

ung kann durch Titration mit Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthaleïn als Indicator ermittelt werden.

0.1558 g Subst.: 10 cem 0.1125-n. Salzsäure (Indicator: Methylorange).

$C_8H_6O_2N_3Na$. Ber. Na 11.50. Gef. Na 16.61.

$C_8H_5O_2N_3Na_2$. Ber. Na 20.70.

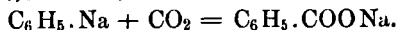
Universität von Utah, Salt Lake City, 20. Januar 1904.

95. S. F. Acree: Ueber α -Naphthyl-magnesiumbromid.

[Vorläufige Mitth. aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

In Gemeinschaft mit Nef¹⁾ habe ich²⁾ gezeigt, dass Phenyl- und α -Naphthyl-Natrium sich sehr leicht mit Ketonen, Estern und Kohlendioxyd umsetzen, wobei Carbinole, Ketone und Säuren entstehen. Im Zusammenhange mit anderen Versuchen sind dann diese Natriumverbindungen, wie auch die entsprechenden, nach Grignard dargestellten Arylmagnesiumbromide für die Bereitung anderer Carbinole verwendet worden:



Ich habe nun gefunden, dass α -Bromnaphthalin sich sehr leicht mit Magnesium verbindet, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute α -Naphthyl-magnesiumbromid entsteht. Diese Substanz eignet sich ganz hervorragend zu Reactionen der soeben skizzirten Art. Sie verbindet sich sehr leicht mit Kohlendioxyd, Ketonen, Benzoylchlorid, Ameisensäureester, Benzaldehyd, Benzil und anderen Substanzen ähnlicher Art. Mit Michler's Keton liefert sie das entsprechende Carbinol³⁾, das in saurer Lösung eine tief grüne Färbung besitzt.

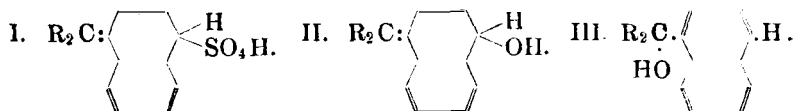
Besondere Beachtung scheint mir folgendes Verhalten gewisser, die α -Naphthylgruppe enthaltender Carbinole zu verdienen: Wenn man eine nur geringe Menge Diphenyl- α -naphthyl-, Methyl-phenyl- α -naphthyl- oder Phenyl- α -naphthyl-Carbinol in concentrirten Säuren aufnimmt, so färben sich die Lösungen sehr intensiv. Dass diese Färbung nicht auf eine Oxydation des Carbinols zu einem chinonartigen Körper zurückzuführen ist, folgt mit Wahrscheinlichkeit aus der Thatsache, dass auf Zusatz von Wasser die Lösungen sich wieder entfärben, wobei das Carbinol nahezu quantitativ wieder ausfällt, und

¹⁾ Ann. d. Chem. 308, 281, 291. ²⁾ Amer. chem. Journ. 29, 588.

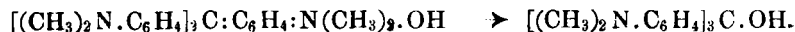
³⁾ Vergl. Sachs und Ehrlich, diese Berichte 36, 4297 [1903].

zwar unverändert im Aussehen und im Schmelzpunkt. Im Vergleich zu den bei den α -Naphtylderivaten beobachteten Färbungen erscheint die von Triphenylcarbinol in concentrirter Schwefelsäure hervorgebrachte Färbung sehr unbedeutend. Die Farbenreactionen der α -Naphtylcarbinole sind kaum analog denjenigen, welche die Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).COOH$, in concentrirter Schwefelsäure hervorruft, denn die Benzilsäure zersetzt sich hierbei.

Vermuthlich lässt sich die in Frage stehende, interessante Erscheinung am besten so erklären, dass man mit Kehrman¹⁾ eine Art (*o*- oder *p*-)chinonähnlicher Formel für die sich bildenden Salze (I) annimmt. Ein Salz der Formel I würde nämlich wahrscheinlich von Wasser hydrolysiert werden unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindung II, die sich dann alsbald in die gewöhnliche Carbinol-



form (III) umlagern würde, genau so wie sich die gefärbte Ammoniumhydrat-ähnliche Base des Krystallviolets in Krystallviolet-Leukohydrat, d. h. Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, umlagert:



Die Thatsache, dass die den oben erwähnten α -Naphtylcarbinolen entsprechenden Methanderivate mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung geben, lässt die Aehnlichkeit dieser Carbinole mit Verbindungen wie das Pararosanilin und die Krystallvioletbase²⁾ noch deutlicher zu Tage treten.

Das Verhalten der oben erwähnten Körper, wie auch dasjenige des β -Naphtylmagnesiumbromids und anderer Naphtalinderivate soll noch eingehender untersucht werden.

Experimentelles.

α -Naphtyl-magnesiumbromid.

Wird α -Bromnaphtalin in einer kleinen Menge absoluten Aethers gelöst und mit Magnesiumband und einer Spur Jod oder besser einigen Tropfen Jodmethyl³⁾ gekocht, so geht das Metall bald in Lösung. Die Bildung des α -Naphtyl-magnesiumbromids erfolgt mithin ebenso leicht wie diejenige des entsprechenden Phenylderivates. Beim Abkühlen der Aetherlösung scheidet sich das α -Naphtyl-magnesiumbro-

¹⁾ Kehrman und Wentzel, diese Berichte 34, 3815 [1901].

²⁾ Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278 [1900].

³⁾ Sachs und Ehrlich, l. c.

mid hübsch krystallisirt aus. Eine Probe desselben war bei 280° noch nicht geschmolzen, spaltete aber eine gefärbte Flüssigkeit ab, welche in den oberen Theil des Schmelzpunktröhrchens hineindestillirte.

Synthese der α -Naphthoësäure aus α -Naphthyl-magnesiumbromid und Kohlensäure.

Beim Einleiten von gut getrocknetem Kohlendioxyd in eine kalte ätherische Lösung von α -Naphthyl-magnesiumbromid wird das Gas sehr leicht absorhirt. Wird die Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen, das Gemisch im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt und die ätherische Schicht dann mit einem Alkali extrahirt, so erhält man beim Ansäuern in nahezu quantitativer Ausbeute α -Naphthoësäure. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 25-procentigem Alkohol ist das Product leicht völlig rein zu gewinnen (Schmp. 159—160°). Die Aetherlösung enthält eine kleine Menge Naphthalin, aber anscheinend kein α -Dinaphthyl. Als der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt wurde, ging das Naphthalin über, welches ohne weitere Reinigung bei 79° schmolz.

0.1000 g Sbst. erforderten 5.83 ccm n_{10} -NaOH (Indicator: Phenolphthaleïn); ber. 5.81 ccm.

Diphenyl- α -naphthyl-carbinol¹⁾ aus α -Naphthyl-magnesiumbromid und Benzophenon.

Wird die molekulare Menge in absolutem Aether gelösten Benzophenons zu einer ebensolchen α -Naphthyl-magnesiumbromidlösung hinzugefügt und das Gemisch gekocht, so entsteht ein weisser Niederschlag. Beim Eingiessen des Ganzen in kalte, verdünnte Schwefelsäure, gutem Durchschütteln im Scheidetrichter und Destilliren der Aetherlösung mit Wasserdampf, hinterbleibt ein Rückstand von nahezu reinem Diphenyl- α -naphthyl-carbinol. Aus Ligroïn umkrystallisirt, schmolz dasselbe bei 134—135° und erniedrigte diesen Schmelzpunkt nicht, als auf anderem Wege gewonnenes Carbinol zugemischt wurde. Wird die Substanz in concentrirter Schwefelsäure oder in Eisessig und Salzsäure gelöst, so zeigt sich eine intensiv grünlich-blaue Färbung; auf Wasserzusatz fällt das Carbinol quantitativ, völlig weiss und mit nahezu unverändertem Schmelzpunkt wieder aus. Die Reaction ist so ausserordentlich empfindlich, dass schon Bruchtheile eines Milligrammes der Substanz genügen, um 2 ccm concentrirter Schwefelsäure deutlich zu färben.

¹⁾ Acree, Americ. chem. Journ. 29, 602.

Bei der Reduction des Carbinols mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung¹⁾ entstand Diphenyl- α -naphthyl-methan vom Schmp. 150°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dieser Kohlenwasserstoff keine Färbung.

Phenyl- α -naphthyl-ke-ton aus α -Naphthyl-magnesiumbromid und Benzoylchlorid.

Wird eine ätherische Benzoylchloridlösung zu einer Lösung von α -Naphthylmagnesiumbromid im gleichen Solvens hinzugefügt und die Mischung am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich ein Oel ab. Nach beendigter Reaction wurde das Gemisch in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, gut durchgeschüttelt und der Aether, sowie später auch das Naphtalin im Dampfstrom abdestillirt. Hiernach hinterblieb eine halb feste Masse, die bei der Destillation in der Hauptmenge zwischen 370—390° übergieng und nach dem Erstarren bei 73—75° wieder schmolz. In diesem Product liegt das Phenyl- α -naphthyl-ke-ton vor. Im Destillirkolben fand sich ein nur geringer Rückstand, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Ich hatte erwartet, bei dieser Reaction das Phenyl-di- α -naphthyl-carbinol zu erhalten. Ob der Umstand, dass α -Naphthyl magnesiumbromid sich nicht mit dem Phenyl- α -naphthyl-ke-ton verbindet, auf sterische Ursachen oder auf andere Gründe zurückzuführen ist, bleibt noch aufzuklären.

Des weiteren habe ich feststellen können, dass α -Naphthyl-magnesiumbromid sehr leicht mit Benzaldehyd unter Bildung von Phenyl- α -naphthyl-carbinol vom Schmp. 86° reagirt, und sich auch ohne Schwierigkeit mit Acetophenon, Aceton, Acetaldehyd und Benzoïn umsetzt. Diese Reactionen, wie auch das Verhalten des β -Naphthyl-magnesiumbromids und des 4-Dimethylamino-1-naphthylmagnesiumbromids sollen in allernächster Zeit genauer studirt werden.

I. Chem. Inst. der Univ. Berlin, 6. Februar 1904.

¹⁾ Vergl. Acree, S. 616 dieses Heftes. Lehne, diese Berichte 13, 358 [1880]; Hemilian, diese Berichte 13, 678 [1880].