

629. Oskar Eckstein: Ueber Binaphtylenoxyde<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 23. October 1905.)

In der Literatur findet sich neben dem gewöhnlichen  $\beta$ -Binaphtylenoxyd, das durch Destilliren von  $\beta$ -Naphtol mit Bleioxyd erhalten wird, ein Isonaphtylenoxyd beschrieben, welches beim Erhitzen von  $\beta$ -Binaphtol mit Zinkchlorid<sup>2)</sup> entsteht. Das Letztere soll sich von  $\beta$ -Binaphtylenoxyd durch seinen Schmelzpunkt, sowie den Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung und durch verschiedene Farbenreaction bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure unterscheiden. Eine genaue Vergleichung der Eigenschaften des nach der Methode von Knecht und Unzeitig<sup>3)</sup> gewonnenen gereinigten  $\beta$ -Binaphtylenoxyds mit der aus  $\beta$ -Binaphtol hergestellten sogenannten Isoverbindung, sowie das Studium der Pikrinsäurederivate ergab derartige Uebereinstimmung, dass die Identität des Isonaphtylenoxyds mit dem  $\beta$ -Binaphtylenoxyd als erwiesen erscheint. Es gelang auch, die weitgehenden Divergenzen in den Schmelzpunktsangaben der Pikrinsäureverbindungen aufzuklären<sup>4)</sup>. Die einzig in der Literatur erwähnte Verbindung  $C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$  bildet sich nämlich nur bei Anwendung eines sehr grossen Ueberschusses von Pikrinsäure; im anderen Falle scheidet sich eine Verbindung  $C_{20}H_{12}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , eventuell Mischungen dieser Verbindung mit freier Pikrinsäure, aus, die sich durch niedrigeren Schmelzpunkt und etwas grössere Beständigkeit von dem Dipikrat unterscheiden. Sowohl aus dem gewöhnlichen, als aus dem sogenannten isomeren Binaphtylenoxyd konnten beide Pikrinsäureverbindungen in reinem Zustand erhalten werden; ein Vergleich der beiden Monopikrate sowohl als der Dipikrate ergab vollkommene Identität. Ebenso zeigen die auf verschiedene Arten hergestellten, sorgfältig gereinigten Proben von Binaphtylenoxyd völlige Uebereinstimmung in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welche sie mit rother, beim Erwärmen in Blau übergehender Farbe löst. Wasserzusatz liefert in beiden Fällen fluorescirende Lösungen.

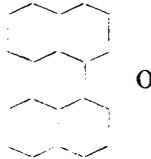
Der Identitätsnachweis der beiden Dinaphtylenoxyde und die quantitative Ueberführung des Binaphtols in Binaphtylenoxyd bei verhält-

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Universität Genf ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2171 [1882].      <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 209, 138.

<sup>4)</sup> Knecht und Unzeitig geben 135<sup>o</sup>, Merz und Weith 170—171<sup>o</sup>, Walder 171<sup>o</sup> als Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des  $\beta$ -Binaphtylenoxyds aus  $\beta$ -Naphtol + Bleioxyd, Walder giebt 135<sup>o</sup> als Schmelzpunkt des Pikrates seiner Isoverbindung an.

nissmässig niederer Temperatur gestatten, die bisher unbekannte Constitution des gewöhnlichen  $\beta$ -Binaphtylenoxyds auf die von  $\beta$ -Binaphtol zurückzuführen. Wie Walder durch Oxydation des  $\beta$ -Binaphtols zu  $\beta$ -Oxy-naphtoylbenzoësäure und durch Reduction zu  $\alpha$ -Dinaphtyl bewiesen hat, befindet sich die Bindung der beiden Naphtalinkerne in *o*- oder *m*-Stellung zu den Hydroxylgruppen. Der von Pozzi-Escot<sup>1)</sup> auf Grund von Kuppelungsversuchen mit Diazoverbindungen aufgestellten Auffassung des  $\beta$ -Binaphtols als eines 2.2'-Dioxy-3.3'-Dinaphtyls widerspricht die leichte Reducirbarkeit der Verbindung zu  $\alpha$ , $\alpha$ -Dinaphtyl. Fosse's Arbeiten<sup>2)</sup> sprechen gegen eine *m*-Stellung der Dinaphtylbindung zu den Hydroxylgruppen des  $\beta$ -Binaphtols, sodass Letzteres als 2.2'-Dioxy-1.1'-Dinaphtyl und das  $\beta$ -Binaphtylenoxyd als



aufzufassen ist.

Darstellung von  $\beta$ -Binaphtylenoxyd aus  $\beta$ -Naphtol.

80 g  $\beta$ -Naphtol werden mit 250 g Bleioxyd in einer weithalsigen Retorte erhitzt. Zuerst sublimirt Naphtol; bei höherer Temperatur geht eine gelbliche Masse über, die mit Natronlauge ausgekocht wird. Es hinterbleibt ein bei 130° schmelzender Rückstand, der aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt wird. Schmelzpunkt des noch gelblichen krystallisirten Productes: 153°. Ausbeute: 8.5 g gleich 12 pCt. des angewandten  $\beta$ -Naphtols. Durch Ueberführung in die Verbindung mit 1 Molekül Pikrinsäure (siehe unten), vier- bis fünf-maliges Umkrystallisiren und Zersetzen derselben wurde vollständige Reinigung erzielt. Schmelzpunkt des reinen, farblosen Productes: 158.5° (corr.).

Pikrinsäureverbindungen des  $\beta$ -Dinaphtylenoxyds aus  
 $\beta$ -Naphtol + PbO.

Um die Pikrinsäureverbindungen des  $\beta$ -Dinaphtylenoxyds zu erhalten, wurden die Benzollösungen der Componenten vermischt; Chloroform erwies sich als Lösungsmittel zu diesem Zweck weniger brauchbar.

Verbindung  $C_{20}H_{12}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Gesättigte, heisse Lösungen von 1.2 g Dinaphtylenoxyd und 2.4 g Pikrinsäure färben sich beim Zusammenbringen weinroth, und nach

1) Compt. rend. 138. 1618—1619. 2) Bull. soc. chim. [3] 21, 650.

kurzer Zeit scheiden sich dunkelrothe, büschelförmig gruppirte, glänzende Krystalle vom Schmp. 160° aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf 163—163.5° (corr.). Die Verbindung zersetzt sich beim Stehen an der Luft, rascher beim Lösen in Alkohol oder Wasser.

1.8436 g Sbst.: 0.8741 g Pikrinsäure.

Ber. für

$C_{20}H_{12}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	$C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gef.
46.08	63.1	47.01.

Verbindung  $C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Zur Lösung von 0.8 g Oxyd wurde eine kalte Lösung von 3 g Pikrinsäure zugesetzt. Ein ziegelrothes Krystallpulver scheidet sich aus, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzol einen Schmelzpunkt von 168.5° aufweist. Getrocknet bei 100° im Vacuum.

0.5584 g Sbst.: 0.3545 g Pikrinsäure.

$C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Ber. 63.1. Gef. 63.2.

Darstellung von Binaphtylenoxyd aus  $\beta$ -Binaphtol.

Ein Vergleich der verschiedenen Darstellungsmethoden des Binaphtols führte zu dem Ergebniss, dass die Julius'sche Methode<sup>1)</sup>, d. h. Oxydation einer alkalischen Lösung von  $\beta$ -Naphtol mit Eisenchlorid, die reichlichsten Ausbeuten (80 pCt. des angewandten Naphtols), eine Abänderung der Fosse'schen Methode dagegen das reinste Product ergab.

10 g  $\beta$ -Naphtol werden im Kolben mit 1 L Wasser zum Sieden erhitzt und 15 g Kupferacetat in kleinen Portionen zugegeben. Man lässt etwa 5 g Ammoniaklösung zutropfen und fügt nach 1½-stündigem Erhitzen überschüssige Natronlauge zu. Nach Abfiltriren des ausgeschiedenen Kupferoxyds wird das Binaphtol mit Salzsäure gefällt, filtrirt und mit kochendem Wasser gewaschen. Ausbeute 6 g (60 pCt.). Schmp. 117°.

Einwirkung von Phosphorchloriden auf  $\beta$ -Binaphtol.

Zwecks Ueberführung des  $\beta$ -Binaphtols in Binaphtylenoxyd erwies es sich als vortheilhaft, an Stelle des von Walder verwandten Zinkchlorids Phosphorchlorid zu gebrauchen.

In Toluollösung sind Phosphortrichlorid sowohl als Phosphoroxychlorid ohne Einwirkung auf Binaphtol. Dagegen wird bei vierstündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phosphor-Oxychlorid oder -Trichlorid auf dem Wasserbade das

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1887, 97.

$\beta$ -Binaphtol in ein dickes braunes Oel übergeführt, das sich nur bei längerem Kochen mit Natronlauge zu Binaphtolnatrium löst. Bei dieser Reaction werden offenbar Phosphorsäureester des Binaphtols gebildet. Naphtylenoxydbildung findet bei 100° noch nicht in erheblichem Maasse statt. Eine Ausbeute von 30 pCt. Binaphtylenoxyd wurde beim Destilliren des Binaphtols mit Phosphortrichlorid erzielt.

Quantitative Ausbeute an Binaphtylenoxyd konnte auf folgende Weise erzielt werden:

3.5 g  $\beta$ -Binaphtol wurden mit 4 g Phosphoroxychlorid in der Retorte vorsichtig erwärmt und der Ueberschuss an Chlorid bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt. Bei langsamem, stärkerem Erhitzen bildet sich ein gelbes, sofort erstarrendes Sublimat, welches nur noch ganz geringe Mengen Binaphtol einschliesst. Es zeigt nach dem Auswaschen mit warmer, verdünnter Natronlauge einen Schmelzpunkt von 150°, der nach dem Umkrystallisiren, Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung u. s. w. (s. oben) auf 158.4° (corr.) steigt. Die Verbindung ist farblos; ihre Lösungen zeigen ebenso wie die des aus  $\beta$ -Naphtol hergestellten Oxyds starke Fluorescenz.

Pikrinsäureverbindungen des Dinaphtylenoxyds aus  $\beta$ -Binaphtol + POCl<sub>3</sub> (vergl. S. 3661).

Bei der Verwendung von 1 g Dinaphtylenoxyd auf 1.7 g Pikrinsäure wurden dunkelrothe Krystalle erhalten, die gereinigt bei 163° (corr.) schmolzen.

0.5576 g Sbst. lieferten 0.2572 g Pikrinsäure.

$C_{20}H_{12}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. 46.08. Gef. 46.13.

Bei Verwendung von 6 g Pikrinsäure auf 1.5 g Oxyd wurde ein ziegelrothes Krystallpulver erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren bei 167.5° schmilzt.

0.2418 g Sbst. lieferten 0.1535 g Pikrinsäure.

$C_{20}H_{12}O \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. 63.1. Gef. 63.5.

Zum Schluss seien in folgender Tabelle die Schmelzpunkte des aus  $\beta$ -Naphtol + PbO (I) und aus  $\beta$ -Binaphtol + POCl<sub>3</sub> (II) erhaltenen Binaphtylenoxyds zusammengestellt.

	Schmp.	Monopikrat	Dipikrat
$\beta$ -Binaphtylenoxyd I . . . . .	158.5°	163—163.5°	168.5°
$\beta$ -Binaphtylenoxyd II . . . . .	158.4°	163°	167.5°

University of Chicago, 8. October 1905.