

Über die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylester

von

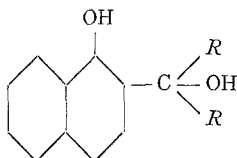
Franz Preißecker.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1914.)

Die Ester aromatischer Monooxysäuren reagieren, wie bekannt, mit Alkyl(Aryl-)magnesiumhalogeniden unter Bildung von tertiären Alkoholen. Dabei werden drei Moleküle der Magnesiumverbindung verbraucht, wovon zwei mit der Estergruppe sich umsetzen, während das dritte für die Reaktion verloren ist, indem es mit der Hydroxylgruppe den der Magnesiumalkyl(aryl-)verbindung entsprechenden Kohlenwasserstoff in Freiheit setzt (vgl. Tschugaeff-Zerewitinoff's quantitative Bestimmung der Hydroxylgruppe), wonach bei der Zersetzung mit Wasser das Hydroxyl regeneriert wird.

Die bei der Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf 1,2-Oxynaphtoesäuremethylester zu erwartenden 1-Oxynaphtyl-2-dialkyl(aryl-)carbinole vom Schema



entstanden jedoch keineswegs so glatt und ausnahmslos, wie z. B. die von der isomeren 2, 3-Oxynaphtoesäure durch

»Grignardierung« sich ableitenden, von P. Lammer¹ im hiesigen Laboratorium dargestellten tertiären Alkohole.

Es wurden vielmehr überwiegend Dehydratationsprodukte der wohl primär entstandenen, doch nur in zwei Fällen isolierbaren Oxyalkohole erhalten.

Und zwar geht die Wasserabspaltung, die übrigens stets eine intramolekulare ist, je nach Art der außer dem Oxynaphtylrest an den Carbinolkohlenstoff gebundenen Radikale — ob Alkyl- oder Arylrest — in verschiedener Richtung vor sich: hier entstehen intensiv gefärbte Körper mit orthochinoider Struktur, dort farblose, oxynaphtylsubstituierte Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe, welche letztere Erscheinung speziell in einigen Arbeiten von Hell und Klages² mehrfach beobachtet wurde.

Fälle der ersterwähnten Art haben u. a. Zerner und Löti³ (im hiesigen Laboratorium) beobachtet, indem sie beispielsweise aus dem 7-Methoxy-1-oxyphenylxanthidrol durch Erhitzen zu einem tiefblau gefärbten Orthochinoid gelangten.

In vorliegender Untersuchung wurde die Reaktion mit Magnesiummethyljodid, -äthyljodid, -phenylbromid, - α -naphtylbromid, - β -naphtyljodid und -benzylchlorid ausgeführt.

Dabei zeigte es sich, daß Magnesiumalkylhalogenid nur in größerem Überschuß angewendet, zu betreffs Ausbeute befriedigenden Resultaten führt, daß jedoch die relative Menge der zur Reaktion gebrachten Magnesiumverbindung auf die Art der resultierenden Produkte ohne Einfluß bleibt.

Weiters zeigte sich in der Alkylreihe eine große Verschiedenheit zwischen den Reaktionsprodukten des Esters mit Methylmagnesiumjodid einerseits und Äthylmagnesiumjodid andererseits: im ersten Fall entsteht unter gleichen Versuchsbedingungen nur 1-Oxynaphtyl-2- β -propylen (1-Oxynaphtyl-2-dimethylcarbinol minus $1\text{H}_2\text{O}$), im zweiten nur 1-Oxynaphtyl-2-diäthylcarbinol.

Das Ergebnis der Untersuchung über Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylester

¹ Monatshefte für Chemie, 35, 171 (1914).

² B. 37, 453, 4191, 1447 (1904); 38, 913, 1676, 1678, 2219 (1905).

³ Monatshefte für Chemie, 34, 981 (1913).

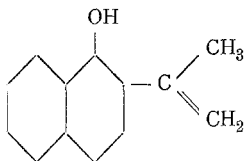
haben H. Kauffmann und M. Egner¹ in ihrer Arbeit »Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole IV« veröffentlicht, zu einer Zeit, als ich das Studium speziell dieser Reaktion zwar bereits beendet, jedoch die Bearbeitung der mir vorliegenden Materie noch nicht so weit gebracht hatte, um einen umfassenden Überblick darüber geben zu können. Bis auf einige geringfügige Abweichungen, worauf weiter unten hingewiesen werden wird, decken sich meine Beobachtungen über das 1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol und das β -Naphtofuchson mit denen der obgenannten Autoren; durch Darstellung zweier Derivate des letzteren glaube ich das Vorhandensein einer Carbonylgruppe und somit seine Struktur näher bewiesen zu haben.

α -Naphtylmagnesiumbromid lieferte Di- $\alpha\alpha$ -naphtylmethyl-2-naphtochinon-1, und zwar ausschließlich, ohne daß es gelungen wäre, das primär gebildete Carbinol zu isolieren.

Versuche mit β -Naphtylmagnesiumjodid und mit Benzylmagnesiumchlorid führten nicht zum Ziele (vgl. den Schluß des speziellen Teiles).

Experimenteller Teil.

1-Oxynaphtyl-2- β -Propylen.



16 g 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylester, in 60 cm^3 Benzol gelöst, wurden zu einer ätherischen Lösung von zirka 84 g Methylmagnesiumjodid (5 Moleküle) unter guter Kühlung tropfenweise zufließen gelassen, wobei heftige Reaktion eintrat und ein grünlichgelber Niederschlag in geringer Menge sich abschied; nach Entfernung des Kühlwassers ging die Reaktion kurze Zeit mäßig weiter, wonach noch 5 Stunden auf dem Wasserbade gekocht wurde. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch durch Einwerfen kleiner Eisstücke und Umschütteln

¹ B. 46, 3779 ff. (1913).

nebst gleichzeitiger Außenkühlung zersetzt, wobei die Benzol-Ätherschicht schwache Violettfärbung annahm; nach allmählichem Zusatz eines Überschusses verdünnter Essigsäure war alles basische Magnesiumjodid in Lösung gegangen. Nun wurde im Scheidetrichter getrennt und zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser gut gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und fast gänzlichem Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrte das Reaktionsprodukt binnen 3 Tagen im Eisschranke zu einem grauioletten Krystallbrei, der abgenutscht und mit kaltem Alkohol gewaschen, fast weiß wurde und zwischen 116 und 120° schmolz. Ausbeute: 60% der Theorie.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzin (Siedepunkt 70 bis 80°) war der Schmelzpunkt konstant 121° bis 122°.

Das Produkt wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

I. 0·1092 g Substanz gaben 0·3380 g CO₂ und 0·0654 g H₂O.

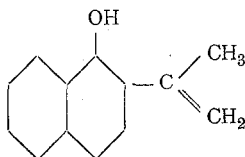
II. 0·1637 g Substanz gaben 0·5073 g CO₂ und 0·0941 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ O
	I	II	
C	84·42	84·52	84·74
H	6·70	6·43	6·57

Das erwartete Carbinol hatte also ein Molekül Wasser abgespalten.

Da die Substanz rein weiß ist, außerdem ihre alkoholische Suspension mit FeCl₃ Rotfärbung gibt, so kann die zum Carbinolkohlenstoff orthoständige Hydroxylgruppe an der Wasserabspaltung nicht teilgenommen haben; letztere konnte also nur zu folgendem Körper geführt haben:



1-Oxynaphtyl-2- β -Propylen bildet aus Benzin farblose Prismen, ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwerlöslich in Alkohol und Petroläther; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit roter Farbe auf; Kalilauge wirkt selbst in der Wärme nur wenig lösend, unter gleichzeitiger leichter Rotfärbung; die Baeyer'sche Probe mit Permanganat und Soda zeigt Doppelbindung an.

Zum weiteren Nachweis der letzteren wurde das Verhalten der Substanz gegen Halogen untersucht. Eine Lösung von Brom in trockenem Tetrachlorkohlenstoff ($1 \text{ cm}^3 = 0.159 \text{ g Br}$) wurde unter Kühlung und Umschütteln tropfenweise einer Lösung von 2 g 1-Oxynaphtyl-2- β -propylen in Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt, wobei die anfangs farblose Flüssigkeit eine gelbliche Farbe annahm, bei weiterem Zusatz aber nicht dunkler wurde. Trotz sehr vorsichtigen Zufügens der Bromlösung war anfangs Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, die später immer deutlicher wurde. Nach Zusatz etwa der berechneten Menge Halogen (11 cm^3 der Lösung $= 1.749 \text{ g Br}$, berechnet 1.739 g Brom , entsprechend $\text{Br}_2 : \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$) blieb die Flüssigkeit im Eisschrank über Nacht stehen; es hatten sich einige Tröpfchen eines bräunlichen Öles abgeschieden (vielleicht das erwartete Dibromadditionsprodukt). Zur Entfernung der öligen Abscheidung wurde filtriert und die Lösung sodann der langsamen Verdunstung überlassen; es krystallisierte eine rein weiße, homogene Substanz (halogenhaltig), die bei 188 bis 190° schmolz; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Äther zeigte sie den Schmelzpunkt 191 bis 193° (konstant); bei 198° tritt Braunfärbung und Zersetzung ein. Das Produkt ist ziemlich lichtempfindlich, löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther und Alkohol.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte ein anderer Körper nicht isoliert werden.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 120° (unter Lichtabschluß) getrocknet.

I. 0.1632 g Substanz gaben $0.0630 \text{ g H}_2\text{O}$ und 0.3575 g CO_2 .

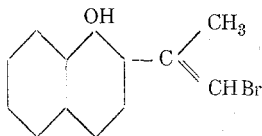
II. 0.1710 g Substanz gaben 0.1213 g AgBr (nach der Kalkmethode).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{11}OBr$
	I	II	
C	59·74	—	59·32
H	4·32	—	4·22
Br.....	—	30·19	30·39

Statt des erwarteten Dibromadditionsproduktes hatte sich demnach

1-Oxynaphtyl-2- β -propylenbromid



gebildet.

Fälle, wo bei der Einwirkung von 1 Molekül Brom auf substituierte Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe statt der erwarteten Dibromaddition Monosubstitution eingetreten war, sind schon mehrfach beobachtet worden. So erhielt z. B. Hepp¹ aus *as*: Diphenyläthylen und 1 Mol. Brom nur Diphenylmonobromäthylen. Klages und Heilmann² erhielten bei der Bromierung von Diphenylhepten in Schwefelkohlenstofflösung ein öliges Dibromid, während in Eisessig ein kristallisiertes Monobromsubstitutionsprodukt entstand.

Der ungesättigte Charakter des Bromkörpers wurde folgendermaßen festgestellt.

Einerseits verlief die Baeyer'sche Probe auf Doppelbindung positiv.

Andererseits ergab abermalige Einwirkung von Br_2 in der Kälte Entfärbung des Halogens ohne Bromwasserstoffentwicklung.

Hierzu wurden 0·2 g 1-Oxynaphtyl-2- β -propylenbromid in 6 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff (1 cm^3 entspricht 0·0318 g Br) tropfenweise unter Umschütteln zufließen gelassen. 4·0 cm^3 wurden so allmählich zugefügt (es wurden also

¹ B. Z, 1409 ff. (1864).

² B. 3Z, 1454 (1904).

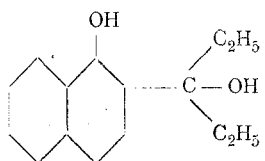
0·127 g Br statt berechnet 0·122 g verbraucht), wobei sich jeder Tropfen entfärbte, Bromwasserstoff jedoch nicht wahrzunehmen war. Zur Sicherheit wurde nachher durch die Lösung ein Strom von CO_2 -freier Luft in 10 cm^3 schwach salpetersaurer AgNO_3 -Lösung geleitet, wobei nur eine kaum merkliche Trübung zu beobachten war.

Nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffes im Vakuum unter Lichtabschluß hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen war und eine Lösung von Permanganat und Soda nicht mehr entfärbte.

Damit war die Doppelbindung im 1-Oxynaphtyl-2- β -propylenbromid (Schmelzpunkt 191 bis 193°) erwiesen und sohin auch die Struktur des Reaktionsproduktes aus 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylester mit Methylmagnesiumjodid als eines 1-Oxynaphtyl-2- β -propylens sichergestellt.

Es sei noch ausdrücklich erwähnt, daß, wie Versuche zeigten, die Einwirkung von nur 3 Molekülen Methylmagnesiumjodid auch 1-Oxynaphtyl-2- β -propylen, und zwar nur dieses, liefert, jedoch, wie schon eingangs erwähnt, in sehr schlechter Ausbeute, während dabei die Hauptmenge des unverändert gebliebenen 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylesters zurückerhalten wurde.

1-Oxynaphtyl-2-diäthylcarbinol.



20 g 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylester, in 70 cm^3 Benzol gelöst, wurden zu einer ätherischen Lösung von etwa 90 g Äthylmagnesiumjodid (5 Moleküle) tropfenweise zufließen gelassen, wobei wegen der heftigen Reaktion gute Kühlung erforderlich war. Die Einwirkung verlief analog der des Methylmagnesiumjodids; nach fünfständigem Kochen wurde vorsichtig zersetzt, gewaschen, getrennt und getrocknet. Beim Abdestillieren der Lösungsmittel begann noch in der Wärme Krystallisation und bei Zimmertemperatur erstarrte das Reaktionsprodukt

zu einer bräunlichen Krystallmasse; diese wurde auf Ton abgepreßt und in wenig heißem Benzin gelöst; der in der Kälte gebildete Krystallkuchen ließ sich nach dem Zerkleinern auf dem Büchnertrichter durch Waschen mit kaltem Petroläther und Auspressen ziemlich gut entfärben. Das Rohprodukt wird bei 76 bis 79° flüssig; Ausbeute zirka 60% der Theorie. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Benzin (Siedepunkt 70 bis 80°) unter Anwendung von Tierkohle war der konstante Schmelzpunkt erreicht: 80 bis 81°.

Zur Analyse gelangte im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz.

- I. 0·1561 g Substanz gaben 0·4465 g CO₂ und 0·1084 g H₂O.
 II. 0·1464 g Substanz gaben 0·4177 g CO₂ und 0·1009 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₈ O ₂
	I	II	
C	78·01	77·81	78·21
H	7·77	7·71	7·88

1-Oxynaphtyl-2-diäthylcarbinol liefert aus Benzin weiße, homogene Krystalle mit schwach rosafarbenem Stich; es gelang weder durch wiederholte Anwendung von Tierkohle noch mittels anderer Lösungsmittel, dasselbe völlig rein weiß zu erhalten; es löst sich leicht in den gebräuchlichen Solventien, schwer in Petroläther; in Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich; Kalilauge löst leicht in der Wärme; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung rot.

Versuche, das Produkt zu acetylieren, führten insofern zu keinem Resultat, als sowohl durch Acetanhydrid und Schwefelsäure in der Kälte, wie auch durch Erhitzen mit ersterem und Natriumacetat nur zähe Öle erhalten wurden, die auf keine Weise zum Erstarren zu bringen waren; Carbinol ließ sich in keinem Falle zurückgewinnen.

Ebenso führte der Versuch, dem Carbinol durch Erhitzen über die Schmelztemperatur Wasser zu entziehen, nicht zum

Ziele, da aus der entstandenen dunklen Schmelze ein faßbares Produkt nicht isoliert werden konnte.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid.

Diese Reaktion führte direkt zu zwei Produkten, dem 1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol und seinem Dehydratationsprodukte, dem Diphenylmethylen-2-naphtochinon-1 (nach H. Kauffmann und M. Egner¹ β -Naphtofuchson). Letztere haben die Reaktion in der Kälte ausgeführt und gelangten dabei direkt nur zum Carbinol, das sie erst durch Erhitzen in das Chinon überführten.

Wird jedoch die Einwirkung durch mehrstündiges Erhitzen unterstützt, so erhält man neben wenig Carbinol hauptsächlich Chinon; die Anwendung von 5 Molekülen Magnesiumverbindung endlich führt bei sechsstündigem Kochen ausschließlich zu letzterem.

1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol.

Eine ätherische Lösung von zirka 56 g Phenylmagnesiumbromid (6 g Mg + 50 g C_6H_5Br) wurde mit 15 g 1,2-Oxynaphtoesäuremethylester, in 60 cm^3 Benzol gelöst, durch Zutropfen letzterer Lösung in der Kälte allmählich zur mäßigen Reaktion gebracht; das Gemisch nahm grünlichgelbe Färbung an, während sich ein lichter, flockiger Niederschlag absetzte, der beim darauffolgenden vierstündigen Kochen größtenteils wieder in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde in üblicher Weise zersetzt, wobei sich die Benzol-Ätherschicht alsbald blutrot färbte; hierauf wurde im Scheidetrichter getrennt, gewaschen und getrocknet, dann Äther und Benzol zum größten Teil abdestilliert. In der Kälte (Eisschrank) bildete sich eine Kruste dunkelroter Krystalle, das β -Naphtofuchson (vgl. weiter unten). Die Mutterlauge wurde der freien Verdunstung überlassen, wonach die schmierige Masse deutlich den Geruch nach Diphenyl und Brombenzol wahrnehmen ließ.

Zur Entfernung dieser Verunreinigungen wurde die Masse der Wasserdampfdestillation unterworfen, zweckmäßig unter

¹ B. 46, 3779 ff. (1913).

zeitweiser Zugabe von etwas Benzol, bis nach etwa 20 Stunden fast kein Diphenyl mehr übergang. Das dunkelrote Produkt erstarrte beim Abkühlen zu einem Klumpen von teerartiger Konsistenz; mit kaltem Äther behandelt, ging die Substanz zum größten Teil mit tieferer Farbe in Lösung, während eine geringe Menge gelblichen Pulvers ungelöst blieb, das 1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol (Ausbeute $2.5\text{ g} = 10\%$ der Theorie). Das Carbinol ist, wie sich zeigte, in Lösung sehr unbeständig, indem es sich, besonders beim Erwärmen, bald rot färbt; dies rührt von der außergewöhnlich großen Tendenz des Carbinols zur Wasserabspaltung her, die zur Chinonbildung führt.

Das Umkrystallisieren wurde daher bei möglichst niedriger Temperatur, am besten aus 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol und Verdunsten der Lösung bei vermindertem Druck bewerkstelligt; man erhält so große, gut ausgebildete, prismatische Krystalle, die fast farblos sind, an den Kanten jedoch meist rötlich erscheinen, beim Erhitzen im Kapillarrohr um 110° sich rötlich zu färben beginnen und bei 119 bis 121° unter Gasentwicklung schmelzen. Kauffmann und Egner geben den Schmelzpunkt 117° an, eine Differenz, die vielleicht darin begründet sein dürfte, daß jene das Carbinol durch Fällen mit Ligroin aus seiner Lösung abschieden, während ich durch obige Behandlung schöne, große Krystalle erhielt.

1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, starke Kalilauge wirkt einigermaßen lösend, besonders in der Wärme; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit smaragdgrüner Farbe auf; es löst sich leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin.

Zur Analyse wurde das Produkt im Vakuum getrocknet.

0.1571 g Substanz gaben 0.4849 g CO_2 und $0.0847\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C	84.18	84.62
H	6.03	5.56

Bayer und Villiger,¹ ebenso Gomberg² haben bereits beobachtet, daß durch Einwirkung von Salzsäure auf Triphenylcarbinol Hydroxyl gegen Chlor ausgetauscht wird.

Ein analoger Versuch mit 1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol führte jedoch zu β -Naphthofuchson:³ 0·8 g Carbinol wurden in 6 cm³ absoluten Benzol gelöst und bei niedriger Temperatur (Eiskühlung) trockenes HCl-Gas eingeleitet; bald färbte sich die Lösung dunkelrot, blieb eine Zeitlang so und nahm dann allmählich jene tiefe Grünfärbung an, die beim Versetzen des β -Naphthofuchsons mit H₂SO₄ zu beobachten ist. An der Luft verschwindet die grüne Farbe unter Wiedererscheinen der roten. Durch Abdunstenlassen dieser Lösung waren Krystalle zu erhalten, die sich halogenfrei und mit dem Chinon identisch zeigten (Schmelzpunkt 135 bis 137°, umkrystallisiert 138 bis 139°). Es hatte also schon die wasserentziehende Wirkung des trockenen Chlorwasserstoffgases genügt, um das Carbinol in Chinon umzuwandeln.

1-Oxynaphtyl-2-diphenylcarbinol läßt sich durch Erhitzen leicht quantitativ in das weiter unten beschriebene Diphenylmethylen-2-naphtochinon-1 (β -Naphthofuchson) überführen.

Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Menge Carbinol im Kohlensäurestrom bei 106° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, was nach 4 Stunden erreicht war; die im Porzellanschiffchen befindliche Substanz färbte sich dabei, ohne zu schmelzen, tiefrot und wurde dann sofort analysiert.

0·1710 g Carbinol erlitten beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0·0106 g.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 H ₂ O auf C ₂₃ H ₁₈ O ₂
H ₂ O	6·19	5·53

Hierauf analysiert:

[0·1710—0·0106 =] 0·1604 g Substanz gaben 0·5257 g CO₂ und 0·0768 g H₂O.

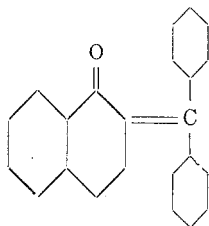
¹ B. 35, 1189 (1902).

² B. 35, 2401 (1902).

³ Siehe weiter unten.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{16}O$
C	89·39	89·57
H	5·36	5·23

Diphenylmethylen-2-naphtochinon-1 (β -Naphtofuchson).

Die intramolekulare Wasserabspaltung aus dem 1-Oxy-naphtyldiphenylcarbinol vollzieht sich zum großen Teil schon beim Erwärmen des Reaktionsgemisches aus 1, 2-Oxynaphtoesäureester und Phenylmagnesiumbromid nach der Vereinigung beider. In der ersten Krystallisation nach dem Einengen der Lösung (wie oben beschrieben) liegt das Diphenylmethylen-2-naphtochinon-1 in einer Ausbeute von zirka 40% der Theorie als Rohprodukt vom Schmelzpunkt 132 bis 135° vor; aus der nach beendeter Wasserdampfdestillation durch Ausäthern des Rückstandes erhaltenen carbinolfreien Lösung resultieren nach dem Einengen noch etwa 10% der theoretischen Ausbeute an Chinon.

Will man den Ester nur auf Chinon verarbeiten, so wendet man 5 Moleküle Grignard'sches Reagens, kocht das Gemisch 6 Stunden, zersetzt dann, wie oben beschrieben, destilliert aber die Lösungsmittel ohne vorheriges Trocknen zum größten Teil ab und behandelt hierauf gründlich mit Wasserdampf. Den in der Kälte erstarrten und zerkleinerten Rückstand erhitzt man in einer flachen Schale auf dem Dampfbade, wobei er anfänglich wieder dickflüssig wird, jedoch nach zirka 30 Stunden selbst bei 100° krystallinisch erstarrt und die letzten Reste von Diphenyl abgibt; Ausbeute zirka 80% der Theorie.

Aus Essigester (1 Vol.) + Benzin (3 Vol.) umkrystallisiert, bildet das β -Naphtofuchson tiefrote Prismen von rhombischem

Querschnitt, die hellroten Strich aufweisen und bei 138 bis 139° schmelzen. Das Chinon ist in Wasser, Lauge und verdünnten Säuren unlöslich, leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Benzin. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt smaragdgrüne Halochromie, bei Zusatz von Wasser kehrt die rote Farbe wieder unter Abscheidung ebenso gefärbter Flocken.

Das Chinon wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

- I. 0·1507 g Substanz gaben 0·4957 g CO₂ und 0·0737 g H₂O.
 II. 0·1844 g Substanz gaben 0·6060 g CO₂ und 0·0859 g H₂O.

In 100 Teilen:

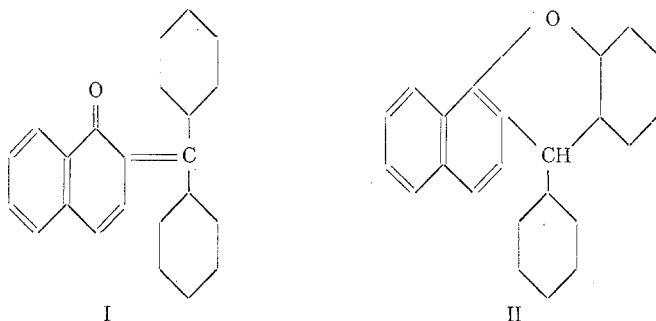
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₂₃ H ₁₆ O
C	89·71	89·63	89·57
H	5·47	5·21	5·24

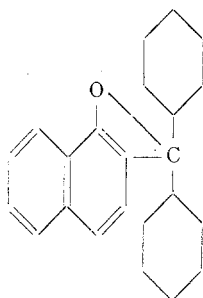
Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode lieferte folgende Werte:

- I. 0·1273 g in 17·5814 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·121°.
 II. 0·2399 g in 17·5814 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·243°.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₂₃ H ₁₆ O
Molekulargewicht ...	305	286	308·13

Für die Konstitution des Körpers bleiben nach den Resultaten der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nur folgende drei isomere Formelbilder, und zwar:





III

die chinoide (I), die xanthenartige (II)¹ und die oxydartige (III) Struktur.

Beweisend für die erste Formel ist unbedingt schon die intensive Färbung; doch gelang es durch zwei charakteristische Reaktionen auch experimentell, den orthochinoiden Bau der Substanz unzweideutig nachzuweisen, und zwar vor allem durch die Reaktion des β -Naphthofuchsons mit Hydroxylamin.

Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf die wenigen bisher bekannten Abkömmlinge des Methylenchinons (Chinomethans) liegen meines Wissens noch keine Untersuchungen vor. Es dürfte daher wohl am Platze sein, als Analogon die Reaktion von Hydroxylamin auf α - β -ungesättigte Ketone heranzuziehen, welche, wie im vorliegenden Falle, auch zu oxaminoximartigen Produkten führt: so erhielt z. B. Harries² aus dem Eucarvon und 2 Molekülen Hydroxylamin das Eucarvonoxaminoxim; so erkannten Tiemann und Semmler³ das von Wallach⁴ entdeckte Einwirkungsprodukt von 2 Molekülen Hydroxylamin auf Carvenon als Carvenonoxaminoxim.

Das Diphenylmethylen-2-naphtochinon-1, welches im weiteren Sinn ebenfalls als α - β -ungesättigtes Keton aufzufassen ist, reagiert nun mit Hydroxylamin unter Bildung des

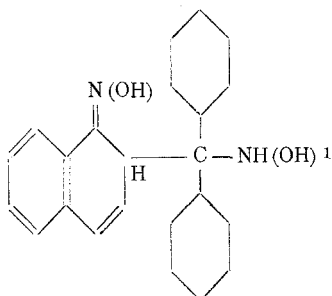
¹ Zu einem isomeren Xanthen, dem Phenyl- β -naphtoxanthen, gelangten H. Kauffmann und M. Egner durch Erhitzen des 3-Oxy- β -naphtyldiphenylcarbinols [B. 46, 3785f. (1913)]. Siehe auch Baeyer, Ann. 354, 168 (1907).

² Ann. 330, 275 (1903).

³ B. 31, 2896 (1898).

⁴ Ann. 277, 124 (1894).

2-Diphenyloxaminomethylennaphtochinonoxims-1.



Während die Anwendung der Auwers'schen Vorschrift zur Oximierung (mit großem Überschuß an Alkali in der Kälte) zu keinem faßbaren Produkte geführt hatte, war die Einwirkung von Hydroxylamin in schwach alkalischer Lösung in der Wärme von Erfolg begleitet.

4 g Chinon wurden in zirka 300 cm^3 Alkohol heiß gelöst, nach dem Abkühlen eine konzentrierte wässrige Lösung von 2.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und ebensoviel Kaliumhydroxyd in der Kälte zugefügt, wobei die dunkelrote Flüssigkeit zum Teil entfärbt wurde; beim Erhitzen zeigte sich keine weitere Entfärbung, worauf allmählich noch 6 g Hydroxylaminsalz und die gleiche Menge Kali zugefügt wurde. Nach zwei-stündigem Kochen war die Lösung fast farblos geworden. Jetzt wurde erkalten gelassen, hierauf mit verdünnter Salzsäure ganz schwach angesäuert und das Ganze in die zehnfache Menge Wasser gegossen; es entstand ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag, der auf der Nutsche mit Wasser gewaschen, als seidenglänzender Krystallbrei erschien; Ausbeute 3 g (= 65% der Theorie). Man reinigt das Produkt am besten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton unter Anwendung von Tierkohle, indem man nach dem Aufkochen in die doppelte Menge Wasser gießt und auf dem Wasserbad einengt; beim Erkalten erhält man das Oxim in rein weißen, seidenglänzenden

¹ In dieser Formel ist die Stellung der NHOH-Gruppe an dem zur Oximgruppe β -ständigen Kohlenstoffatom zwar nicht nachgewiesen, jedoch aus Analogiegründen höchstwahrscheinlich. Vgl. Harries, Zur Kenntnis der Reaktionen ungesättigter Ketone; Ann. 320, 202 f. (1903).

Nadeln vom Schmelzpunkt 142° . Es löst sich leicht in Kalilauge sowie in Salzsäure beim Erwärmen; ebenso leicht löslich ist es in Benzol, Aceton, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin. Zur Analyse wurde das Präparat bei 100° getrocknet.

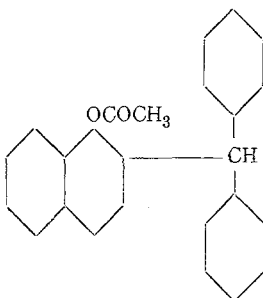
I. 0.1421 g Substanz gaben 0.4021 g CO_2 und $0.0703\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.005180 g Substanz gaben nach Pregl $0.3695\text{ cm}^3\text{ N}$ (bei 24° und 751 mm Druck).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$
	I	II	
C	77.17	—	77.49
H	5.54	—	5.61
N	—	8.10	7.87

1-Acetoxynaphtyl-2-diphenylmethan.



Nachdem Versuche zur Reduktion des β -Naphthofuchsons mit Zink und Salzsäure, Schwefeldioxyd, Zinnchlorür sowie Natrium und Alkohol ergebnislos verlaufen waren, gelang sie mit Zinkstaub und Eisessig; nur wurde dabei zugleich die aus der Carbonylgruppe durch Reduktion entstandene Hydroxylgruppe acetyliert, ohne daß es geglückt wäre, das nicht acetylierten Reduktionsproduktes habhaft zu werden.

4 g β -Naphthofuchson wurden in zirka 50 cm^3 Eisessig gelöst und nach portionenweiser Zugabe von etwa 10 g Zinkstaub bis zur Entfärbung der Lösung gekocht, was zirka 30 Minuten in Anspruch nahm; beim Erkalten kehrt jedoch bald die rote Farbe wieder, weshalb nach abermaligem Kochen und Entfärben die Lösung rasch durch ein Faltenfilter in das

fünffache Volum kalten Wassers gegossen wurde, wobei die Trichtermündung zweckmäßig möglichst tief unter dem Flüssigkeitsniveau auslief; es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Reduktionsprodukt in feuchtem Zustand an der Luft sich schnell wieder verfärbt; auf diese Weise entstand ein Niederschlag von gelblicher Farbe und krystallinischer Form, der rasch abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und scharf trocken-gesaugt wurde; Ausbeute 3·5 g. Schmelzpunkt 87 bis 89°. Umkrystallisiert wird das Produkt aus verdünntem Aceton in CO₂-Atmosphäre (um Verfärbung zu vermeiden), indem die Lösung mittels eines lebhaften CO₂-Stromes durch Verflüchtigung des Acetons eingeengt wird; so erhält man die Substanz in blaßgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 92 bis 93°, die sich in den gebräuchlichen Solventien leicht lösen.

Zur Analyse gelangte ein im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat.

0·1257 g Substanz gaben 0·3908 g CO₂ und 0·0671 g H₂O.

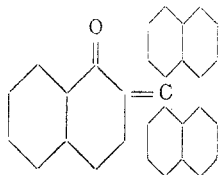
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₅ H ₂₀ O ₂
C	84·81	85·19
H	5·98	5·72

Die Verseifung des 1-Acetoxy-naphtyl-2-diphenylmethans liefert wieder Chinon; die Umwandlung geschah in alkoholischer Salzsäure, das Reaktionsprodukt wurde am Schmelzpunkt als mit β -Naphthofuchson identisch erkannt.

Einwirkung von α -Naphtylmagnesiumbromid.

Di- α -naphtylmethylen-2-naphtochinon-1.



8 g 1, 2-Oxynaphtoesäuremethylester, in Benzol gelöst, wurden zu einer ätherischen Lösung von zirka 33 g α -Naphtyl-

magnesiumbromid ($\equiv 3\frac{1}{2}$ Mol.) portionenweise zugefügt; es trat lebhafte Reaktion ein; nach vierstündigem Kochen wurde wie üblich zersetzt (wobei auch hier intensive Rotfärbung eintrat) und getrennt. Zur vollständigen Lösung der organischen Substanz war noch etwa 500 g Benzol nötig; hierauf wurde gewaschen, die Lösung getrocknet und eingeeengt; es krystallisierte eine Substanz von der Farbe des β -Naphthofuchsons, vom Schmelzpunkt 170 bis 174°, die stark nach Naphtalin roch; durch Auskochen mit viel Benzin ließ sich nur ein Teil des letzteren entfernen, weshalb die ganze Masse mit Wasserdampf behandelt wurde, bis kein Naphtalin mehr überging; nach dem Erkalten wurde das rote Produkt etwas zerkleinert (Ausbeute 10 g \equiv 60% der Theorie) und ließ sich am besten aus viel heißem Aceton umkrystallisieren, woraus es beim langsamen Eindunsten der Lösung in homogenen, dunkelroten, mikroskopischen Prismen krystallisiert, die ziegelroten Strich aufweisen und bei 173 bis 175° schmelzen.

Die Substanz ist in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig mäßig löslich, leichter in Toluol und Xylol, schwer in Alkohol und Benzin; von Schwefelsäure wird das Chinon mit indigoblauer Farbe aufgenommen, die mit Wasser unter Wiederscheinung der roten verschwindet. Zur Analyse bei 120° getrocknet, liefert es folgende Zahlen:

- I. 0·1747 g Substanz gaben 0·6196 g CO₂ und 0·0815 g H₂O.
 II. 0·1350 g Substanz gaben 0·4501 g CO₂ und 0·0613 g H₂O.

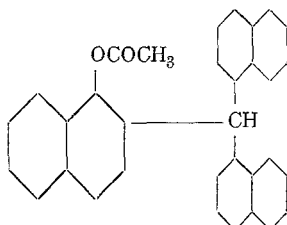
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₃₁ H ₂₀ O
C	91·49	90·93	91·14
H	4·94	5·08	4·94

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte ein anderes Produkt nicht erhalten werden: Bei der Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf den Ester ist also das primäre Reaktionsprodukt (das 1-Oxynaphthyl-2-di- $\alpha\alpha$ -naphthylcarbinol) nicht faßbar, es konnte vielmehr nur sein Dehydratationskörper, das Di- $\alpha\alpha$ -naphthyl-2-methylnaphtochinon-1 isoliert werden.

Durch acetylierende Reduktion des letzteren gelangt man zum

1-Acetoxy-naphtyl-di- $\alpha\alpha$ -naphtylmethan.



Zu seiner Darstellung wurden 4 g Chinon in etwa 50 cm^3 Eisessig gelöst und nach Zufügen von 10 g Zinkstaub bis zur Entfärbung der Lösung gekocht (etwa 1 Stunde). Die Art der Isolierung und Reinigung entsprach vollkommen der des 1-Acetoxy-naphtyl-2-diphenylmethans; im Gegensatz zu letzterem scheint 1-Acetoxy-naphtyl-2-di- $\alpha\alpha$ -naphtylmethan ziemlich beständig zu sein; es wurde ebenfalls aus verdünntem Aceton durch Einengen mittels CO_2 -Stromes krystallisiert erhalten, zeigt auch blaßgelbe Färbung und bildet blättchenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 103 bis 105°, bei welcher Temperatur es sich unter Braunfärbung zersetzt.

Analysiert wurde das Produkt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure.

0·1043 g Substanz gaben 0·3333 g CO_2 und 0·0517 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{24}O_2$
C	87·15	87·57
H	5·55	5·35

1-Acetoxy-naphtyl-2-di- $\alpha\alpha$ -naphtylmethan ist löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, schwerlöslich in Benzin. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure liefert es nur das Di- $\alpha\alpha$ -naphtyl-2-methylen-naphtochinon-1, das durch seinen Schmelzpunkt identifiziert wurde.

β -Naphtylmagnesiumjodid und Benzylmagnesiumchlorid wurden zwar unter denselben Versuchsbedingungen und Vorsichtsmaßregeln zur Anwendung gebracht wie die übrigen

Magnesiumverbindungen, lieferten aber, wie schon eingangs erwähnt, nur amorphe, nicht zu reinigende Produkte mit so unerfreulichen Eigenschaften, daß von einer Individualisierung derselben nicht die Rede sein konnte.

Es sei mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für alle mir bei dieser Arbeit erwiesene Förderung und Unterstützung auch an dieser Stelle den innigsten Dank auszusprechen.
