbefriedigende Resultate) bei 176 - 177^o C und zeigte im Misch-Schmelzpunkt mit dem Disulfochlorid von Versuch 1 keine Depression.

Versuch 4:

10,2 g (50 mMol) 2-Phenyl-naphthalin wurden in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Lösung wurde auf -5^o C abgekühlt, wobei der Kohlenwasserstoff wieder fein kristallin ausfiel. Unter Rühren wurden bei dieser Temperatur 6 g (52 mMol) Chlorsulfonsäure zugetropft. Nach ganz kurzer Zeit entstand ein violetter Klumpen. Dieser wurde 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen und von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab umgerührt, dann in 100 ml Eiswasser gegeben. Die wässrige Lösung wurde abgetrennt und mit Bariumcarbonat heiss neutralisiert.

Das Kaliumsalz wurde auf gleiche Weise hergestellt wie bei Versuch 1. Es wurden 6 g erhalten, was bei Abzug von 3,5 g regenerierten 2-Phenyl-naphthalins einer Ausbeute von 56,5 % entspricht, berechnet auf eine Monosulfosäure.

Beim Herstellen des Sulfochlorids zeigte es sich, dass es sich um das gleiche, bei 177 - 178^o C schmelzende Disulfochlorid wie bei Versuch 1 handelte.

Versuch 5:

Diese Sulfurierung wurde ebenso ausgeführt wie bei Versuch 4, mit Ausnahme der Reaktionstemperatur, die zwischen +5 und +10^o C gehalten wurde.

Ansatz: 25,5 g (125 mMol) 2-Phenylnaphthalin
 100 g Tetrachlorkohlenstoff
 20,6 g (177 mMol) Chlorsulfonsäure

Regeneriertes Ausgangsprodukt: 11,2 g

Umsetzung: 56 %

Ausbeute: 17,4 g Kaliumsalz oder 78 % der Theorie, berechnet auf eine Monosulfosäure.

Das daraus hergestellte Sulfochlorid hatte nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Aether einen konstanten Schmelzpunkt von 129 - 130,5^o C.

Analyse:	Gef. C 61,55	H 3,75 %
Monosulfochlorid	Ber. C 63,46	H 3,69 %
Disulfochlorid	Ber. C 47,89	H 2,51 %

Es handelt sich also um ein Gemisch von Mono- und Disulfosäure.

Versuch 6:

Er wurde in derselben Weise durchgeführt wie Versuch 5, nur wurde diesmal die doppelte Menge Chlorsulfonsäure zuge tropft. Die zurückgewonnene Menge 2-Phenylnaphthalin betrug 800 mg, der Umsatz war also praktisch 100 %.

Es wurde die gleiche Disulfosäure als Sulfochlorid isoliert wie bei Versuch 1.

11. Versuche zur Darstellung von 1-Brom-2-phenylnaphthalin

Versuch 1: (vgl. 12)

23,6 g (147,5 mMol) Brom wurden in 180 ml Eisessig gelöst. Unter Rühren wurden bei Zimmertemperatur langsam 30 g (147 mMol) 2-Phenylnaphthalin zugegeben, welches sich unter leichter Erwärmung löste. Es wurde während 3 Stunden weitergerührt, dann während 6 Stunden auf 50 - 60^o C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in ca. 1 Liter Eiswasser gegossen und über Nacht stehen gelassen. Es fiel ein harziges Produkt aus, 41 g oder 98,5 % der Theorie, das nach dreimaligem Um-

kristallisieren aus Alkohol-Wasser 9,3 g (22 % der Theorie) 1-Brom-2-phenylnaphthalin vom Schmelzpunkt 66° C ergab, in schönen weissen Nadelchen kristallisiert.

Analyse:

$C_{16}H_{11}Br$ Ber. C 67,86 H 3,92 Br 28,22 % Gef. C 67,62 H 3,81 Br 28,12 %
(M = 283,16)

Versuch 2: (vgl. ³²⁾)

20,0 g (98 mMol) 2-Phenylnaphthalin wurden in 100 ml Dioxan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 16 g (100 mMol) Brom bei Zimmertemperatur zugegeben und 4 Stunden reagieren gelassen, dann während 1 Stunde auf 100° C erwärmt, wobei eine heftige Bromwasserstoff-Entwicklung festgestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde in 1 Liter Wasser gegossen. Die Extraktion mit Chloroform ergab 29,6 g eines braunen Oels, was einer Rohausbeute von 107 % der Theorie entspricht (berechnet auf ein Monobrom-derivat). Durch mehrstündiges Stehenlassen des Rohproduktes kristallisierte ein Teil in farblosen Nadeln aus, die nach Umkristallisation aus Methylalkohol-Wasser bei 65° C schmolzen.

Ausbeute: 4,02 g oder 14,5 % der Theorie.

Dieses Produkt erwies sich mit dem in Versuch 1 erhaltenen als identisch. Aus dem öligen Rohprodukt konnte kein weiteres 1-Brom-2-phenylnaphthalin mehr isoliert werden, weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Chromatographie.

Versuch 3: (vgl. ^{29) 30) 31)})

2,009 g (9,8 mMol) 2-Phenylnaphthalin wurden in 15 ml Schwefelkohlenstoff, der 0,2 ml Pyridin enthielt, gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,6 g (10 mMol) Brom gegeben, wobei ein orangegefärbter Niederschlag ausfiel. Nach 15 Stunden Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde im Vakuum eingedampft, dann mit Petroläther extrahiert. Man erhielt so 2,53 g eines braunen Oeles, was einer Rohausbeute von 91,3 % der Theorie entspricht. Das Oel wurde in Petroläther aufgenommen und chromatographiert.

Chromatogramm:

Aluminiumoxyd: neutral, Aktivität I, 30 g					
Säule: 1,7 x 20 cm					
2,53 g Substanz, aufgezogen in Petroläther mittelsiedend					
Fraktion	Lösungsmittel	Lösungsmittelmenge	Eluat	Fp.	Bemerkungen
1	Petroläther	50 ml	2098,9 mg	-	gelbes Oel
2	"	50	277,4	-	gelbes Oel
3	"	50	50,6	50-52 ⁰	Oel + Nadeln
4	Benzol	50	15,3	-	braunes Harz
5	"	50	6,7	-	
6	Aether	50	10,1	-	braunes Harz
7	"	50	3,1	-	
8	Methanol	50	31,4	über 300 ⁰	fest, weiss
9	"	50	20,6	-	fest, weiss

Diskussion des Chromatogramms:

Fraktion 1 und 2: Gemisch verschiedener Bromderivate

Fraktion 3: unreines 1-Brom-2-phenylnaphthalin

Fraktion 8 und 9: wahrscheinlich Aluminiumsalze

Durch fraktionierte Kristallisation der Fraktionen 1 und 2 aus Methanol-Wasser konnten ca. 100 mg eines weissen, kristallinen Produktes erhalten werden, das bei 50 - 52⁰ C schmolz und mit reinem 1-Brom-2-phenylnaphthalin im Misch-Schmelzpunkt keine Depression ergab.

12. Versuche zur Darstellung von 2-Phenylnaphthalin-carbonsäuren

a) 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure aus 1-Brom-2-phenylnaphthalin

Da die Reaktion nach Grignard mit 1-Brom-2-phenylnaphthalin nur sehr schlecht anläuft, wurde sie mit Methyljodid gestartet. 10 g (70,5 mMol) Methyljodid wurden in 30 ml absolutem Aether gelöst und mit 1,71 g (70,5 mMol) Magnesiumspä-

nen reagieren gelassen. Zusätzlich wurden noch 0,334 g (13,7 mMol) Magnesium zugegeben. Als die Reaktion gut angelaufen war, wurden zum Rest der Methyljodidlösung 3,9 g (13,7 mMol) 1-Brom-2-phenylnaphthalin in 15 ml Aether gelöst, gegeben und das Gemisch eingetropft. Die Reaktion verlief glatt; das Reaktionsgemisch wurde dann abkühlen gelassen und 50 ml absolutes Benzol zugegeben. Das Gemisch wurde auf -12°C abgekühlt, dann wurde trockenes Kohlendioxyd unter zeitweiligem Schüttern auf die Oberfläche eingeleitet, bis die Temperatur im Kolben nicht mehr anstieg (darf nicht über -2°C steigen). Unter Kühlung wurden 25 ml 25 %-ige Schwefelsäure zugegeben, um den Komplex zu zersetzen, dann wurde mit Wasser verdünnt. Die Benzol-Aetherschicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt, die wässrige dann mit Aether extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit verdünnter Natronlauge extrahiert. Die alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Carbonsäure als weisses, harziges Produkt ausfiel. Es wurde mit Eisessig-Wasser verrieben und ergab 2,4 g (oder 70,6 % der Theorie) 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure vom Schmelzpunkt 114°C . Zur weiteren Reinigung für das Analysenpräparat wurde aus Toluol umkristallisiert.

Analyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2$ Ber. C 82,24 H 4,87 % Gef. C 82,27 H 5,04 %
(M = 248,27)

b) 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure aus dem Rohprodukt der Bromierung von 2-Phenylnaphthalin

2-Phenylnaphthalin wurde mit Brom in Eisessig bromiert und das angefallene, harzige Rohprodukt ohne weitere Reinigung für diesen Versuch verwendet.

8,2 g (29 mMol) Rohbromid wurden wie oben beschrieben in die Grignard-Verbindung übergeführt. Die Reaktion wurde diesmal mit Aethyljodid gestartet. Die Hydrolyse erfolgte mit 100 ml verdünnter Salzsäure. Die Carbonsäuren wurden aus der Benzol-Aetherlösung mit 2-normaler Sodalösung extrahiert. Beim Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure fielen die Carbonsäuren als weisse, harzige Masse aus. Aus der Benzol-Aetherlösung erhielt man durch Eindampfen unreines 2-Phenylnaphthalin.

Rohausbeuten:

2-Phenylnaphthalin, gelblich, Schmelzpunkt $85 - 90^{\circ}\text{C}$: 1,476 g

Carbonsäuregemisch, harzig: 4,991 g oder 69,5 % der Theorie.

Dieses Gemisch wurde an 200 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität I ei-

nem Schnellchromatogramm unterworfen.

Säule: 3,5 x 30 cm

Einwaage: 4,991 g, in Chloroform gelöst

1. Fraktion: in Chloroform: 21,1 mg

2. Fraktion: in Methanol: 2,656 g braunes Harz, umkristallisiert aus Eisessig-Wasser: 1,87 g 1-Carbonsäure vom Fp. 112 - 113^o C.

3. Fraktion: in Methylalkohol + 4 % Eisessig: 3,074 g Harz, das aus Eisessig-Wasser wieder als Harz anfiel.

Die dritte Fraktion wurde nochmals an 50 g neutralem Aluminiumoxyd der Aktivität I, in einer Säule von 1,5 x 30 cm chromatographiert.

Einwaage: 1,811 g, gelöst in Methylenchlorid

1. Fraktion: in Methylenchlorid: 12,1 mg

2. Fraktion: in Aethanol: 800 mg Harz, aus Eisessig-Wasser 670 mg 1-Carbonsäure vom Fp. 112 - 113^o C

3. Fraktion: in Methanol: 237 mg Harz, aus Eisessig-Wasser 156 mg 1-Carbonsäure vom Fp. 113,5^o C

4. Fraktion: in Methanol + 4 % Eisessig: 895 mg, aus Eisessig-Wasser 90 mg einer Monocarbonsäure vom Fp. 172^o C.

Ausbeuten:

2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure, Fp. 114^o C, 2,696 g oder 37,5 % der Theorie.

undefinierte Monocarbonsäure vom Schmelzpunkt 172 - 173^o C, 90 mg oder 1,25 % der Theorie.

Analyse:	Gef. C 82,11	H 4,98 %
unbekannte Monocarbonsäure	Ber. C 82,24	H 4,87 %

c) 2-Phenyl-naphthalin-carbonsäureamide nach Friedel-Crafts

Die Herstellung erfolgte durch Umsetzung von 2-Phenyl-naphthalin mit Carbamid-säurechlorid in wasserfreiem Aluminiumchlorid. Es wurden aber nicht die beiden freien Komponenten verwendet, sondern die Additionsverbindung der beiden, welche als dunkelgraue Masse vorlag. Die Gehaltsbestimmung des Komplexes wurde nach H. R. Schweizer³⁸⁾ vorgenommen.

Die Verseifung der erhaltenen Säureamide durch Kochen mit Alkalilauge gelang nicht.

Gehaltsbestimmung des Harnstoffchlorid-Aluminiumchlorid-Komplexes

Dieser Komplex (im folgenden kurz HA-Komplex genannt) wurde von der Firma BASF geliefert und stellte eine körnige, dunkelgraue Masse dar. Die Gehaltsbestimmung geschieht durch gravimetrische Bestimmung des gebildeten Toluylsäureamids, wenn man Toluol mit dem Komplex kocht.

Dazu wurden 50 g HA-Komplex mit 100 g getrocknetem und destilliertem Toluol unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit 2 Stunden auf 80° C und 2 Stunden auf 100° C erhitzt. Darauf wurde das überschüssige Toluol abgedampft und das übrigbleibende Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt. Es wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und die letzten Reste Toluol auf dem Wasserbad entfernt. Zwecks Entfernung der letzten Reste von Aluminiumverbindungen wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser gewaschen und bei 100° C getrocknet. Die Ausbeute an rohem Toluylsäureamid betrug 18,6 g (0,1375 Mol).

Theoretisches Molekulargewicht:

Harnstoffchlorid:	79,5
Aluminiumchlorid:	<u>133,3</u>
Additionsverbindung:	<u>212,8</u>

Praktisches Molekulargewicht:

50 g HA-Komplex entsprechen 0,1375 Mol

$$1 \text{ Mol} = \frac{50}{0,1375} = \underline{363,6 \text{ g}}$$

Gehalt an aktiver Substanz:

363,6 g Substanz entsprechen 1 Mol = 212,8 g der Additionsverbindung. Daraus berechnet sich ein Gehalt an letzterer von $\frac{212,8}{363,6} \cdot 100 \% = \underline{58,5 \%}$

Umsetzung von 2-Phenyl-naphthalin mit HA-Komplex

10,2 g (0,05 Mol) 2-Phenyl-naphthalin wurden in einem Dreihalskolben mit Vibromischer, Rückflusskühler und Thermometer in 130 ml o-Dichlorbenzol gelöst. 18,15 g (0,05 Mol) HA-Komplex wurden in 30 ml o-Dichlorbenzol zerstoßen und aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wurde zur Lösung gegeben, dann das Gemisch langsam auf 60° C erwärmt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser zersetzt, dann abfiltriert. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt

so 11,0 g (oder 88,6 % der Theorie) eines Rohproduktes vom Schmelzpunkt 150 bis 160° C. Dieses wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei 2 Fraktionen erhalten wurden, die verschiedene Löslichkeit besaßen. Die erste, in Alkohol schlechter lösliche Fraktion, ergab nach weiterem Umkristallisieren und Sublimieren ein Produkt A vom Schmelzpunkt 197 - 198° C.

Analyse:

$C_{17}H_{13}ON$ Ber. C 82,57 H 5,30 % Gef. C 82,61 H 5,27 %
(M = 247,28)

Die andere Fraktion ergab ein isomeres Produkt B vom Schmelzpunkt 229 - 230° C.

Analyse:

$C_{17}H_{13}ON$ Ber. C 82,57 H 5,30 % Gef. C 82,76 H 5,14 %
(M = 247,28)

Der Misch-Schmelzpunkt der beiden betrug 180 - 183° C. Infolge der vielen Umkristallisationen und Sublimationen war es nicht möglich, die Ausbeute genau zu bestimmen.

d) 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäureamid

0,110 g des weiter oben beschriebenen 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäurenitrils wurden mit 50 ml einer konzentrierten Lösung von Aetznatron in Amylalkohol versetzt und während 3 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann gab man ca. 100 ml Wasser hinzu und trennte die wässrige Lösung von der alkoholischen ab. Die alkoholische Lösung wurde zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen, dann zur Trockene eingedampft. Man erhielt 0,078 g eines weissen Produktes vom Schmelzpunkt 186 - 191° C. Dieses liess sich sublimieren und schmolz dann bei 191 - 195° C. Durch Misch-Schmelzpunkte wurde versucht, dieses Produkt mit einem der oben erhaltenen Säureamide zu identifizieren.

2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäureamid	Fp. 191 - 195° C
Mischung mit Amid A	Fp. 193 - 195° C
Säureamid A	Fp. 197,5 - 198° C
Mischung mit Amid B	Fp. 175,5 - 187° C
Säureamid B	Fp. 229 - 230° C

Daraus geht eindeutig hervor, dass es sich bei dem oben erhaltenen Produkt A um 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäureamid handelt.

13. Darstellung von Chrysofluorenon

Versuch 1: aus reiner 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure

156,2 mg 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure wurden mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure während 2 Stunden bei 20° C stehen gelassen. Die Carbonsäure löste sich unter tiefer Braunfärbung in der Schwefelsäure auf. Die Lösung wurde auf Eis gegossen, dann mit Aether extrahiert. Die Aetherlösung wurde mit Wasser, mit verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen, dann eingedampft. Man erhielt 143 mg Chrysofluorenon in orangeroten Nadelchen, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 132° C schmolzen. Ausbeute: 98 % der Theorie.

Analyse:

$C_{17}H_{10}O$ Ber. C 88,67 H 4,38 % Gef. C 88,59 H 4,65 %
(M = 230,25)

Versuch 2: aus dem rohen Carbonsäuregemisch

1,873 g (76 mMol) rohes, schmieriges Carbonsäuregemisch, erhalten durch eine Reaktion nach Grignard aus einem Gemisch von bromiertem 2-Phenyl-naphthalin, wurden in 5 ml Eisessig gelöst und in 25 ml konzentrierte Schwefelsäure bei 20° C eingetropt. Es bildete sich sofort eine dunkelbraune Lösung, welche während 2 Stunden stehengelassen wurde. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben und ergab 965 mg Chrysofluorenon vom Schmelzpunkt 121° C, welches noch umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 880 mg oder 50,4 der Theorie, Schmelzpunkt 132° C.

14. Versuche zur Darstellung von Oxy-2-phenyl-naphthalin

Versuch 1: 1-Oxy-2-phenyl-naphthalin

10 g 1-Amino-2-phenyl-naphthalin wurden in Schwefelsäurelösung diazotiert. Die filtrierte Diazoniumsalzlösung wurde mit 15 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und verkocht, indem Wasserdampf durchgeleitet wurde. Das entstehende Naphthol destillierte mit dem Wasserdampf über und wurde aus der Vorlage nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Aether extrahiert. Durch Eindampfen der Aetherlösung erhielt man ca. 1 g eines hellbraunen Oels, das aber nicht kristallisiert werden konnte. Hingegen wurde daraus mit p-Nitrobenzoylchlorid das p-Nitrobenzoat herge-

stellt, welches nach Umkristallisation aus Dioxan-Alkohol-Wasser bei 143°C schmolz.

Analyse:

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ Ber. C 74,74 H 4,09 % Gef. C 74,54 H 4,03 %
(M = 369,46)

Es wurde auch das 3,5-Dinitrobenzoat erhalten, das einen Schmelzpunkt von 158 bis 159°C aufwies.

Analyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ Ber. C 66,66 H 3,41 % Gef. C 66,61 H 3,61 %
(M = 426,37)

Aus dem dunklen harzigen Rückstand im Reaktionskolben konnte kein reines Produkt mehr isoliert werden.

Versuch 2: Dioxy-2-phenylnaphthalin

Mit dem Natriumsalz der 2-Phenylnaphthalin-disulfosäure, hergestellt wie unter 10., Versuch 3, beschrieben, wurde eine Alkalischmelze durchgeführt. Man erhielt ein braunes öliges Produkt, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Mit dem Rohprodukt wurde deshalb das p-Nitrobenzoylderivat hergestellt, das nach Umkristallisieren aus Dioxan-Alkohol-Wasser bei $182 - 183^{\circ}\text{C}$ schmolz.

Analyse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_2$ Ber. C 67,41 H 3,39 % Gef. C 67,84 H 3,58 %
(M = 534,46)

*

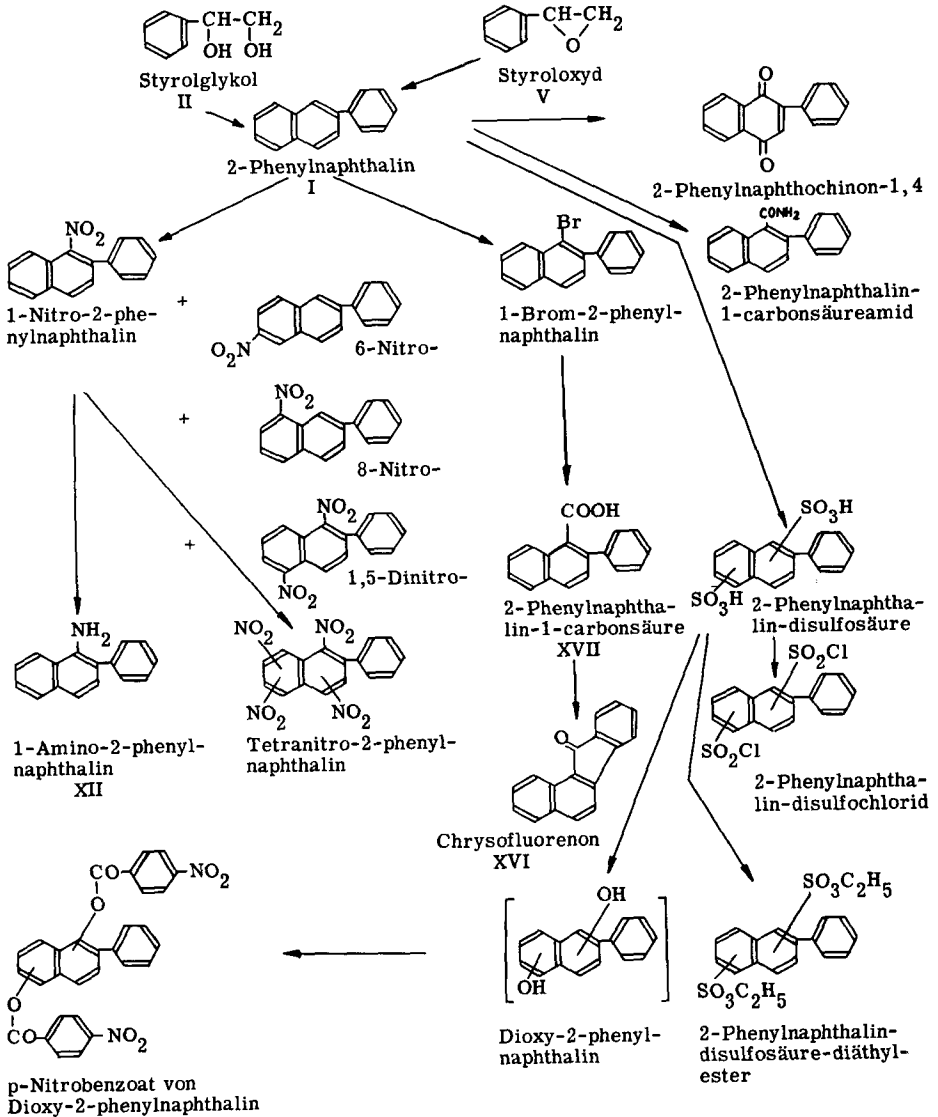
Den Leitern des Mikrolaboratoriums des Technisch-chemischen Laboratoriums der Eidgenössischen Technischen Hochschule,

Herrn Dr. J. Schneller, dipl. Ing.-Chem. E. T. H.,
und seinem Nachfolger,

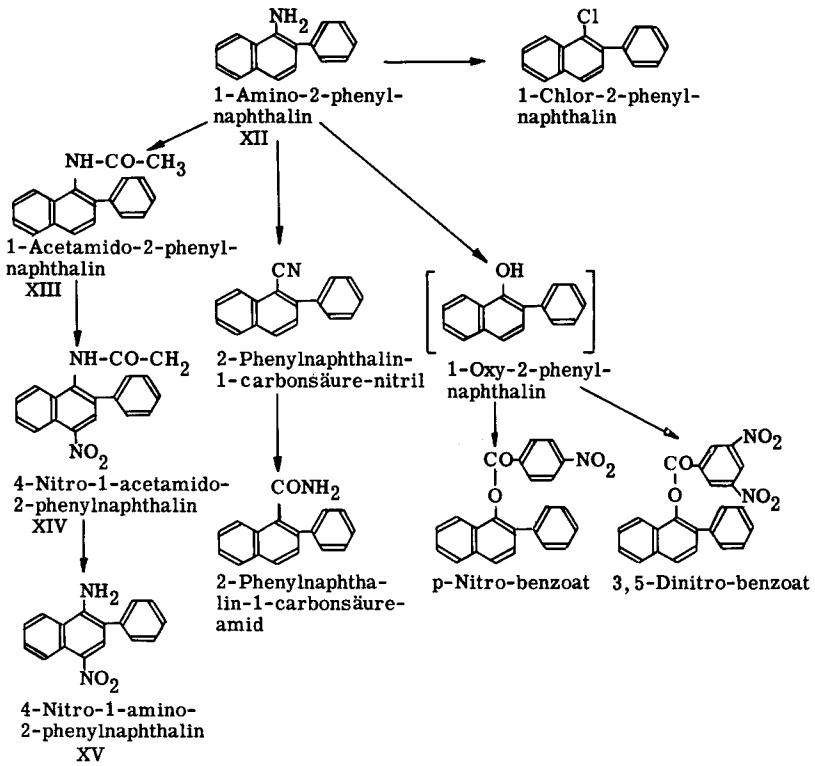
Herrn U. Wyss, dipl. Ing.-Chem. E. T. H.,
bin ich für die rasche und sorgfältige Durchführung der zahlreichen Mikroanalysen zu grossem Dank verpflichtet.

SCHEMATISCHE ZUSAMMENFASSUNG

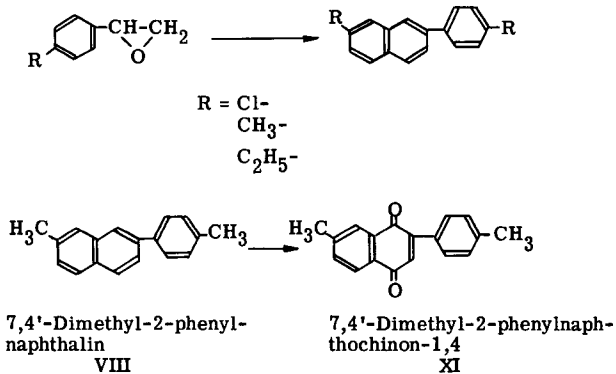
1. Derivate des 2-Phenyl-naphthalins



2. Derivate des 1-Amino-2-phenylnaphthalins



3. Substituierte 2-Phenylnaphthalinderivate



ZUSAMMENFASSUNG

1. Die bekannte Darstellungsmethode für 2-Phenyl-naphthalin, ausgehend von Styrol-glykol, wurde weiterentwickelt und verbessert. Nach etwas abgeändertem Verfah-ren konnte Styroloxyd zu 2-Phenyl-naphthalin kondensiert werden.
2. Nach der gleichen Methode wurden das 7,4'-Dichlor-, 7,4'-Dimethyl- und 7,4'-Diäthyl-2-phenyl-naphthalin aus den entsprechenden substituierten Styroloxyden hergestellt.
3. Analog wie das bekannte 2-Phenyl-naphthochinon-1,4 wurde das 7,4'-Dimethyl-2-phenyl-naphthochinon-1,4 dargestellt.
4. Die Nitrierung von 2-Phenyl-naphthalin wurde eingehend untersucht und verschie-dene Nitroderivate hergestellt.
5. Eine neue Reduktionsmethode wurde ausgearbeitet, die es erlaubt, aus 1-Nitro-2-phenyl-naphthalin in praktisch quantitativer Ausbeute 1-Amino-2-phenyl-naphtha-lin zu erhalten.
6. Es wurden einige Acylderivate des 1-Amino-2-phenyl-naphthalins dargestellt.
7. Von bisher unbekanntem 2-Phenyl-naphthalin-carbonsäurederivaten wurden das 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäurenitril, das 1-Carbonsäureamid und ein isomeres Monocarbonsäureamid dargestellt. Die 2-Phenyl-naphthalin-1-carbonsäure wurde durch eine Reaktion nach Grignard aus 1-Brom-2-phenyl-naphthalin erhalten.
8. Die Sulfurierung von 2-Phenyl-naphthalin ergab eine Disulfosäure, aus welcher das Disulfochlorid und das durch Alkalischmelze erhaltene Dioxy-2-phenyl-naph-thalin (als p-Nitrobenzoat) rein dargestellt wurden.
9. Es wurden Versuche zur Darstellung von Hydroxylverbindungen des 2-Phenyl-naph-thalins durchgeführt, wobei folgende neue Derivate des 1-Oxy-2-phenyl-naphthalins in reiner Form erhalten wurden: p-Nitrobenzoat und 3,5-Dinitrobenzoat.

Lebenslauf

Ich wurde am 8. Mai 1929 in Bern geboren. Nach dem Besuch der Primarschule (1936 - 1940) und der Sekundarschule (1940 - 1943) in Köniz bei Bern, trat ich im Frühjahr 1943 ins städtische Progymnasium in Bern ein. Im Frühling 1945 erfolgte mein Uebertritt in die Realschule des städtischen Gymnasiums Bern, wo ich im Herbst 1949 die Maturitätsprüfung Typus C bestand. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich und erwarb im Sommer 1955, nach einem durch Militärdienst verursachten Unterbruch, das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Im Herbst 1955 begann ich am Institut für organisch-technische Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hopff die vorliegende Promotionsarbeit. Seit Herbst 1956 war ich auch als Vorlesungsassistent am erwähnten Institut tätig.

Zürich, im November 1958

Pierre Thalmann