

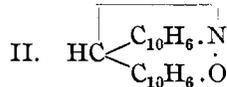
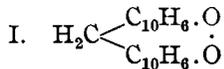
126. Otto Dischendorfer:

Über das anomale Oxim des Dehydro-di- β -naphthol-methans.

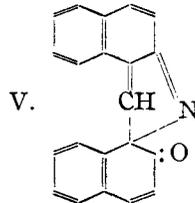
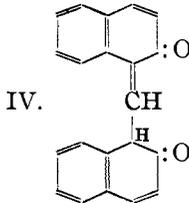
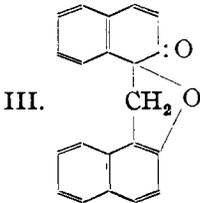
[Aus d. Organ.-chem. technol. Institut d. Techn. Hochschule in Graz.]

(Eingegangen am 22. Februar 1926.)

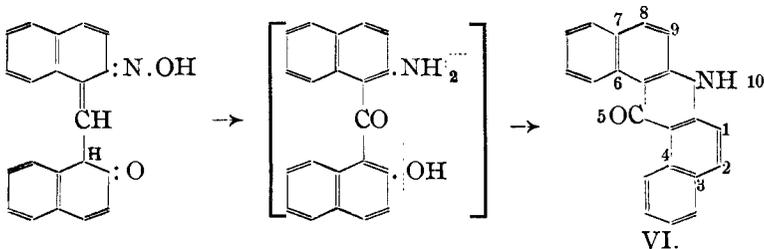
J. Abel¹⁾ hat durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Dehydro-di- β -naphthol-methan unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser ein anomales Oxim erhalten, dem er auf Grund der von ihm für das Ausgangsmaterial angenommenen Superoxyd-Formel I die Strukturformel II



gab. R. Pummerer und E. Cherbuliez²⁾ fassen das Dehydro-di- β -naphthol-methan als Chinoläther III auf, ohne sich über die Struktur des Oxims zu äußern. M. Kohn und A. Osterseher³⁾ endlich geben dem Dehydrokörper die Formel IV und dem Oxim Formel V.



Ohne einer meinerseits seit längerem in Gang befindlichen Untersuchung über die Struktur des Dehydrokörpers vorgreifen zu wollen, möchte ich hier nur bezüglich des Oxims bemerken, daß weder Formel II noch Formel V richtig sein kann, sondern daß dasselbe als das bisher noch unbekannte 3,4,6,7-Dibenzacridon⁴⁾ (VI) aufzufassen ist. Die Reaktion würde sich (wenn wir von der wahrscheinlichsten Formel IV des Dehydrokörpers ausgehen) etwa so vollziehen:



Die erste Stufe der Reaktion bestünde demnach in der Bildung eines normalen Oxims, die zweite in einer Umlagerung, wobei der Sauerstoff gemäß seiner größeren Verwandtschaft vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandert. Derartige Reaktionen sind mehrfach bekannt. Ich erinnere nur an die Umwandlung von *o*-Nitro-diphenylmethan in Acridon⁵⁾, die sich

1) B. 25, 3477 [1892].

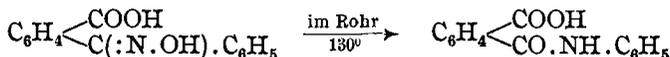
2) B. 47, 2957 [1914].

3) M. 39, 299 [1918].

4) Nomenklatur nach Scholl, B. 44, 1662 [1911]; Bezifferung des Acridon-Kernes nach Richters Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

5) A. Kliegl, B. 42, 591 [1909].

beim Erhitzen auf 300° vollzieht. Auch eine Reihe von Beckmannschen Umlagerungen unter dem Einfluß von salzsaurem Hydroxylamin gehören hierher, z. B. die Umwandlung des Oxims der *o*-Benzoyl-benzoesäure in das Mono-anilid der Phthalsäure⁶⁾:



Zum Unterschied von der gewöhnlichen Beckmannschen Umlagerung handelt es sich aber in unserem Falle um das Oxim eines chinoiden aromatischen Ketons. Die Umlagerung geht daher ohne Zerreißung der Kohlenstoffkette und nicht in *ortho*-, sondern in *para*-Stellung vor sich.

Die dritte Stufe der Reaktion besteht in der Schließung des Acridon-Ringes, einer allgemein sehr leicht verlaufenden Kondensation.

Als Beweis für die Richtigkeit meiner Auffassung mag außer den unten angeführten Eigenschaften des Körpers das Ergebnis der Zinkstaub-Destillation gelten, die zwar nicht zum erwarteten Dibenzacridin, wohl aber zu einem Bruchstücke desselben, zum Di- β -naphthylamin führte⁷⁾. Das eigentliche Acridin-Derivat scheint sich nur in Spuren zu bilden.

Ein besonders wichtiges Belegstück für die Richtigkeit der angegebenen Formel bildet das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf das Dehydro-[benzal-di- β -naphthol]. Die letztere Verbindung wird aus Benzal-di- β -naphthol durch Oxydation mit Bromlauge in prachtvollen, gelben Krystallen erhalten und liefert mit Hydroxylamin unter Austritt von nur einem Mol. Wasser ein normales Oxim mit allen Eigenschaften eines solchen. Der Eintritt von nur einer Phenylgruppe hat also die Bildungsmöglichkeit des anomalen Oxims aufgehoben. Die im Ausgangsmaterial am mittelständigen Kohlenstoffatom vorhandenen ein oder zwei Wasserstoffatome müssen also bei der Bildung des anomalen Oxims umgesetzt werden. Dies kann ungezwungen nur durch die Acridon-Formel des „Oxims“ erklärt werden.

Beschreibung der Versuche.

3.4.6.7-Dibenzacridon.

0.5 g Dehydro-di- β -naphthol-methan werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Natriumbicarbonat und 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser versetzt. Aus der siedenden, tiefrot werdenden Flüssigkeit scheiden sich allmählich orangegelbe Krystalle aus (ungefähr 35% d. Th.). Weitaus rascher und mit höherer Ausbeute gelingt die Reaktion, wenn man der ursprünglichen Vorschrift Abels folgend salzsaures Hydroxylamin und einige Tropfen konz. Salzsäure anwendet.

Den von Abel beschriebenen Eigenschaften des Körpers habe ich hinzuzufügen, daß er bei 362° ohne Gasentwicklung scharf schmilzt, indem er sich kurz zuvor etwas dunkler färbt, und daß er sich leicht aus Nitrobenzol, Anilin oder Pyridin umkrystallisieren läßt. In wäßriger Salzsäure färbt er sich intensiv rot, ohne sich zu lösen; mit alkoholischer Salzsäure geht das gebildete Salz zum Teil in Lösung.

⁶⁾ Thorp, B. **26**, 1261 [1893].

⁷⁾ Strohbach erhielt bei der Zinkstaub-Destillation von 3.4.7.8-Dibenzacridon ebenfalls viel Di- β -naphthylamin neben wenig 3.4.7.8-Dibenzacridin, B. **34**, 4157 [1901].

Obwohl weder in wäßriger Lauge noch in Alkohol löslich, löst er sich leicht in kalter alkoholischer Lauge mit intensiv gelber Farbe — eine Reaktion, die auch sonst bei Acridonen zu treffen ist und auf das Vorhandensein einer Alkaliverbindung hindeutet, die durch Wasser-Zusatz wieder leicht zerfällt. Die lebhaft gelbe Substanz krystallisiert in rhombischen Tafeln, die oft zu Sechsecken abgeschrägt und unter schiefen Winkeln miteinander verwachsen sind.

4.702 mg Subst.: 14.77 mg CO₂, 1.85 mg H₂O. — 4.098 mg Subst.: 0.194 ccm N (25°, 731 mm). — 4.270 mg Subst.: 0.184 ccm N (26°, 730 mm).

C₂₁H₁₃ON. Ber. C 85.42, H 4.41, N 4.75. Gef. C 85.67, H 4.40, N 5.21, 4.73 (Dr. Springer).

0.5 g der Substanz wurden der Zinkstaub-Destillation bei hoher Temperatur und in lebhaftem Wasserstoff-Strome unterworfen. Das Destillat, ein zäher, hellbrauner Tropfen, wurde mit siedendem Alkohole aufgenommen; man erhält so eine rotbraune, blau fluoreszierende Flüssigkeit. Aus dieser läßt sich mit Pikrinsäure und etwas Wasser ein bei 165° schmelzendes, in rotbraunen Nadeln krystallisierendes Pikrat absondern. Die daraus in Freiheit gesetzte lichtbräunliche Substanz schmolz bei 169–170° und wurde als Di- β -naphthylamin erkannt. Bei einem nochmaligen Versuche wurde im Vakuum destilliert, das Destillat in Alkohol gelöst und heiß mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die abfiltrierte braune Substanz wurde sublimiert, wobei hellbraune, strahlige Spieße entstanden. Letztere wurden mit wenig Äther behandelt und gaben so eine außerordentlich geringe Menge eines gegen 200° unscharf schmelzenden Körpers, der nach seinen Eigenschaften mit wenig Di- β -naphthylamin verunreinigtes Dibenzacridin darstellte. Die außerordentlich geringe Menge verhinderte eine weitere Behandlung.

Dehydro-benzal-di- β -naphthol.

10 g Benzal-di- β -naphthol⁸⁾ (Phenyl-di- β -naphthol-methan) werden in 150 ccm Alkohol heiß gelöst. Man fügt nach dem Erkalten 100 ccm 10-proz. wäßrige Natronlauge hinzu und versetzt mit Bromwasser, solange sich noch ein gelber Niederschlag ausscheidet. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man prachtvolle, gelbe Nadeln vom Schmp. 210° bis 211° (unkorr.).

4.946 mg Subst.: 15.72 mg CO₂, 2.10 mg H₂O.

C₂₇H₁₈O₂. Ber. C 86.60, H 4.85. Gef. C 86.67, H 4.75 (Dr. Springer).

Unlöslich in Kalilauge, auch beim Erwärmen, unlöslich in Äther und Ligroin, wenig in Alkohol, gut in heißem Eisessig und Aceton, leicht in kaltem Benzol, Pyridin und Anilin. In Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löslich.

Das Oxim C₂₇H₁₈O:NOH entsteht, wenn 0.5 g Dehydrokörper in 40 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 0.2 g Natriumbicarbonat und 0.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in wenig Wasser 1 Stde. am Wasserbade erhitzt werden. Die auskrystallisierten farblosen Nadelchen schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus verd. Aceton bei 209° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung.

5.208 mg Subst.: 15.84 mg CO₂, 2.29 mg H₂O. — 3.959 mg Subst.: 11.98 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 3.665 mg Subst.: 0.108 ccm N (23°, 731 mm).

C₂₇H₁₈O₂N. Ber. C 83.26, H 4.92, N 3.60. Gef. C 82.95, 82.53, H 4.92, 4.66, N 3.57

(Dr. Springer).

⁸⁾ Hewitt und Turner, B. 34, 202 [1901].

Die Substanz ist unlöslich in wäßriger Natronlauge, in Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, Eisessig und Alkohol sowie in kaltem Pyridin; konz. Schwefelsäure löst unter anfänglicher Gelbfärbung zu einer rotgelben Lösung; konz. Salpetersäure färbt gelb, ohne zu lösen.

Die Untersuchung des Benzal-di- β -naphthols sowie seiner Nitro- und Oxyderivate wird fortgesetzt.

**127. Erich Krause und Herbert Polack:
Reindarstellung des »Triphenylboryl-natriums« und der Verbindungen
des Bortriphenyls mit den übrigen Alkalimetallen.**

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 3. März 1926.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns¹⁾ über intensiv gefärbtes „Triphenylboryl-natrium“, das in merkwürdiger Analogie zum Triphenylmethyl-natrium²⁾ aus Bortriphenyl und Natrium-Metall entsteht. Obgleich die Verbindung damals schon krystallisiert erhalten werden konnte, bereitete doch die Isolierung und Analyse des interessanten Körpers wegen seiner außerordentlichen Empfindlichkeit auch gegen geringste Spuren von Luft erhebliche experimentelle Schwierigkeiten.

Wir haben nunmehr geeignete Methoden für die Handhabung des luftempfindlichen Stoffes ausgearbeitet, die die Durchführung der Versuche mit bemerkenswert einfachen apparativen Hilfsmitteln gestatten. Es gelang so, die Natriumverbindung in reinem, schön krystallisiertem Zustande zu isolieren und durch eine Reihe von Analysen und Umsetzungen die Formel $(C_6H_5)_3B.Na$ zu erweisen. Weiterhin ließ sich zeigen, daß auch die sämtlichen anderen Alkalimetalle in analoger Weise mit dem Bortriphenyl in Reaktion treten. Die Reaktionsprodukte konnten sämtlich rein dargestellt werden; auch sie enthalten stets auf 1 Mol. Triphenylbor 1 g-Atom Alkalimetall. Mit Ausnahme des grünlichgelben Triphenylboryl-lithiums ähneln die Verbindungen in ihrer Farbe der orangegelben Natriumverbindung. Die Löslichkeit ist bei der Lithiumverbindung am größten und nimmt mit wachsendem Atomgewicht des Alkalimetalles ab.

Die Triphenylboryl-Alkalimetalle enthalten Äther in zum Teil auffällig fester Bindung. Die Ätherate des Triphenylboryl-lithiums und -natriums konnten als solche isoliert werden; die Ätherate der Kalium-, Rubidium- und Cäsiumverbindung verlieren ihren Äther hierzu zu leicht. Die ätherfreien Verbindungen sind heller gefärbt; beim Behandeln mit Äther werden die Ätherate zurückgebildet.

Bei der Natriumverbindung wurde die Zusammensetzung außer durch die Analyse noch durch Titration mit ätherischer Jodlösung unter Luftausschluß ermittelt. Hierbei bildet sich, nach der Gleichung:



¹⁾ E. Krause, B. 57, 216 [1924].

²⁾ W. Schlenk und Marcus, B. 47, 1664 [1914].