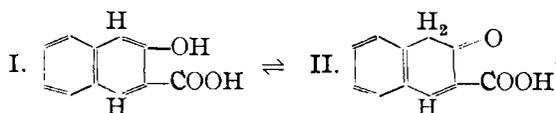


72. Marius Rebek und Vinko Kramarsic: Über die Goldschmiedtschen Kondensationsprodukte der 2.3-Oxy-naphthoesäure mit aromatischen Aldehyden und ihre Beziehungen zur Triphenyl-methan-Gruppe.

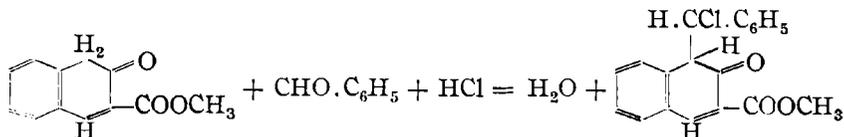
[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Chem. Instituts d. Universität Ljubljana.]

(Eingegangen am 7. Januar 1929.)

Guido Goldschmidt und seine Mitarbeiter studierten die Kondensation des 2-Oxy-naphthoesäure-methylesters-3 mit verschiedenen aromatischen Aldehyden. Den Anstoß zu diesen Arbeiten gab die Überlegung, daß die 2.3-Oxy-naphthoesäure ihre Körperfarbe einer chromophoren Gruppe verdanken müsse; man dachte sich die Säure noch in einer zweiten Form existenzfähig, die mit der normalen, der Bezeichnung entsprechenden eventuell im Enol-Keto-Gleichgewicht stünde¹⁾:



Formel II weist eine Methylengruppe auf, die durch die benachbarte Carbonylgruppe reaktiv sein muß. Man durfte erwarten, daß sie auf Aldehyde ansprechen würde, und in der Tat zeigte ein Versuch mit Benzaldehyd, daß Kondensation mit Hilfe von Halogenwasserstoff eintrat nach der Gleichung:



Die Kondensationen wurden mit Benzaldehyd²⁾, *p*-Toluylaldehyd³⁾, Anisaldehyd⁴⁾, *p*-Nitro-benzaldehyd⁵⁾, *m*-Nitro-benzaldehyd⁵⁾ und Terephthalaldehyd⁶⁾ ausgeführt. Die resultierenden Substanzen kristallisierten gut, Bromwasserstoff erwies sich als wirkungsvolleres Kondensationsmittel als Chlorwasserstoff. Die gelbe Farbe und die positive Ferrichlorid-Reaktion der resultierenden Verbindungen zwingen in Bezug auf das Oxy-Oxo-Gleichgewicht zur Annahme ähnlicher Verhältnisse wie bei der Oxy-naphthoesäure. Als weitere Besonderheit wiesen die mit Benzaldehyd, Toluylaldehyd und Anisaldehyd erhaltenen Körper ein sehr reaktives Halogen auf; durch bloßes Erwärmen der Benzol- oder Aceton-Lösungen mit hydroxylhaltigen Stoffen bzw. Ammoniak-Derivaten wurde Halogenwasserstoff abgespalten und der entsprechende Äther oder das Imid gebildet. So konnten auf die einfachste Weise die OH-, OCH₃-, OC₂H₅-, NH₂-, C₆H₅O- und andere

¹⁾ R. Möhlau, B. **28**, 3100 [1895].

²⁾ F. Friedl, Monatsh. Chem. **31**, 917; L. Roslav, Monatsh. Chem. **34**, 1503.

³⁾ M. Rebek, Monatsh. Chem. **34**, 1519.

⁴⁾ F. Weishut, Monatsh. Chem. **34**, 1547.

⁵⁾ J. Seib, Monatsh. Chem. **34**, 1567.

⁶⁾ K. Lugner, Monatsh. Chem. **36**, 143.

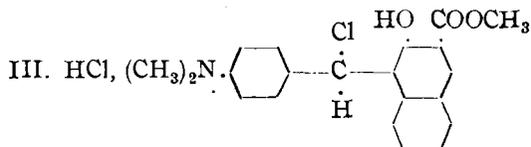
Abkömmlinge des primären Kondensationsproduktes gewonnen werden. Dabei nahm man stets nach Zugabe des Reaktionsmittels Farbvertiefung der hellgelben Lösung wahr, die jedoch bald nachließ und mit dem Abklingen der Reaktion vollends der neuen Körperfarbe wich. Vorzeitiges Hinscheiden hinderte Prof. Goldschmiedt an der weiteren Bearbeitung des Themas.

Ganz offenbar handelt es sich hier um Analogien mit Triphenyl-methan-Derivaten. Da nun die Fragen-Komplexe der freien Radikale, der Halochromie und der Substituenten-Beeinflussung noch immer im Zentrum des Interesses stehen, schien es uns von Wichtigkeit, den Goldschmiedtschen Experimenten noch einige hinzuzufügen.

Die einzelnen Kondensationsprodukte ordnen sich nach früheren Beobachtungen im Bezug auf die Reaktivität des Halogens folgendermaßen: $\text{OCH}_3 > \text{CH}_3 > \text{H} > m\text{-NO}_2 > p\text{-COH} > p\text{-NO}_2$. Die Stellung der COH-Gruppe in der Reihe ist zweifelhaft. Die Bromprodukte sind reaktiver als die Chlorkörper.

Wir stellten uns die Aufgabe, die Funktion der NH_2 -Gruppe in dieser Reihe zu definieren. Es sollte versucht werden, ein *p*-Amino-benzyl-Derivat herzustellen und auf seine Eigenschaften zu prüfen. Dann suchten wir die beim Ersatz des Halogens eventuell auftretenden Zwischenprodukte zu fassen, und zogen auch Triphenyl-methan-Derivate in den Bereich unserer Betrachtungen. Im Zusammenhang damit sollte eine Lösung der Frage angestrebt werden, ob die Farbvertiefung während der Reaktion ihren Grund im vorübergehenden Auftreten von freien Radikalen oder in der Bildung von farbigen Additionsprodukten hat.

Die Kondensation des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds mit 2.3-Oxy-naphthoesäure-methylester verlief glatt; es konnte das Chlorhydrat des 1-[*p*-Dimethylamino- α -chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3 (III)



isoliert werden. Die Substanz erwies sich als äußerst feuchtigkeits-empfindlich und kristallisierte aus absol. Äther in einer HCl-Atmosphäre in zentimeterlangen, schön ausgebildeten Nadeln, die beim Waschen mit Äther zu einem feinen Pulver zerfielen. Umkristallisieren gelang nicht, daher mußte die Substanz durch Verarbeitung von absolut reinen Materialien in reinstem Äther gewonnen werden und durch wiederholtes Auswaschen mit trockenem Äther, Durchleiten von trockener Luft und Stehenlassen im Vakuum über Calciumoxyd und Paraffin vom anhängenden Kondensationsmittel bzw. Lösungsmittel befreit werden. Das Halogen zeigte sich ungemein beweglich, kurzes Stehen an der Luft bewirkt Rotfärbung und Zerfließen. Es wurden die Substitutions-Möglichkeiten des Chlors geprüft und die HCl-freien Oxy- und Methoxy-Derivate dargestellt.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung gelang es, Zwischenprodukte beim Ersatz des Halogens zu isolieren; so erhielten wir durch vorsichtige Zugabe der Agenzien Oxonium- und Ammoniumsalze, die sich durch mehr oder minder große Beständigkeit auszeichneten. Beim Triphenyl-methan ergaben Versuche in dieser Richtung kein eindeutiges Resultat. Zwar konnte

die Bildung chlor-haltiger Krystalle beobachtet werden, doch zeigte die nach dem Filtrieren, Waschen und Trocknen sofort ausgeführte Analyse einen viel zu niedrigen Halogen-Gehalt an; aller Wahrscheinlichkeit nach entsteht in der Lösung das Oxoniumsalz, das aber so leicht HCl abspaltet, daß es nicht zur Analyse gebracht werden kann.

In Verbindung damit müssen wir auf eine vor etwa 3 Jahren in den „Berichten“⁷⁾ erschienene Arbeit zurückgreifen, in der ein beständiges „salzsaures Triphenyl-carbinol“ beschrieben wurde. Die Verfasser erhielten es durch Umsetzen von Triphenyl-chlor-methan mit Wasser in Pyridin; zuerst beobachtet wurde der Körper beim Ersatz eines Wasserstoff-Atoms der Glucose durch den Triphenyl-methyl-Rest. Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit ihrer Behauptungen sehen Helferich und Dehe⁸⁾ in der Bildung des nämlichen Körpers aus Triphenyl-carbinol und Chlorwasserstoff in Pyridin.

Die Beobachtungen stimmen mit den unseren überein, doch sind wir bezüglich der Konstitution des Produktes anderer Meinung. Einmal ist nicht recht zu verstehen, woher im Versuch, der zur ersten Beobachtung des fraglichen Anlagerungsproduktes führte, das zu seiner Bildung nötige Wasser stammte, da doch die Verfasser ausdrücklich betonen, mit absolut wasserfreien Materialien gearbeitet zu haben; es wäre denn, daß sie bei dem Versuch mit Glucose vom Hydrat statt vom wasser-freien Zucker ausgegangen sind. Sodann erscheint uns als wahrscheinlichstes Resultat solcher Systeme das Triphenyl-pyridiniumchlorid. In der Tat bildet sich das Helferichsche Nebenprodukt auch aus Triphenyl-chlor-methan und absol. Pyridin allein. Desgleichen entsteht es in einer Chloroform-Lösung des Triphenyl-chlor-methans bei Zusatz von molaren Mengen Pyridin. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Darstellungen sind gleich, Misch-Schmelzpunkte geben keine Depressionen. Die Substanzen lassen sich aus Essigsäure-anhydrid gut umkrystallisieren und enthalten nach wie vor Pyridin. Die Analysen stimmen auf das Pyridiniumchlorid.

Wir versuchten auch, die Zwischenprodukte beim Chlor-Ersatz durch organische Basen zu fassen; so konnte ein Aniliniumchlorid erhalten werden, das von Friedl aus dem Anilid und Chlorwasserstoff bereitet wurde. Mit Piperidin resultierte stets das Piperidino-Derivat, ein Zwischenkörper wurde nicht isoliert.

Besondere Beachtung schenkten wir den Additionsprodukten von Pyridin an die Halogenkörper, da diesen eine gewisse Bedeutung für die Erklärung des Reaktionsverlaufes bei Halogenwasserstoff-Abspaltungen im Pyridin-Medium zukommt.

Da alle Additionsprodukte, soweit sie isoliert werden konnten, hellfarbig sind und die Farbvertiefung während der Reaktion nicht zu erklären vermögen, wurde der Versuch unternommen, die Erklärungs-Möglichkeit durch Annahme des Auftretens freier Radikale experimentell zu stützen. Wir stellten die halogen-freien Dimeren des Friedlschen und Seibschen Kondensationsproduktes her. Die Synthese ergab krystallisierte Stoffe in guter Ausbeute; sie erwiesen sich als empfindlich gegenüber hydroxyl-haltigen Lösungs-

7) B. Helferich, L. Moog, A. Jünger, B. 58, 874 [1925].

8) B. Helferich, H. Dehe, B. 58, 1605 [1925].

mitteln. Dagegen führte die Entchlorung des Dimethylamino-benzyl-Derivates zu keinem krystallisierten Körper. Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Bei Anwendung von Naturkupfer C konnten wir am Benzyl-Derivat kaum eine Änderung der Farbe beobachten. Wohl fand eine solche am Nitro-Derivat statt, doch ist hier auch das Endprodukt tiefer gefärbt als das Ausgangsmaterial. Benützten wir dagegen gefälltes, nicht weiter gereinigtes Kupfer oder gewöhnlichen Zinkstaub, dann erfolgte während der Reaktion bedeutende Farbvertiefung. Demnach dürfte die Ursache der Bathochromie weder in der Bildung von gefärbten Additionsprodukten, noch im Auftreten von freien Radikalen zu suchen sein. Vielmehr scheinen hier basische Bestandteile eine Rolle zu spielen, insofern als durch diese die Ketoform der Verbindung begünstigt wird. Da auch die Reaktions-Geschwindigkeit bei Anwendung von ungereinigtem Kupfer eine höhere war, schließen wir, daß die Ketoform zur Carboniumform der Verbindung in engerer Beziehung steht als die Enolform.

Die leichte Zugänglichkeit dieser Phenyl-naphthyl-Derivate mit sekundärem Kohlenstoff-Atom läßt zum weiteren Studium ein. Insbesondere wären Experimente über die Haftfestigkeit des Halogens bei verschiedener Substitution im Benzolkern und weiterhin im Naphthalin-Kern interessant. Wir beabsichtigen auch, eine Methylierung der OH-Gruppe im Naphthalin-Komplex vorzunehmen, um einen Einblick in die Beeinflussung der Eigenschaften der Verbindungen durch die Ketoform zu gewinnen.

Beschreibung der Versuche.

Chlorhydrat des 1-[*p*-Dimethylamino- α -chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3 (III).

Technische 2,3-Oxy-naphthoesäure wurde mit Methylalkohol im Chlorwasserstoff-Strom verestert und das resultierende Rohprodukt 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert: hellgelbe Nadeln, Schmp. 73°. Als zweite Komponente diente der *p*-Dimethylamino-benzaldehyd von F. Kahlbaum, Schmp. 73°.

Molekulare Mengen (6.5 g Aldehyd und 8.8 g Ester) lösten wir bei Zimmer-Temperatur in 150 ccm trockenem Äther und leiteten in die eisgekühlte Lösung trocknen Chlorwasserstoff. Das Einleitungsrohr muß weit sein, da es sich sonst durch ausgeschiedenes Aldehyd-Chlorhydrat sehr bald verstopft. Durch öfteres, kräftiges Umschütteln befördert man sowohl die Absorption des Salzsäure-Gases als auch die Reaktion des ausgeschiedenen Chlorhydrates mit dem Ester der Naphthoesäure. Nach mehrstündigem Einleiten geht der Niederschlag ganz in Lösung. Man unterbricht dann den HCl-Strom, verschließt den Kolben hermetisch und beläßt ihn 3–4 Wochen im Eisschrank. Nach einigen Tagen beginnt die intensiv gefärbte Flüssigkeit, große, glänzende Krystalle abzuscheiden: hellgelbe, dünne, rhombische Blättchen, die radial zu Drusen vereinigt sind. Direktes Abtrennen von der Mutterlauge erwies sich als unmöglich, da die Krystalle äußerst feuchtigkeits-empfindlich sind; sie färben sich an der Luft rot, zerfallen und bilden schließlich eine amorphe, zähe Masse. Daher zogen wir die Flüssigkeit bei Feuchtigkeits-Ausschluß ab und wuschen die Krystallmasse 6-mal mit trockenem Äther. Während dieser Operation verloren die Drusen den Zusammenhalt, die Krystalle

wurden trüb und zerfielen zu einem gelben Pulver. Scheinbar stellen sie ein sehr labiles Anlagerungsprodukt von HCl an das Kondensationsprodukt dar. Der Waschäther wurde durch Überleiten von trockner Luft und mehrtägiges Stehen im Vakuum über Calciumoxyd und Paraffin vollständig entfernt.

Der trockne Stoff erwies sich als schwach gelbes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Pulver, das sich durch Umkrystallisieren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht reinigen ließ; zur Erlangung eines analysen-reinen Materials kondensierten wir deshalb reinste Ausgangsstoffe und behandelten sie auf die eben geschilderte Art bis zur Gewichtskonstanz. Ausbeute 70% der Theorie. Im Schmelzpunkts-Röhrchen wird die Substanz bei höheren Temperaturen rot und zersetzt sich oberhalb 200°.

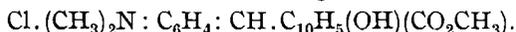
0.1738 g Sbst.: 0.3908 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.1903 g Sbst.: 0.4298 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.2073 g Sbst.: 0.1509 g AgCl. — 0.1962 g Sbst.: 0.1441 g AgCl. — 0.4211 g Sbst.: 13.40 ccm N (20°, 736 mm). — 0.2370 g Sbst.: 0.1445 g AgJ.

C₂₁H₂₁O₃NCl₂. Ber. C 62.05, H 5.21, Cl 17.46, N 3.45, OCH₃ 7.64.
Gef. „ 63.32, 61.59, „ 5.03, 5.27, „ 18.01, 18.17, „ 3.59, „ 8.04.

Hierzu sei bemerkt: Die Verbrennung der Substanz erfolgte glatt erst nach Mischen derselben mit CuO; das Halogen wurde nach der Methode von K. F. Schulze⁹⁾ bestimmt, das Methoxyl nach Zeisel unter Zugabe von Phenol¹⁰⁾.

Löslichkeit und Farbenreaktionen: Wasser löst mit rubinroter Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung farblos und scheidet weißliche Flocken aus. Verdünnte Alkalien lösen in geringen Mengen mit schmutziggelber Farbe, Ungelöstes färbt sich blau, beim Verdünnen verschwindet die Farbe. Konz. Schwefelsäure löst mit rubinroter Farbe, Zusatz eines Tropfens HNO₃ färbt smaragdgrün. Eisessig + H₂SO₄ löst blutrot, Zusatz der 3–4-fachen Menge Alkohol läßt die Farbe verschwinden. SnCl₄ löst in der Kälte nicht, die Substanz wird aber schmutzig rot. Äther, Petroläther, Benzol lösen nicht. Aceton löst mit rötlicher Farbe, namentlich warm, Chloroform löst farblos. Essigsäure-anhydrid löst hell rubinrot, beim Erwärmen Farbvertiefung, beim Abkühlen Abblässen, beim Wiedererwärmen Wiedererscheinen der Farbe. Nitro-benzol löst rosenrot, beim Erwärmen violett, nach dem Abkühlen intensiv grün mit starker Fluorescenz. Ahermaliges Erwärmen ändert nichts. Pyridin löst hell violettrot, beim Erwärmen wird die Lösung intensiv violettrot, nach dem Abkühlen blaßgelb; Zusatz von Wasser zur frisch bereiteten Pyridiu-Lösung läßt die violette Farbe in ein Ultramarinblau umschlagen, das einige Stunden beständig ist. Phenol löst mit roter Farbe. Methylalkohol löst momentan mit rubinroter Farbe, die aber rasch vergeht; die Lösung scheidet Krystalle aus, die sich in der Folge als salzsaurer Carbinol-methyläther erwiesen.

Versuche zur Darstellung des Farbsalzes



Die Versuche verliefen insofern resultatlos, als es nicht gelang, obige Verbindung zu fassen. Beim Erwärmen in einer inerten Atmosphäre resultierten je nach den Bedingungen Produkte, die sich als nicht einheitlich erwiesen. Gearbeitet wurde im Wasserstoff- und Kohlensäure-Ströme; um

⁹⁾ B. 17, 1675 [1884].

¹⁰⁾ F. Weishut, Monatsh. Chem. 33, 1165.

Anhaltspunkte über den Einfluß der Temperatur zu gewinnen, wurden Versuche mit gewogenen Mengen angestellt und das abgespaltene Halogen bestimmt:

2 Std. bei 160°	5.68 % Cl abgespalten,
½ Stde. bei 200°	3.22 % Cl „
6 Std. bei 140°	15.52 % Cl „
Cl-Gehalt des Ausgangsproduktes = 17.46 %.	

1- [*p*-Dimethylamino- α -oxy-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{CO}_2\text{CH}_3)$.

Zur Darstellung dieses Körpers unternahmen wir Entchlorungsversuche mit Alkalien, Silberoxyd, Natriumacetat u. a.; die Resultate waren wenig befriedigend. Endlich gelang es, auf folgendem Wege zum Ziele zu kommen: 5 g des Kondensationsproduktes lösten wir in trockenem Aceton bei etwa 30–40° und gaben nach dem Abkühlen 150 ccm Wasser zu. Die nach den ersten Tropfen auftretende rote Farbe verblaßt im weiteren Verlaufe rasch; darauf erfolgte Zugabe von 5 g NaHCO_3 , in 100 ccm Wasser gelöst. Es schied sich eine bräunlichgelbe Schmiere ab, die wiederholt mit Wasser gewaschen wurde. Krystallisation aus Aceton und Wasser ergab in guter Ausbeute ein reines Produkt; es stellt kleine, grünlichgelbe, ineinander verwachsene Blättchen dar; Schmp. 152–154°, bei etwa 140° beginnende Verfärbung.

0.1054 g Sbst.: 0.2767 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.0908 g Sbst.: 0.2381 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 0.0925 g AgJ.

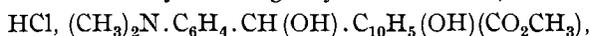
$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$.	Ber. C 71.75,	H 6.03,	OCH_3 8.83.
	Gef. „ 71.61, 71.52, „	5.98, 6.17, „	8.55.

Löslichkeit und Farbenreaktionen: Verd. Salzsäure löst in der Wärme mit rosenroter Farbe, konz. Schwefelsäure wie beim Chlorprodukt; Eisessig löst warm mit Rubinfarbe, die beim Abkühlen verblaßt; Perchlorsäure löst warm mit carminroter Farbe, beim Abkühlen fällt ein intensiv rosenroter Niederschlag aus; Äther löst kalt nicht, warm gut und ohne Farbe; Aceton und Chloroform lösen kalt und warm farblos. Essigsäure-anhydrid löst kalt mit hellgelber Farbe, beim Aufkochen schlägt die Farbe plötzlich in carmin um, beim Abkühlen wieder plötzliches Verblässen, abermaliges Erwärmen und Abkühlen reproduziert das Phänomen. Pyridin löst kalt gelb, beim Aufkochen rötlichviolett, Verdünnen mit Wasser läßt ins Bläuliche umschlagen und verblässen. Phenol löst ohne Farbänderung, beim Erwärmen hellblau, beim Sieden rosenrot, beim Abkühlen Wiederkehr der blauen Farbe, endlich Erstarren zu einer graublauen Masse; Methylalkohol löst warm ohne Farbänderung, Zugabe von HCl färbt rötlich, doch vergeht die Farbe rasch.

Das Carbinol gibt mit alkoholischer Pikrinsäure-Lösung ein Pikrat, das sich in schönen, dunkelgelben Krystallen absetzt (Analogie mit *p*-Amino-triphenylcarbinol). Aus den salzsauren Lösungen des Carbinols konnte kein krystallisiertes Hydrochlorid abgeschieden werden.

Dagegen gelang die Darstellung des

1- [*p*-Dimethylamino- α -oxy-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3-Hydrochlorids,



folgendermaßen: 2.3 g des Chlorproduktes lösten wir in 75 ccm Aceton und gaben 20 Tropfen Wasser zu. Die dabei auftretende blutrote Färbung

blaßte nach wiederholtem Umschütteln bis zu rotorange ab; darauf wurde die Lösung sich selbst überlassen. Bald setzte Krystallisation ein, und innerhalb 12 Stdn. schied sich eine entsprechende Menge von feinen, gelben Krystallen aus, die abfiltriert und mit Aceton gewaschen wurden. Schmp. 173—175°.

0.2470 g Sbst.: 0.1548 g AgJ. — 0.1695 g Sbst.: 0.0676 g AgCl.

$C_{21}H_{22}O_4NCl$. Ber. OCH_3 8.03, Cl 9.15. Gef. OCH_3 8.28, Cl 9.87.

Löslichkeit und Farbenreaktionen: Dest. Wasser löst kalt nicht, warm mit roter Farbe, Benzol und Aceton lösen schlecht, Pyridin löst kalt mit gelber Farbe, beim Erwärmen carminrot, beim Erkalten Verblässen. Phenol löst violettrot.

Auf ähnliche Weise könnten wohl auch die analogen Derivate der amino-substituierten Triphenyl-methane erhalten werden, von denen einige noch unbekannt, andere auf komplizierterem Wege dargestellt worden sind.

Methyläther des 1-[*p*-Dimethylamino- α -oxy-benzyl]-
2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3,
 $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3) \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)$.

3 g Chlorprodukt wurden mit 10 ccm trockenem Methylalkohol geschüttelt; die rubinrote Lösung wird schon in den nächsten Sekunden blaßgelb und gesteht zu einem Krystallbrei. Nach Zugabe von 20 ccm Aceton löst sich alles auf; unter Rühren werden jetzt 5 g $NaHCO_3$ in 100 ccm Wasser zugegossen, worauf eine scheinbar amorphe Masse ausfällt. Umkrystallisieren aus Chloroform-Methylalkohol ergab 2.1 g einer schwach gelb gefärbten Substanz, die bei 190° unscharf schmolz; unter dem Mikroskop dünne, fast farblose Blättchen.

0.2053 g Sbst.: 0.5441 g CO_2 , 0.11148 g H_2O . — 0.3944 g Sbst.: 14.00 ccm N (21°, 734 mm). — 0.1862 g Sbst.: 0.2368 g AgJ. — 0.2012 g Sbst.: 0.2568 g AgJ.

$C_{22}H_{23}O_4N$. Ber. C 72.29, H 6.35, N 3.84, OCH_3 16.98.

Gef. „ 72.27, „ 6.26, „ 3.98, „ 16.81, 16.87.

Löslichkeit und Farbenreaktionen: In Äther, Petroläther unlöslich, in Methylalkohol schwer löslich, in Aceton kalt schwer löslich, warm leicht löslich. Halochromie wie beim primären Chlorprodukt. Phenol löst geschmolzen mit bläulicher Farbe, die beim Erwärmen intensiver wird, dann verschwindet; fortgesetztes Erwärmen färbt rosenrot, nach dem Erkalten blau.

Methyloxoniumchlorid des 1-[*p*-Dimethylamino- α -oxy-benzyl]-
2-oxy-naphthoesäure-methylester-3-Hydrochlorids,
 $HCl, (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCH_3, HCl) \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)$.

Direkte Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorprodukt in Methylalkohol + Benzol ließ ein Additionsprodukt von Methylalkohol an den Halogenkörper entstehen. 2 g vom letzteren wurden mit 8 ccm gleicher Volumteile Methylalkohol und Benzol geschüttelt: Rotfärbung, dann Verblässen bis zur gelblichen Nuance. Verdünnen mit der 5-fachen Menge Benzol und 1-wöchiges Stehenlassen ergab Drusen aus bis zu zentimeterlangen Krystallen mit Perlmutterglanz. Schmp. unscharf unt. Zers. und Rotfärbung bei 82°. Die Substanz enthielt 1 Mol. Krystallbenzol.

0.2815 g Sbst.: 0.2495 g AgJ. — 0.2854 g Sbst.: 0.1457 g AgCl. — 0.2996 g Sbst.: 0.1452 g AgCl.

$C_{22}H_{26}O_4NCl_2 + C_6H_6$. Ber. OCH_3 12.02, Cl 13.74. Gef. OCH_3 11.71, Cl 12.63, 11.99.

Die Chlor-Bestimmungen ließen auf allmählichen Halogen-Verlust schließen. Ein Versuch, das Krystallbenzol im Vakuum zu entfernen, zeigte, daß dabei Chlorwasserstoff entweicht; daher suchten wir, das Produkt ohne Verwendung von Benzol darzustellen, was uns auch durch direkten Umsatz mit Methylalkohol gelang. Nach dem Verblässen der roten Farbe setzt starke Krystallisation ein. Die Substanz wird in Benzol gelöst und scheidet sich nach teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels wieder aus: schöne, lange, gelbe Blättchen, die sich an der Luft unter Chlorwasserstoff-Abgabe rosenrot färben. Schmp. 155–160° unt. Zers. und Dunkelfärbung.

Der Chlor-Wert sank mit steigendem Alter der Substanz, die bei Abwesenheit von Krystallbenzol bedeutend leichter HCl abzugeben scheint.

Methyläther des 1-[p-Dimethylamino- α -oxy-benzyl]-naphthoesäure-methylester-3-Hydrochlorids.

Diese Verbindung bildet sich durch freiwillige HCl-Abspaltung aus der vorhergehenden; die Darstellung gelingt aber besser wie folgt: 2 g primäres Chlorprodukt werden mit 10 ccm trockenem Methylalkohol geschüttelt, bis in der verbläbten Flüssigkeit Krystallisation einsetzt; jetzt werden 20 ccm Aceton zugesetzt, die Krystalle aufgelöst und hierauf solange portionenweise Wasser zugesetzt, bis die dabei auftretende Rotfärbung definitiv verschwunden ist. Es scheiden sich dann seidig glänzende, fast farblose Nadeln aus, die unt. Zers. bei 155–160° schmelzen.

0.1836 g Sbst.: 0.2181 g AgJ. — 0.2073 g Sbst.: 0.0728 g AgCl.

$C_{22}H_{24}O_4NCl$. Ber. OCH_3 15.45, Cl 8.83. Gef. OCH_3 15.68, Cl 8.69.

Versuch zur Darstellung des Triphenylmethyl-oxoniumchlorids.

3 g Triphenyl-chlor-methan wurden in 20 ccm trockenem Aceton aufgelöst und 20 Tropfen Wasser zugegeben; die Lösung wurde tiefer gelb und schied bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels glänzende Krystalle aus; diese wurden abgetrennt und mit Aceton gewaschen: hellgelbe, längliche, säulenförmige Prismen, die an der Luft bald Glanz und Farbe verlieren und HCl abgeben. Im Schmelzpunktsröhrchen bläht sich die Substanz bei 50 bis 60° auf, schmilzt dann scharf bei 159°, dem Schmp. des Triphenyl-carbinols.

Die sofort nach dem Waschen und Trocknen vorgenommene Halogen-Bestimmung gab nur 1.09% Cl, während die Theorie 11.96% verlangt; die Substanz ist demnach sehr labil. Die Chlor-Reaktion fiel schon nach 24 Stdn. negativ aus, wobei fast gänzliche Farblosigkeit eintrat. Der Versuch, vom Triphenyl-carbinol durch Zugabe von Salzsäure zum Oxoniumprodukt zu gelangen, zeitigte ein ähnliches Resultat.

Triphenylmethyl-methyloxoniumchlorid.

3 g Triphenyl-chlor-methan wurden in etwa 25 ccm trockenem Aceton gelöst und mit 1 ccm Methylalkohol versetzt; Farbvertiefung und nach teilweiser Verdunstung des Lösungsmittels Ausscheidung von gut ausgebildeten Krystallen. Letztere wurden mit trockenem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet; hellgelbe, durchscheinende, dünne Blättchen von

starkem Glanze, die sich allerdings an der Luft bald verändern. HCl-Abgabe konnte durch Lackmus nachgewiesen werden; daher schritten wir nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Trocknen sofort zur Bestimmung des Halogens und der Methoxylgruppe. Der Schmelzpunkt wurde zu 79° gefunden (Schmp. des Äthers nach der Literatur: 82°).

0.2500 g Sbst.: 0.1873 g AgJ. — 0.2317, 0.2049 g Sbst.: 0.0526, 0.0092 g AgCl.

$C_{20}H_{19}OCl$. Ber. OCH_3 9.99, Cl 11.42. Gef. OCH_3 9.90, Cl 5.62, 1.11.

Die zweite Chlor-Bestimmung wurde 24 Stdn. nach der ersten ausgeführt. Immerhin erweist sich dieses Produkt beständiger als das vorhergehende.

Methyloxoniumchlorid des 1-Benzyl-2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3, $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3, HCl) \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)$.

3 g nach Friedl hergestellten 1-[α -Chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3 lösten wir auf dem Wasserbade in etwa 20 ccm Chloroform und gaben 10 ccm Methylalkohol zu; hierbei fand Farbvertiefung statt. Nach 2-tägigem Stehen filtrierten wir die ausgeschiedenen gelben Krystalle ab und wuschen sie mit trockenem Methylalkohol. Am getrockneten Produkt wurde sofort der Schmelzpunkt bestimmt, sowie der Chlor- und Methoxyl-Gehalt ermittelt. Schmp. 169° , der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial ergab eine Depression von 30° .

0.2002 g Sbst.: 0.2605 g AgJ. — 0.2018, 0.2035 g Sbst.: 0.0734, 0.0683 g AgCl.

$C_{20}H_{19}O_4Cl$. Ber. OCH_3 17.30, Cl 9.89. Gef. OCH_3 17.20, Cl 9.02, 8.30.

Die zweite Chlor-Bestimmung wurde 24 Stdn. nach der ersten ausgeführt. Nach 3 Wochen war in der Substanz kein HCl mehr nachzuweisen.

Reaktionen mit organischen Basen.

1-[α -Pyridiniumchlorid-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3, $C_5H_5N(Cl) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)$.

Der Körper wurde von L. Roslav dargestellt²⁾, der ihn jedoch nicht krystallisiert erhalten konnte. Wir gewannen durch Umsetzen einer Chloroform-Lösung des 1-[α -Chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3 mit trockenem Pyridin und Zugaben von Benzol schwach gelbe Krystalle in guter Ausbeute.

1-[α -Aniliniumchlorid-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3, $(C_6H_5 \cdot NH, HCl) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH)(CO_2CH_3)$.

Friedl stellte die Verbindung durch Einleiten von HCl in die Chloroform-Lösung des 1-[α -Anilino-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylesters-3 dar. Sie kann aber auch direkt aus Anilin und dem [α -Chlor-benzyl]-oxy-naphthoesäure-methylester gewonnen werden, wenn man bei niedrigen Temperaturen arbeitet und das (verdünnte) Anilin in berechneter Menge zugibt. Schmp. 179° (Friedl: 175°).

0.2222 g Sbst.: 0.1188 g AgJ, entspr. 7.07% OCH_3 ; ber. 7.39%.

Der Reaktionsverlauf zwischen Pyridin und dem [Dimethylamino-chlor-benzyl]-oxy-naphthoesäure-methylester ist kompliziert und ergab keine einheitlichen Produkte.

Triphenylmethyl-pyridiniumchlorid.

Das Produkt der Reaktion zwischen Pyridin und Triphenyl-chlor-methan war schon Gegenstand mancher Untersuchungen. Wir stellten es auf verschiedene Weise dar, um die Identität desselben mit dem „salzsauren Triphenyl-carbinol“ von Helferich zu erweisen.

1. 3 g Triphenyl-chlor-methan wurden in 15 ccm trockenem Pyridin gelöst und mit 0.32 g Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen. Schmp. nach Umlösen aus Essigsäure-anhydrid 172—174°.

2. 2 g Triphenyl-carbinol wurden in 15 ccm Pyridin gelöst und in die Lösung einige Minuten lang trockner Chlorwasserstoff eingeleitet; das Abgeschiedene wurde mit absol. Äther gewaschen und aus Essigsäure-anhydrid gereinigt. Schmp. 172—174°.

3. 5 g Triphenyl-chlor-methan, in trockenem Pyridin gelöst, wurden unter Feuchtigkeits-Ausschluß längere Zeit stehen gelassen; das resultierende Produkt wurde mit Äther gewaschen und aus Essigsäureanhydrid krystallisiert. Schmp. 172—174°.

Der Misch-Schmelzpunkt mit den Stoffen aus 1) und 3) bzw. 2) und 3) ergab keine Depression. Sämtliche Stoffe lieferten mit KOH Pyridin.

0.2090, 0.2064 g Sbst. I: 0.0842, 0.0838 g AgCl. — 0.1962 g Sbst. II: 0.0837 g AgCl. — 0.1980, 0.1940 g Sbst. III: 0.0778, 0.0762 g AgCl.

$C_{24}H_{20}NCl$. Ber. Cl 9.92. Gef. Cl 9.97, 10.04, 10.56, 9.70, 9.69.

Die Verbindung krystallisiert aus Essigsäure-anhydrid im triklinen System; bei 100° im Vakuum zerfällt sie allmählich.

Darstellung der Dimeren.

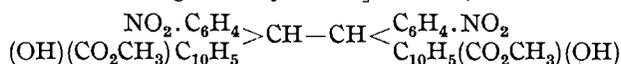
Das Dimere aus dem [α -Chlor-benzyl]-oxy-naphthoesäure-methylester hat schon L. Roslav²⁾ erhalten, doch waren seine Ausbeuten gering (13%). Wir führten die Reaktion unter Sauerstoff- und Feuchtigkeits-Ausschluß aus und erzielten hierdurch etwa 70% fast reines Produkt. Das Entchlören wurde in einer Schlenkschen Röhre mittels Naturkupfers vorgenommen, und zwar wurde 50 Stdn. geschüttelt, hierauf kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann das Benzol im Vakuum abgedampft und schließlich mit Äther gefällt: feine, blaßgelbe Prismen, Schmp. 223—224°.

0.1475, 0.2073 g Sbst.: 0.1194, 0.1602 g AgJ.

$C_{38}H_{30}O_6$. Ber. OCH_3 10.66. Gef. OCH_3 10.70, 10.21.

Umkrystallisieren aus Benzol zeitigte große Verluste an Substanz; es schied sich eine klebrige Masse ab, die nach dem Festwerden viel tiefer und unscharf schmolz.

α, β -Bis-[*p*-nitro-phenyl]-bis-[2-oxy-naphthoesäure-3-methylester]-äthan,



Diese Verbindung wurde ganz analog der voranstehend beschriebenen bereitet. Feine, intensiv orange gefärbte Krystalle. Sie erwies sich als labiler, was mit den Erfahrungen in der Triphenyl-methan-Reihe übereinstimmt. Das mit Äther ausgefällte Produkt begann bei 185° zu schmelzen und war um

195° vollkommen flüssig. Umkrystallisieren erniedrigte auch hier den Schmelzpunkt.

0.0980 g Sbst.: 0.0687 g AgJ. — $C_{38}H_{28}O_{10}N_2$. Ber. OCH_3 9.23. Gef. OCH_3 9.27.

Konz. H_2SO_4 löst mit blutroter Farbe, Eisessig löst warm gut, Aceton auch kalt, Methylalkohol löst nicht, wohl aber findet Farbaufhellung statt. Pyridin löst mit orangeroter Farbe. Beim Altern geht die Farbe der Verbindung zurück.

73. F. Krauss und E. Bruchhaus:

Zur Frage der Existenz einer „aktivierten Form“ der Oxalsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

(Eingegangen am 18. Januar 1929.)

Wir haben in letzter Zeit Versuche über die Einleitung oder Beschleunigung von Reaktionen zwischen Gasen und gelösten Stoffen durch Bestrahlung mit „aktivierenden Strahlen“ angestellt¹⁾ und bei dieser Gelegenheit auch in Wasser gelöste Oxalsäure, bzw. deren Salze, durch Sauerstoff bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultraviolettem Licht oxydiert.

In diesem Zusammenhange erregte die Mitteilung von F. Oberhauser und W. Hensinger²⁾ über eine „aktivierte Form der Oxalsäure“ unsere Aufmerksamkeit. Die Genannten zeigen in der Abhandlung, daß unmittelbar nach der Reaktion zwischen verdünnten Lösungen von Oxalsäure oder Natriumoxalat und Kaliumpermanganat hinzugesetztes Quecksilber(II)-chlorid zu Quecksilber(I)-chlorid reduziert wird, wenn Oxalsäure im Überschuß vorhanden ist, und nehmen als Ursache dieser interessanten und eigenartigen Erscheinung an, daß sich nach der Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure eine aktivierte Form der letzteren bilde, deren Aktivität langsam abklinge.

Wir haben zuerst die seltsame Reaktion reproduziert, was uns nach den Angaben von Oberhauser und Hensinger ohne weiteres gelungen ist. Am sichersten verläuft die Reaktion unserer Erfahrung nach, wenn man von Oxalsäure-Lösung ausgeht und hierzu ohne Zugabe von Säure weniger als die äquivalente Menge Kaliumpermanganat, in Wasser gelöst, hinzugibt. Es tritt dann beim Erwärmen zwischen 60 und 70°, unmittelbar nach der Reaktion zwischen Oxalsäure und Kaliumpermanganat, also nach der Entfärbung, die Reduktion des schon vorher zugesetzten Quecksilber(II)-chlorides und die Ausscheidung von Quecksilber(I)-chlorid ein.

Weiterhin haben wir versucht, für die Reaktion eine weniger fern liegende Erklärung als die von Oberhauser und Hensinger gegebene, zu finden. Die Möglichkeit, daß bei der Reaktion nicht Quecksilberchlorid, sondern auch Quecksilberoxalat oder andere Verbindungen ausfallen, kann nach den Angaben von Oberhauser und Hensinger wohl ausgeschlossen werden. Dagegen erschien es uns durchaus möglich, daß die Erscheinung durch ein reduzierend wirkendes Zersetzungsprodukt der Oxal-

¹⁾ Über die Versuche wird in anderem Zusammenhange berichtet werden.

²⁾ Oberhauser und Hensinger, B. **61**, 521 [1928].