

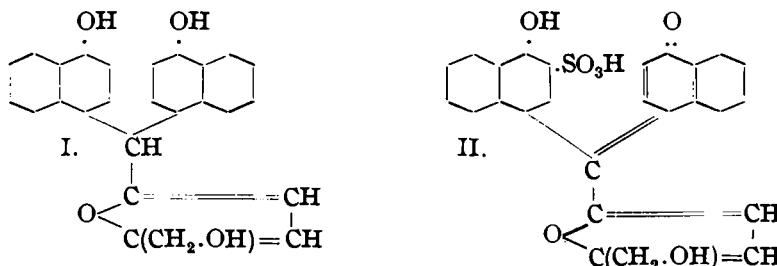
215. Hellmut Bredereck: Zur Molisch-Reaktion (II. Mitteil.¹).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 4. Juni 1932.)

In der ersten Mitteilung konnte auf Grund der experimentellen Ergebnisse für die Pentosen der Verlauf der Molisch-Reaktion aufgeklärt werden: Unter der Einwirkung von Schwefelsäure entsteht aus der Pentose zunächst Furfurol, das sich unter dem Einfluß der Säure und begünstigt durch die beim Unterschichten mit H_2SO_4 an der Berührungsstelle der beiden Lösungen entstehende höhere Temperatur mit dem α -Naphthol zunächst zum Di- α -naphthol-furyl-methan kondensiert, aus dem sich dann in weiterer Reaktion der Farbstoff bildet.

Die ausgeführten Kondensationen wurden jetzt mit 5-Oxymethyl-furfurol-(2) durchgeführt. Kondensiert man α -Naphthol mit Oxymethyl-furfurol mit Alkali als Kondensationsmittel, so gelingt es, Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan (I) sowie das entsprechende Acetyl-derivat, beide in krystallisiertem Zustand, zu erhalten. Bisher konnten die meisten derartigen Kondensationsprodukte nur in amorpher Form isoliert werden.



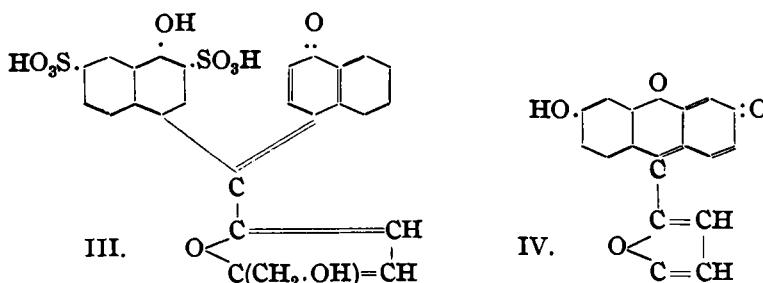
Führt man die Molisch-Reaktion mit einer Pentose, z. B. Arabinose aus, so gelingt es, wie früher beschrieben, in kleiner Menge aus der Reaktionsflüssigkeit Di- α -naphthol-furyl-methan bzw. das Acetyl-derivat zu isolieren. Bei Ausführung der Reaktion mit einer Hexose — es wurde sowohl mit Fructose als auch mit Glucose versucht — gelang es jedoch nicht, einwandfrei das entsprechende Kondensationsprodukt, nämlich Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan zu isolieren. Daß diese Substanz jedoch bei der Reaktion mit Hexosen als Zwischenprodukt entsteht, darf nach den Ergebnissen in der Pentose-Reihe wohl als sicher angenommen werden. Es wurde daher auch versucht, ausgehend vom krystallisierten Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan, den durch Behandlung mit konz. H_2SO_4 bei Zimmer-Temperatur auftretenden tiefblauvioletten Farbstoff aufzuklären. Von vornherein lag nahe, die Bildung eines Triaryl-methan-Farbstoffes anzunehmen.

Es scheint, daß konz. Schwefelsäure selbst bei Zimmer-Temperatur die Leukoverbindung eines Triphenyl-methan-Farbstoffes zum Farbstoff zu oxydieren vermag, wenn die *para*-Stellung zum Methan-C-Atom eine OH-Gruppe trägt²). In unserem Falle wird also ein Naph-

¹) I. Mitteil.: B. 64, 2856 [1931].

²) siehe dazu z. B.: Kahl, B. 31, 147 [1898]; Zincke, A. 363, 268; Manchot, B. 43, 951 [1910].

thol-Rest zum Naphthochinon oxydiert. α -Naphthol wird durch konz. H_2SO_4 bei Zimmer-Temperatur sulfuriert unter Bildung eines Gemisches von α -Naphthol-2- und -4-sulfonsäure. Da im Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan die 4-Stellung im Naphthol-Rest besetzt ist, kann eine Sulfurierung nur in 2-Stellung erfolgen. Der Naphthochinon-Rest trägt keine SO_3H -Gruppe, da Naphthochinon von Schwefelsäure nicht sulfuriert wird. Diese Überlegungen zusammen mit den analytischen Ergebnissen (C, H, S) führen zur Konstitutionsformel II des Farbstoffes.



Behandelt man Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan kurze Zeit bei Wasserbad-Temperatur mit konz. Schwefelsäure, so sollte man den Eintritt einer weiteren SO_3H -Gruppe im Naphthol-Rest gemäß den Erfahrungen beim α -Naphthol selber erwarten, eine Annahme, die gleichfalls durch die analytischen Ergebnisse (C, H, S) der isolierten Verbindung (III) bestätigt wird.

Von Sen und Sinha³⁾ ist aus Resorcin und Furfurol unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure die Verbindung IV erhalten worden. Bemerkenswert ist in beiden Fällen die Resistenz des Furyl- bzw. Oxymethyl-furyl-Restes, die dann vorhanden zu sein scheint, sobald die Aldehydgruppe aufgehoben und das C-Atom die Rolle eines Methan-C-Atoms übernommen hat.

Nach diesen Resultaten ergibt sich folgender Verlauf der Molisch-Reaktion: Unter Einwirkung der Schwefelsäure entsteht zunächst aus dem Zucker Furfurol (bei Pentosen) bzw. 5-Oxymethyl-furfurol (bei Hexosen), das sich mit dem α -Naphthol zu der entsprechenden Triaryl-methan-Verbindung kondensiert, aus der dann durch Oxydation der Farbstoff (II oder III) entsteht. Wie weit die Sulfurierung im einzelnen Falle geht, hängt von der an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftretenden Temperatur ab. Es ist anzunehmen, daß die Reaktionen, bei denen an Stelle von α -Naphthol andere Phenole Verwendung finden, in der analogen Weise verlaufen, daß ebenso die Pettenkofer'sche Gallensäuren-Reaktion und die Saponin-Reaktion auf einem ähnlichen Reaktionsverlauf beruhen.

Mittel zur Durchführung dieser Arbeit wurden mir von der Vereinigung der Förderer und Freunde der Universität Leipzig zur Verfügung gestellt. Ich möchte nicht versäumen, ihnen auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

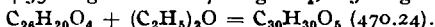
³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2984.

Beschreibung der Versuche.

Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan (I).

25 g α -Naphthol werden in 80 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und 12 g 5-Oxymethyl-furfurol⁴⁾ zugefügt. Die Lösung wird 30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, die tief rotbraun gefärbte Flüssigkeit mit reichlich Wasser (ca. 1 l) verdünnt und im Schütteltrichter mit 750 ccm Äther überschichtet. Unter Umschütteln wird langsam verd. Salzsäure zugegeben, bis die wäßrige Schicht sauer reagiert. Die rotbraune ätherische Schicht wird abgetrennt, mit Carboraffin aufgehellt, kurz mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, dann unter verminderter Druck verdampft. Das Abtrennen und Aufarbeiten der ätherischen Lösung muß in kürzester Zeit erfolgen. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird mit 75 ccm Äther aufgenommen. Dabei bleibt ein Teil in Äther ungelöst, dessen Abscheidung durch mehrstündigtes Aufbewahren bei 0° vervollständigt werden kann. Der krystalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Ausbeute = 4 g. Das Rohprodukt wird in der Wärme in wenig Aceton gelöst und mit dem 3-fachen Volumen Äther versetzt. Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umkristallisiert. Schmp. bis 148° nach langsamem Sintern ab 136°. Die Substanz wurde bei 68° über Phosphorpentooxyd bei 12 mm Druck zur Konstanz getrocknet. Sie krystallisiert mit 1 Mol. Äther, der sich durch die beschriebene Trocknungsmethode nicht entfernen ließ. Längeres Trocknen bei höherer Temperatur führte zur allmählichen Zersetzung.

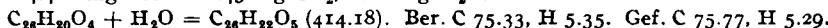
4.551 mg Sbst.: 12.78 mg CO₂, 2.52 mg H₂O.



Ber. C 76.56, H 6.4. Gef. C 76.60, H 6.2.

Um möglicherweise die Substanz frei von Krystall-Lösungsmittel zu erhalten, wurde sie aus 50-proz. Alkohol umgelöst (2.5 g in 35 ccm). Nach 4-maligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei ca. 178° nach langsamer Zersetzung ab 135°. Die Substanz enthielt jetzt 1 Mol. Krystallwasser. Sie wurde bei 56° über Phosphorpentooxyd bei 12 mm Druck zur Konstanz getrocknet.

4.480 mg Sbst.: 12.45 mg CO₂, 2.12 mg H₂O.



Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Methanol, Aceton, Eisessig, während sie in Wasser, Äther, Petroläther, Ligroin schwer bis unlöslich ist. Beim Stehen an der Luft verfärbt sie sich allmählich schwach rosa. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief blauviolett.

Acetylierung: 0.7 g Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan werden in 8 ccm eines Gemisches gleicher Teile Essigsäure-anhydrid und Pyridin gelöst und 25 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Die hellbraun gefärbte Lösung wird tropfenweise in 200 ccm Wasser eingerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und aus 96-proz. Alkohol umgelöst. Die sich beim Erkalten abscheidenden Nadelchen wurden zur Analyse nochmals in der gleichen Weise umkristallisiert. Schmp. 180° nach Sintern bei 162–163°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Pyridin, schwerer in Eisessig, Alkohol, Methanol. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine tief blauviolette Lösung.

⁴⁾ Kiermayer, Chem.-Ztg. 19, 1003.

4.593 mg Sbst. (bei 100° u. 12 mm über P_2O_5 getrockn.): 12.425 mg CO_2 , 2.06 mg H_2O . — 0.0638 g Sbst.: 7.17 ccm $n/10$ -NaOH⁵⁾. — 0.1276 g Sbst. in 15.79 g Benzol: $\Delta = 0.078^\circ$.

$C_{32}H_{26}O$, (522.21). Ber. C 73.53, H 5.10, $CO.CH_3$ 24.7, Mol.-Gew. 522.21.
Gef. „ 73.75, „ 5.02, „ 24.2, „ 518.0.

Farbstoff der Formel II.

0.5 g Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan werden in kleinen Mengen zu 10 ccm eisgekühlter konz. Schwefelsäure unter Schütteln zugegeben. Der tief blauvioletten Lösung entweicht schweflige Säure. Die Lösung wird 30 Min. bei 17° (Zimmer-Temperatur) geschüttelt, sodann tropfenweise in 200 ccm kalten Äther eingerührt. Es entsteht ein flockiger, fast schwarzer Niederschlag, der sich am Boden absetzt; die überstehende ätherische Lösung wird abgegossen, der Niederschlag noch mehrmals in der gleichen Weise mit Äther ausgewaschen, sodann abgesaugt, in wenig absol. Alkohol gelöst und aus der alkohol. Lösung durch Zugabe eines Äther-Überschusses wieder abgeschieden. Das Alkohol-Äther-Gemisch wird abgegossen und der an den Wandungen haftende, sehr hygroskopische Niederschlag sofort im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet.

Zur Analyse wird nochmals in der gleichen Weise umgefällt.

5.990 mg Sbst. (bei 100° u. 12 mm über P_2O_5 getrockn.): 14.38 mg CO_2 , 2.24 mg H_2O . — 11.385 mg Sbst.: 6.01 mg $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_7S$ (474.21). Ber. C 65.77, H 3.83, S 6.76. Gef. C 65.46, H 4.18, S 7.25.

Die Lösung der Substanz in Wasser und Alkali ist braunrot, in konz. Schwefelsäure tief blauviolet. Mit Hydrosulfit in alkalischer Lösung ließ sie sich verküpen. Versuche, krystallisierte Salze darzustellen, verliefen ergebnislos.

Farbstoff der Formel III.

1 g Di- α -naphthol-oxymethylfuryl-methan werden durch allmähliches Zugeben unter Schütteln in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird 30 Min. auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln erwärmt, wobei schweflige Säure entweicht; dann wird tropfenweise in 400 ccm kalten Äther eingerührt und der ebenfalls stark hygroskopische Niederschlag wie bei der Monosulfonsäure gereinigt.

5.010 mg Sbst. (bei 100° u. 12 mm über P_2O_5 getrockn.): 10.31 mg CO_2 , 1.59 mg H_2O . — 8.485 mg Sbst.: 7.605 mg $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_10S_2$ (554.28). Ber. C 56.29, H 3.27, S 11.60. Gef. C 56.11, H 3.55, S 12.31.

Die Eigenschaften der Substanz gleichen denen der Monosulfonsäure. Auch hier gelang es nicht, krystallisierte Salze darzustellen.

⁵⁾ H. Bredereck, Ztschr. angew. Chem. 45, 241 [1932].