

196. J. Salkind: Über die Einwirkung von Magnesium auf Dibrom-naphthaline.

(Eingegangen am 27. April 1934.)

Die Einwirkung von Magnesium auf Dibrom-benzole ist bereits mehrmals studiert worden. Die ersten Versuche von J. Jocitsch¹⁾ und F. Bodroux²⁾ führten zu dem Schlusse, daß hier nur ein Bromatom in Reaktion treten könne. Doch haben weitere Arbeiten³⁾ gezeigt, daß auch das zweite Bromatom, wenn auch viel schwieriger und nicht vollständig, mit Magnesium reagiert. Über das Verhalten der Dibrom-naphthaline gegen Magnesium liegen aber noch keine Untersuchungen vor. Nur eine Arbeit von F. Bodroux⁴⁾ über die Oxydation der magnesium-organischen Verbindungen durch Luft enthält in einer Tabelle eine kurze Angabe, daß aus dem 1.4-Dibrom-naphthalin bei dieser Reaktion 1.4-Brom-naphthol (22 % d. Th.) und aus 1.4-Chlor-brom-naphthalin 1.4-Chlor-naphthol (21 % d. Th.) erhalten wurden. Übrigens stimmen die Literatur-Angaben schon über die Reaktion des Monobrom-naphthalins, und zwar des β -Isomeren, mit Magnesium nicht ganz überein. Schmidlin und Massini⁵⁾ fanden, daß sich dabei eine normale Magnesiumverbindung bildet, die auch weiter für die üblichen Carbinol-Synthesen Verwendung gefunden hat⁶⁾. Dagegen konnten Loevenich und Loeser⁷⁾ durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt aus β -Brom-naphthalin und Magnesium keine β -Naphthoesäure isolieren; sie erhielten nur Dinaphthyl (28.5 % d. Th.). H. Gilman, E. Zoelner und J. Dickey⁸⁾ haben jedoch normales β -Naphthyl-magnesiumbromid in guter Ausbeute (83 % d. Th.) dargestellt und aus dieser Verbindung auch β -Naphthoesäure (63 % d. Th.) erhalten⁹⁾.

Wir haben diese Versuche nachgeprüft. Als wir in gewöhnlicher Weise, also bei Luft-Zutritt, Magnesium auf β -Brom-naphthalin einwirken ließen und dann das Produkt mit Wasser zersetzten, erhielten wir nur wenig Naphthalin (25 % d. Th.); Naphthoesäure konnten wir durch Sättigen des Reaktionsproduktes mit Kohlendioxyd überhaupt nicht bekommen. Wir haben dabei nur β -Naphthol (15 % d. Th.) isoliert. Es schien also, daß β -Naphthyl-magnesiumbromid sich sehr leicht oxydieren kann.

Nun haben wir die Bildung des Magnesiumderivates unter stetem Durchleiten von Wasserstoff vorgenommen; dabei stieg die Ausbeute an Naphthalin bis auf etwa 30 % d. Th., und auch β -Naphthoesäure ließ sich in ziemlich guter Ausbeute (41 %) gewinnen. Parallele Versuche mit α -Brom-naphthalin haben uns gezeigt, daß hier der Zutritt von Luft keinen merklichen Einfluß ausübt; die Ausbeuten an α -Naphthoesäure blieben dieselben, ob man die Bereitung des magnesium-organischen Derivates im Wasserstoffstrom oder bei Zutritt von Luft vornimmt.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 971.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1138.

³⁾ Salkind u. Rogowina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 1013 [1927].

⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [3], **31**, 33 [1904].

⁵⁾ B. **42**, 2388 [1909].

⁶⁾ Schmidlin u. Huber, B. **48**, 2828 [1910]; Tschitschibabin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 768 [1913]. ⁷⁾ B. **60**, 320 [1927].

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 576 [1929].

⁹⁾ H. Gilman u. N. S. Johr, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 743 [1929].

1.4-Dibrom-naphthalin reagiert mit Magnesium zuerst leicht, dann aber langsam. Wenn man 2 Atome Magnesium auf 1 Mol. Dibrom-naphthalin nimmt, werden rund 72 % des Metalls verbraucht (86 % d. Th., wenn man das zurückgewonnene Dibrom-naphthalin abzieht). Nach Zersetzen mit Wasser erhielt man, außer unverändertem Dibromid, Naphthalin (35–50 % d. Th.), α -Brom-naphthalin (31–25 % d. Th.) und harzartige Produkte, die nicht weiter untersucht wurden.

Es reagieren also mit Magnesium beide Bromatome des 1.4-Dibrom-naphthalins, das zweite aber viel schwieriger. Die Dibrommagnesiumverbindung bleibt mit Monomagnesiumderivat und Kondensationsprodukten vermischt, so daß man schwerlich erwarten kann, daß sich diese Dimagnesiumverbindung für Synthesen gut brauchbar erweisen wird. Dagegen scheint das erste Bromatom leicht und vollständig mit Magnesium in Reaktion zu treten. So konnten wir aus Dibrom-naphthalin und 1 g-Atom Magnesium eine magnesium-organische Verbindung herstellen, die beim Sättigen mit Kohlendioxyd 77 % d. Th. an 4-Brom-1-naphthoesäure ergeben hat. Daneben wurde auch Naphthalin (9 % d. Th.) erhalten; wir konnten aber keine Naphthalin-dicarbonsäure isolieren. Auch als 2 g-Atome Magnesium auf 1 Mol. Dibrom-naphthalin genommen wurden, konnte nach Durchleiten von Kohlendioxyd nur Brom-naphthoesäure (50 % d. Th.), aber keine Dicarbonsäure aus den Produkten gewonnen werden. Die Dibrommagnesiumverbindung scheint also kaum mit Kohlendioxyd zu reagieren.

1.5-Dibrom-naphthalin verhält sich gegen Magnesium anders, als das 1.4-Isomere. Die Reaktion erfordert allerdings auch hier ziemlich viel Zeit, aber die Dimagnesiumverbindung bildet sich viel leichter und ist auch viel reaktionsfähiger. Vom Metall werden fast volle 2 Atome (93.5 %) verbraucht. Es bilden sich nur kleine Mengen von Kondensationsprodukten, und nach Sättigen mit Kohlendioxyd konnte 1.5-Naphthalin-dicarbonsäure in fast theoretischer Ausbeute gewonnen werden. Interessante Ergebnisse lieferte ein Versuch, bei welchem auf 12 g Dibrom-naphthalin nur 1.03 g Magnesium (1 Atom) genommen wurde. Nach Durchleiten von Kohlendioxyd wurden, neben 5 g unverändertem Dibromid, nur 3 % d. Th. Brom-naphthoesäure, dagegen viel 1.5-Naphthalin-dicarbonsäure (65.6 % d. Th.) erhalten. Es scheint also, daß das zweite Bromatom des 1.5-Dibrom-naphthalins noch leichter, als das erste mit Magnesium in Reaktion tritt, und daß das entstehende Dimagnesiumderivat sehr reaktionsfähig ist. Der Unterschied gegenüber dem Verhalten des 1.4-Dibrom-naphthalins scheint darauf zu deuten, daß Bromatome in verschiedenen Kernen nur schwachen Einfluß aufeinander ausüben, in demselben Kerne aber hemmend wirken, wie das auch in Di- und Tribrom-benzolen der Fall ist.

Dieser Schluß wird auch durch die Versuche mit 1.2-Dibrom-naphthalin bestätigt. Dieses Dibromid tritt mit Magnesium schwerer in Reaktion, so daß zum Ansetzen der Reaktion Zusatz von etwas Bromäthyl notwendig ist. Allerdings reagiert bei langem Erwärmen auch das zweite Bromatom, so daß bis 75.5 % d. Th. Magnesium gelöst werden, es bilden sich aber bei der Reaktion größtenteils nur harzige Kondensationsprodukte. Nach Zersetzen mit Wasser erhält man nur wenig Naphthalin (21 % d. Th.) und Brom-naphthalin (2.7 %), sonst nur Kondensationsprodukte. Auch nach Sättigen mit Kohlendioxyd konnten nur Spuren von Säure (1.2-Naphthalin-dicarbonsäure) und etwas Naphthalin und Brom-naphthalin isoliert

werden. Das Monobrom-naphthalin ergab ein Pikrat von Schmp. 134° ; es war also α -Brom-naphthalin. Es scheint also, daß β -Brom-naphthalin entweder gar nicht oder nur in sehr untergeordneter Quantität sich gebildet hat. Von den beiden Bromatomen des 1.2-Dibrom-naphthalins scheint also das β -Bromatom leichter mit Magnesium zu reagieren.

Wir konnten¹⁰⁾ auch einige Vorversuche mit 1.6- und 1.7-Dibrom-naphthalin ausführen, hatten aber zu wenig von diesen Verbindungen, um die Reaktion eingehend zu untersuchen. Wir haben gefunden, daß auch hier beide Bromatome mit Magnesium reagieren. Das Monobrom-naphthalin, das wir nach Zersetzen mit Wasser in den Reaktionsprodukten aufgefunden haben, erwies sich wieder als α -Brom-naphthalin. Es scheint also, daß auch hier das Brom in β -Stellung leichter mit Magnesium in Reaktion tritt, als das in α -Stellung; allerdings müssen diese Versuche noch wiederholt werden.

Beschreibung der Versuche.

1) β -Brom-naphthalin.

(Mitbearbeitet von Frl. V. Sergejeff.)

1) 9 g β -Brom-naphthalin, 1 g Magnesium, 50 ccm trockner Äther bis zur Lösung des Metalls erwärmt, bei -20° mit Kohlendioxyd gesättigt, mit verd. Schwefelsäure versetzt, Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung wurden 0.83 g (15 % d. Th.) β -Naphthol erhalten, das nach Reinigung bei 122° schmolz, mit Chlorkalk eine gelbe, mit Eisenchlorid eine grüne und in Chloroform-Lösung bei Zusatz von Alkali eine blaue Färbung zeigte.

2) 1.5 g β -Brom-naphthalin in derselben Weise mit 2 g Magnesium unter stetigem Durchleiten von Wasserstoff verarbeitet und dann der Wirkung von Kohlendioxyd unterworfen. Es resultierten 5.2 g β -Naphthoesäure (41.7 % d. Th.), Schmp. 182° .

0.336 g Silbersalz: 0.0131 g Ag.

$C_{11}H_7O_2Ag$. Ber. Ag 38.69. Gef. Ag 38.99.

3) Aus 10 g β -Brom-naphthalin die Magnesiumverbindung in Wasserstoff-Atmosphäre dargestellt, mit Wasser zersetzt, die Produkte mit Wasserdampf destilliert. Es resultierten 4.3 g Naphthalin (69.5 % d. Th.; Schmp. 80° , Mischprobe).

4) Je 7 g α -Brom-naphthalin wurden mit je 0.9 g Magnesium in ätherischer Lösung erwärmt — eine Portion unter Luft-Zutritt, die andere unter Durchleiten von Wasserstoff. Sättigen mit Kohlendioxyd und übliche Verarbeitung ergaben im ersten Falle 3.8 g (60 % d. Th.), im zweiten 4.1 g (65 % d. Th.) α -Naphthoesäure.

2) 1.4-Dibrom-naphthalin.

(Mitbearbeitet von Frl. I. Lewin.)

1) 12.12 g 1.4-Dibrom-naphthalin (Schmp. 81°), 2.06 g Magnesium (2 Atome) und 40 ccm Äther, nach Zugabe von etwas Jod, 8 Stdn. erwärmt, dann vorsichtig mit Wasser zersetzt und eine bestimmte Menge verd. Schwefel-

¹⁰⁾ in Gemeinschaft mit Frl. A. Egoroff.

säure allmählich unter Auffangen des sich dabei bildenden Wasserstoffes zugegeben. Es resultierten 532.5 ccm (0°, 760 mm) Gas, die 0.578 g (28 %) unverbrauchtem Magnesium entsprachen; es hatten also mit dem Dibrom-naphthalin 72 % des vorhandenen Magnesiums reagiert. Das in wäßrige Lösung übergegangene Brom wurde titrimetrisch bestimmt; es wurden 4.835 g Brom (71.31 % der Gesamtmenge) aufgefunden. Die Verarbeitung der Produkte geschah durch Abdampfen des Äthers und fraktionierte Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf; es gingen Naphthalin, α -Brom-naphthalin und unverändertes Dibrom-naphthalin über, im Destillationskolben blieben harzige Stoffe zurück. Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

1,4-Dibrom-naphthalin		Dauer der Reaktion Stdn.	Naphthalin % d. Th. *)	α -Brom- naphthalin % d. Th. *)
zur Reaktion genommen g	zurück- gewonnen g			
12.12	2	8	35	31.4
11.264	1.8	13	44.9	30.1
10.378	1.3	15	51.0	25.0

*) Berechnet auf das verbrauchte Dibrom-naphthalin.

2) Zur Darstellung des Monomagnesium-Derivates des 1,4-Dibrom-naphthalins wurden 2 Versuche mit 1 g-Atom Magnesium auf 1 Mol. Dibromid durchgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Dibrom- naphthalin g	Mag- nesium g	Dauer der Reaktion Stdn.	Naphthalin % d. Th.	α -Brom- naphthalin % d. Th.
10.20	0.87	8	9	83.87
9.36	0.79	10	9.02	84.6

3) Die Monomagnesium-Verbindung wurde unter Kühlung mit Kohlendioxyd gesättigt, dann mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt, die sauren Produkte der Reaktion in üblicher Weise von den neutralen getrennt. Es wurde eine Säure erhalten, die nach Krystallisation aus verd. Alkohol und aus Eisessig lange, glänzende Nadeln bildete und bei 220° schmolz.

0.1184 g Sbst.: 0.2269 g CO₂, 0.0312 g H₂O. — 0.0132 g Sbst. in 0.266 g Campher: $\Delta = 7.8^\circ$.

C₁₁H₇BrO₂. Ber. C 52.59, H 2.81, M 251.

Gef. „ 52.27, „ 2.95, „ 254.4.

Nach M. Gomberg und F. Blyke¹¹⁾ schmilzt die 4-Brom- α -naphthoesäure bei 217–220°. Die Resultate der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1765 [1923].

Tabelle 3.

Dibrom-naphthalin g	Magne- sium g	Temperatur der Reaktion	Dauer des Durchleitens von CO ₂ Stdn.	Brom-naph- thoesäure % d. Th.	Naphtha- lin % d. Th.	α -Brom- naphthalin % d. Th.
1.6	1.2	—8°, —10°	2	42	8.17	39.63
12.8	1.1	—15°	5	71.23	8.90	10.8
13.2	1.2	—20°	8	76.85	9.00	5.7

4) In der Absicht, die entsprechende Naphthalin-dicarbonsäure zu synthetisieren, bereiteten wir die Magnesiumverbindung aus 21.5 g 1.4-Dibrom-naphthalin und 3.66 g Magnesium (2 Atome) und leiteten 15 Stdn. bei —20° Kohlendioxyd durch. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 9.6 g (50.87 % d. Th.) einer Säure erhalten, die sich als Brom-naphthoesäure (Schmp. 215—217°, Analyse des Silbersalzes) erwies; eine andere Säure konnte nicht aufgefunden werden, weder in der Mutterlauge, noch in den Krystallisations-Rückständen.

3) 1.5-Dibrom-naphthalin.

(Mitbearbeitet von Frl. A. Egoroff.)

1) 12.3 g durch Bromierung von Naphthalin dargestelltes 1.5-Dibrom-naphthalin¹²⁾, 3.11 g Magnesium und 65 ccm Äther nach Zugabe eines Tropfens Bromäthyls 48 Stdn. erwärmt, dann mit Wasser behandelt und mit verd. Schwefelsäure unter Auffangen des Gases versetzt: 1545 ccm Gas (0°, 760 mm), entspr. 1.68 g Magnesium. Es sind also 1.43 g Magnesium (93.5 % d. Th.) in Reaktion getreten, da 3.3 g Dibromid zurückgewonnen wurden. In der wäßrigen Lösung wurden 4.5752 g Brom gefunden (89.67 % des gesamten Broms im verbrauchten Dibromid). Als Produkte der Reaktion wurden, neben 3.3 g unverbrauchtem Dibrom-naphthalin, über 2 g Naphthalin, 0.1—0.2 g α -Brom-naphthalin und etwa 1 g höhermolekulare Stoffe erhalten.

2) Die Magnesiumverbindung, aus 12.23 g 1.5-Dibrom-naphthalin, 2.06 g Magnesium (2 Atome) in 48 Stdn. bereitet, wurde bei —18° mit Kohlendioxyd gesättigt. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure wurden bedeutende Mengen eines festen Körpers erhalten, der als 1.5-Naphthalin-dicarbonsäure erkannt wurde (Analyse des Silbersalzes, Schmp. über 310°, Schmp. des Dimethylesters 114—115°¹³⁾). Aus der ätherischen Lösung konnte noch etwas Säure gewonnen werden, so daß die Ausbeute, auf das verbrauchte Dibromid berechnet, der theoretischen nahe kommt. Außerdem wurden Naphthalin (0.15 g), Spuren von α -Brom-naphthalin, 2 g unverändertes Dibrom-naphthalin und ein wenig Harz (0.1 g) erhalten.

3) 12.07 g 1.5-Dibrom-naphthalin, 1.03 g Magnesium (1 Atom) und 80 ccm Äther wurden 42 Stdn. erwärmt und dann bei —18° mit Kohlendioxyd gesättigt. Nach dem Zersetzen und Ansäuern wurden ein festes Produkt und eine ätherische Lösung erhalten. In der letzteren wurde von sauren Produkten

¹²⁾ J. Salkind u. S. Faermann, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1031 [1930].

¹³⁾ Beilstein-Handbuch, IX, 918.

nur sehr wenig einer Säure gefunden, die sich als 1.5-Brom-naphthoesäure erwies.

0.0064 g Silbersalz: 0.0033 g AgBr.

$C_{11}H_6BrO_2Ag$. Ber. Ag 30.15. Gef. Ag 29.62.

Von neutralen Produkten konnten Spuren Naphthalin (0.05 g) und α -Brom-naphthalin, neben 3 g unverändertem Dibrom-naphthalin, isoliert werden. Das feste Produkt ergab beim fraktionierten Auflösen in Äther 2 g unverändertes Dibrom-naphthalin und 1.5-Naphthalin-dicarbonsäure (3.5 g, 65.6 % d. Th.).

4) 1.2-Dibrom-naphthalin.

(Mitbearbeitet von Fr. A. Egoroff.)

1) 5.95 g aus 1-Brom-2-naphthylamin nach Sandmeyer¹⁴⁾ dargestelltes 1.2-Dibrom-naphthalin (Schmp. 68°), 1.67 g Magnesium und 30 ccm Äther nach Zugabe von etwas Bromäthyl 46 Std. erwärmt; als dann mit Wasser und schließlich mit Schwefelsäure aufgearbeitet wurde, resultierten 1056 ccm Gas (= 1.011 g Magnesium). Mit dem Dibrom-naphthalin hatten mithin nur 0.66 g Magnesium (75.56 % d. Th.) reagiert. Als Produkte wurden 0.5 g Naphthalin (21.6 % d. Th.), 0.1 g Brom-naphthalin (2.7 % d. Th.), 0.8 g unverändertes 1.2-Dibrom-naphthalin und recht viel Harz (mehr als 2 g) erhalten.

2) Die Magnesiumverbindung aus 8.23 g 1.2-Dibrom-naphthalin und 1.5 g Magnesium (2 Atome) wurde mit Kohlendioxyd gesättigt. Es konnte nur sehr wenig Säure isoliert werden.

0.0096 g Silbersalz: 0.0085 g AgBr.

$C_{12}H_6O_4Ag_2$. Ber. Ag 50.21. Gef. Ag 50.85.

Es war also 1.2-Naphthalin-dicarbonsäure. Von neutralen Produkten wurden 1.63 g unverändertes Dibrom-naphthalin, 0.15 g Naphthalin, 0.2 g α -Brom-naphthalin (Schmp. des Pikrates 134°) und mehr als 2 g harzige Produkte aufgefunden.

Leningrad, 10. April 1934.

197. H. Raudnitz, M. Navrátil und P. Benda: Über das Santalin (I. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 23. April 1934.)

Der im Sandelholz enthaltene Farbstoff hat bereits frühzeitig das Interesse der Chemiker erregt. Im Jahre 1832 hat Pelletier¹⁾ zum ersten Mal versucht, das Sandelholz-Pigment, das er mit dem Namen Santalin belegte, zu isolieren. Seither sind zahlreiche Versuche zur Reindarstellung und Konstitutions-Aufklärung dieses Farbstoffes unternommen worden, ohne daß es gelungen wäre, ihn in krystallisiertem oder einheitlichem Zustande zu gewinnen. Pelletier stellte auf Grund der von ihm ausgeführten

¹⁴⁾ Meldola, Journ. chem. Soc. London, **43**, 6 [1883].

¹⁾ Ann. Chim. Phys. **51**, 193 [1832].