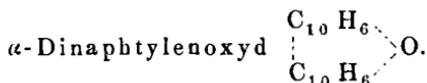


425. W. Knecht und J. Unzeitig<sup>1)</sup>:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd.  
(Eingegangen am 13. August.)

Das von Lesimple aufgefundene und von Hoffmeister genauer untersuchte Diphenylenoxyd,  $\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_4 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \end{array}$ , nahm bisher unter den aromatischen Verbindungen eine vollständig isolirte Stellung ein. Erst in letzterer Zeit wurde von Graebe und Knecht aus dem Phenylnaphtylcarbazol ein Körper erhalten, für welches sie eine ähnliche Constitution annehmen. Diese Beobachtung veranlasste uns diese Klasse von Verbindungen zum Gegenstand einer Arbeit zu machen und zwar stellten wir die betreffenden Dinaphtylen-derivate dar, während Hr. von Arx die Untersuchung der Phenylennaphtylenverbindungen übernahm. Zur Darstellung dieser Körper wurde die Methode von Graebe, Erhitzen von Phenol mit Bleioxyd, benutzt. Die Bezeichnungen  $\alpha$  und  $\beta$  beziehen sich nur auf die Stellungen des Sauerstoffs, wie sie sich aus denjenigen der Naphtole ergeben. In welcher Weise die beiden Kerne verbunden sind, darüber lässt sich bisher nicht entscheiden.



Ein Theil  $\alpha$ -Naphtol wurde mit drei Theilen Bleioxyd in einer kupfernen Retorte erhitzt. Wie bei der Bildung von Diphenylenoxyd destillirte zuerst unverändertes Naphtol, später bei höherer Temperatur ein leicht erstarrendes Oel. Dasselbe wurde mehrmals mit Natronlauge gewaschen, um es frei von Naphtol zu erhalten. Der Rückstand wurde zum Entfernen eines Harzes einige Stunden mit Alkohol erwärmt und der ungelöst gebliebene Theil aus Benzol krystallisirt. Es wurde etwa 7 Proc. an reinem Produkt gewonnen, während bei der Darstellung von Diphenylenoxyd Graebe nur 3 bis 4 Proc. erhielt.

Das  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyd krystallisirt in bräunlich gelben<sup>2)</sup> Nadeln, die bei 180° schmelzen und sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether lösen. Kalte con-

<sup>1)</sup> Die beiden Arbeiten über die Dinaphtylenoxyde und die Phenylennaphtylenoxyde sollen später ausführlich in Liebig's Annalen veröffentlicht werden.

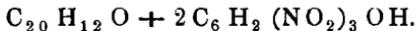
<sup>2)</sup> Auffallend ist, dass sowohl die Dinaphtylenoxyde wie die Phenylennaphtylenoxyde und ihre Derivate eine gelbe Farbe besitzen. Dieselbe ist bisher so constant aufgetreten, dass die Annahme einer gelbfärbenden Beimengung kaum zulässig erscheint. Doch soll diesem Punkt noch besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden, um bestimmt festzustellen, ob die Constitution dieser Oxyde eine Färbung bedingt.  
Graebe.

centrirte Schwefelsäure löst es nicht, beim Erwärmen erhält man eine grau gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure roth wird. Im Verhalten zeigt das Dinaphtylenoxyd vollständige Uebereinstimmung mit dem Diphenylenoxyd. Alkalien lösen es nicht. Weder durch Erhitzen mit Zinkstaub noch durch Jodwasserstoffsäure wird der Sauerstoff herausgenommen.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid werden chlorite Produkte erhalten und zwar wesentlich ein Dichlordinaphtylenoxyd,  $C_{20}H_{10}Cl_2O$ , welches bei 150 bis 151° schmilzt, sich leicht in Benzol und Eisessig, schwierig in Alkohol, Aether und Chloroform löst. Es krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Alkalien greifen die Verbindung nicht an.

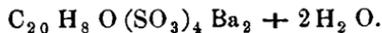
Dibromdinaphtylenoxyd,  $C_{20}H_{10}Br_2O$ , entsteht durch Zutropfen von Brom zu der Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff bis die Farbe nicht mehr verschwindet. Es besitzt eine hellgelbe Farbe, schmilzt bei 287° und löst sich schwierig in Benzol und Eisessig.

Mit Pikrinsäure bildet das Dinaphtylenoxyd eine Verbindung, welche in Benzol, Alkohol und Eisessig sich leicht löst und ziemlich beständig ist. Sie krystallisirt in dunkelrothen Nadeln und schmilzt bei 167°. Die Analyse entspricht der Formel



Bei Versuchen das Oxyd direct mit Salpetersäure zu nitriren, wurden harzartige Körper erhalten. In Eisessig gelöst, lässt es sich dagegen durch Salpetersäure von 1,45 specifisches Gewicht bei 100° leicht in ein Dinitronaphthylenoxyd verwandeln. Es scheinen verschiedene Isomere zu entstehen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Eisessig wurde das Hauptprodukt von constantem Schmelzpunkt 270° erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadeln und hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$ .

Mit der zehnfachen Menge Schwefelsäure etwa 4 Stunden auf 100° erhitzt, geht das Oxyd vollständig in Sulfosäure über. Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in weissen Nadeln. Seine wässerigen Lösungen zeigen eine schön blaue Fluorescenz. Die Analysen entsprechen der Formel:



Die Darstellung, das Verhalten, sowie die Bildung der Derivate entspricht genau dem der analogen  $\alpha$ -Verbindung. Wir führen daher im Folgenden nur kurz die charakteristischen Eigenschaften an.

$\beta$ -Dinaphtylenoxyd krystallisirt in gelben Prismen, welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen dem  $\alpha$ -Derivat. Es löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe, welche beim Erwärmen zuerst rothviolett, dann dunkelblau wird. Setzt man darauf Wasser zu, so erhält man eine orangerothe, stark fluorescirende Lösung.

$\beta$ -Dichlornaphtylenoxyd mit Phosphorchlorid erhalten, bildet, aus Benzol krystallisirt, gelbe, seideglänzende Nadeln, welche bei  $245^{\circ}$  schmelzen. Kalte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe, welche beim Erwärmen violett wird.

$\beta$ -Dibromnaphtylenoxyd schmilzt bei  $247^{\circ}$ , krystallisirt in gelben Nadeln. Mit Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, übergossen, erhält man nach einander lichtgrüne, dann blaue, violette und zuletzt röthliche Färbungen.

$\beta$ -Dinitronaphtylenoxyd schmilzt bei  $221^{\circ}$ , besteht aus orangerothen Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösen.

$\beta$ -Dinaphtylenoxyd-Tetrasulfonsäure. Das Barytsalz entspricht der Zusammensetzung  $C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2H_2O$ , krystallisirt in Tafeln und liefert stark fluorescirende Lösungen.

$\beta$ -Dinaphtylenoxyd-Pikrinsäure,  $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ , besteht aus zinnoberrothen Nadeln, welche bei  $135^{\circ}$  schmelzen. Sie wird am besten aus Benzol erhalten und ist weniger beständig wie die entsprechende Verbindung des  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyds.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 426. J. von Arx: $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtylenphenylenoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)



Beim Erhitzen von einem Theil  $\alpha$ -Naphtol und einem Theil Phenol mit vier Theilen Bleioxyd tritt als Hauptprodukt  $\alpha$ -Phenylenaphtylenoxyd auf, vorher destillirt ein Theil der Phenole unverändert. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute; bei Anwendung von 50 g  $\alpha$ -Naphtol wurden ungefähr 18 g rohes Oxyd erhalten. Aus Benzol gereinigt bildet das  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxyd gelbe Nadeln, welche bei  $178^{\circ}$  schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Chloro-

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde schon von Gräbe und Knecht dargestellt, aber nicht genauer untersucht (Annalen der Chemie 202, 16).