

Der Essigester-Extrakt der Oxydationsprodukte wurde nach dem Eintrocknen der Sublimation unterworfen; bei 11 mm Druck gingen oberhalb 230° kleine Mengen feiner Nadelchen über, die in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren. Aus heißem Eisessig umkrystallisiert, schmolzen sie bei 318—320°. Durch Kochen mit Kalilauge wurden sie in Ammoniak und *m*-hemipinsaures Kalium zerlegt. Auch die Analyse bestätigte, daß es sich um *m*-Hemipinimid handelte, das mit dem sog. *Hemipin-isoimid* von Goldschmiedt¹⁾ identisch ist.

4.567 mg Sbst.: 0.279 ccm N (17°, 736 mm). — 5.092 mg Sbst.: 0.311 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{10}H_9O_4N$. Ber. N 6.77. Gef. N 6.96, 6.97.

216. Rudolf Pummerer und Fritz Frankfurter: Über ein neues organisches Radikal²⁾.

I. Mitteilung über die Oxydation der Phenole.

[Aus dem Labor. der Kgl. Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. April 1914.)

Theoretischer Teil.

Einleitung.

Die Oxydation der einwertigen Phenole mit Mitteln wie Silberoxyd oder Ferricyankalium, sollte in erster Linie zu den noch unbekanntem, valenzchemisch sicher sehr interessanten aromatischen Peroxyden führen. Es ist erstaunlich, wie wenig man noch über die Vorgänge bei der Oxydation der Phenole weiß. Der einzige Reaktionsverlauf, der in einer größeren Zahl von Fällen festgestellt wurde, ist die Verknüpfung zweier Benzolkerne unter Bildung von Biphenyl- oder Binaphthyl-Derivaten, z. B. die Bildung von Coerulignon aus Pyrogallol-dimethyläther, von β -Binaphthol aus β -Naphthol, die Entstehung des blauen, indigoiden Produktes aus α -Naphtho-hydrochinon-monomethyläther und dergleichen. Gerade für die einfachsten Phenole ist aber der Verlauf der Oxydation unbekannt, ja es ist unwahr-

¹⁾ M. 8, 512 [1887] und 9, 359 [1888].

²⁾ Über dieses Thema wurde bereits in einem Vortrage auf der 58. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien berichtet. Vergl. Referat in der Ch. Z. 1913, Nr. 115, S. 1158. Inzwischen ist eine Arbeit von L. Kalb und J. Bayer über einen verwandten Gegenstand erschienen. B. 46, 3879 [1913].

scheinlich, daß das obige Schema allgemeine Gültigkeit hat. Denn die farblosen, alkali-unlöslichen Niederschläge, die man in vielen Fällen bei der Oxydation mit Ferricyankalium erhält, und deren Untersuchung im Gange ist, sind weder Oxy-biphenyle noch Biphenochinone. Speziell beim β -Naphthol konnten wir bisher die Entstehung von β -Binaphthol bei der Oxydation mit kaltem Ferricyankalium und möglichst wenig Natronlauge überhaupt nicht nachweisen, hier entsteht eine Reihe anderer Substanzen. Um zu sehen, ob unter diesen nicht vielleicht Oxydationsprodukte des β -Binaphthols sind, haben wir direkt letzteres der Einwirkung von dehydrierenden Mitteln unterworfen und dabei Beobachtungen gemacht, die für unser Hauptthema von Interesse sind.

β -Binaphthol wird durch dehydrierende Mittel zunächst unter Bildung eines Oxydringes in Oxy-binaphthylen-oxyd (IV) verwandelt, das aber unter Verlust von einem Atom Wasserstoff sofort weiter zu einem chinon-ähnlichen, gelbbraunen Körper oxydiert wird, für den drei Formeln (VI, VII, VIII) in Frage kommen. Dieser dissoziiert in indifferenten Lösungsmitteln zum Teil sehr beträchtlich unter Bildung eines auffallend wenig luftempfindlichen, sonst aber äußerst reaktionsfähigen Radikals mit dreiwertigem Kohlenstoff, eines α -Ketomethyls (IX). Wahrscheinlich reagiert letzteres auch tautomer im Sinne der Formel X mit einwertigem Sauerstoff.

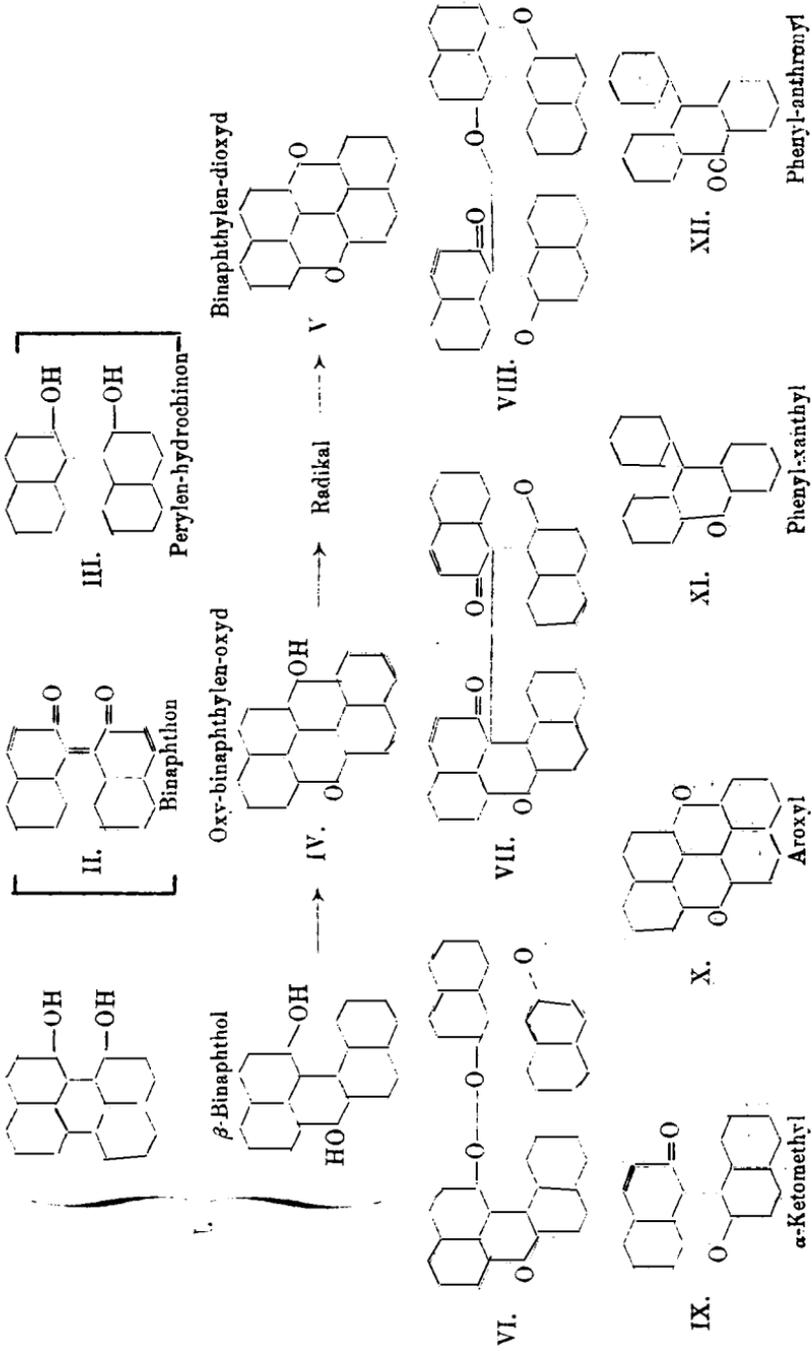
I. Die Oxydation von β -Binaphthol zu Oxy-binaphthylen-oxyd.

β -Binaphthol (I) reagiert beim Erwärmen in Benzollösung mit einem geringen Überschuß von Silberoxyd sehr rasch unter Bildung einer tiefgranatroten Lösung, die beim Abkühlen braungelb, beim Erwärmen wieder rot wird. Unsere erste Vermutung, daß sich hierbei das schon von Bünzly und Decker¹⁾ vergeblich gesuchte Binaphthon (II) bildet, das in der Hitze als gefärbtes Chinon, in der Kälte vielleicht als farblose Peroxydform existieren könnte, hat sich nicht bestätigt. Es gelang nämlich in keiner Weise, auch nicht mit indifferenten Reduktionsmitteln wie Platin und Wasserstoff in Benzollösung, aus der braunen Verbindung β -Binaphthol zurückzuerhalten.

Dabei entsteht vielmehr eine gelbe, alkali-lösliche, sehr wenig luftempfindliche Substanz, die in Lösung intensiv grünblaue Fluoreszenz zeigt und hierin wie durch die Farbe an das von Scholl entdeckte Perylen²⁾ erinnert. Es konnte also eine Kernkondensation einge-

¹⁾ B. 38, 3268 [1905].

²⁾ R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, B. 43, 2202 [1910].



treten und das braune chinon-ähnliche Produkt zu dem gelben Perylenhydrochinon (III) reduziert worden sein. Dagegen sprach nun freilich die geringe Luftempfindlichkeit der Substanz sowie ihre leichte Löslichkeit in den gewöhnlichen Solvenzien. Sie bildet ferner nur ein Mononatriumsalz, ein Monobenzoylderivat und selbst beim längeren Kochen mit überschüssigem Natriummethylat und Jodmethyl nur einen Monomethyläther. Auch entsteht bei der Zinkstaub-Destillation keine Spur Perylen, vielmehr wirkt der Zinkstaub dehydrierend unter Bildung einer goldgelben, alkali-unlöslichen Substanz, die 2 Atome Sauerstoff enthält, aber gegen Reduktionsmittel außerordentlich beständig ist. Sie ist identisch mit dem Körper, den Bünzly und Decker¹⁾ aus einem andren unaufgeklärten Oxydationsprodukt des β -Binaphthols durch Sublimieren in geringer Menge erhalten und wegen seiner enormen Beständigkeit gegen Reduktionsmittel als Binaphthylen-dioxyd (V) angesprochen haben. Die Verbindung destilliert nicht nur größtenteils unzersetzt über Zinkstaub, sondern läßt sich auch in Eisessiglösung stundenlang ohne Veränderung mit Zinn und Salzsäure kochen, enthält also sicher den Sauerstoff in rein aromatischer Bindung.

Das Dioxyd entsteht auch immer, wenn β -Binaphthol oder das gelbe Phenol mit einem Überschuß von Oxydationsmitteln behandelt werden unter Zwischenbildung des Radikals. Man stellt das Dioxyd am besten durch Kochen von β -Binaphthol mit einem Überschuß von Silberoxyd in Benzollösung dar. Das Oxy-binaphthylen-oxyd geht beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in hochchloriertes Binaphthylen-dioxyd über.

II. Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd.

1. Chinhydrone aus

Dehydrokörper und Oxy-binaphthylen-oxyd.

Die braune Benzollösung, die beim Erwärmen von β -Binaphthol mit Silberoxyd entsteht, gibt bei der Konzentration braunschwarze metallglänzende Prismen eines Chinhydrone (Titration siehe unten) vom Schmp. 161°, das ebenso aus Oxy-binaphthylen-oxyd mit Silberoxyd entsteht und bei der Reduktion quantitativ das gelbe Phenol zurückliefert. Da sicher das Derivat eines einwertigen Phenols vorliegt, muß man in erster Linie an das Chinhydrone eines aromatischen Peroxyds der Formel VI denken.

So wird die überaus leichte Reduzierbarkeit zum gelben Phenol begreiflich, durch die sich der vorliegende Körper von den

¹⁾ a. a. O.

bisher ausschließlich bekannten kernkondensierten Oxydationsprodukten einwertiger Phenole unterscheidet.

Auch die beobachtete Oxydation von Hydrochinon zu Chinon und der Übergang des braunen Zwischenprodukts in Binaphthylen-dioxyd finden so eine gute Erklärung. Gleichwohl hat sich gezeigt, daß man für den dem Chinhydron zugrunde liegenden Körper wegen der Addition von Sauerstoff auch die Formel VII eines Äthans und weiterhin die unsymmetrische Formel VIII eines Chinoläthers in Betracht ziehen muß; um deshalb einer späteren definitiven Entscheidung nicht vorzugreifen, bezeichnen wir diese dem Chinhydron zugrunde liegende Substanz als Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd. Die Benzollösung des braunen Chinhydrons wird sowohl von Äther-Salzsäure wie von Hydrochinon entfärbt, deshalb haben wir mit $\frac{1}{10}$ -n. Lösungen dieser Reagenzien Titrationsen ausgeführt. Diese ergaben, wenn man annimmt, daß ein Mol. Dehydrokörper ein Mol. des Reagens verbraucht, nur einen Gehalt von ca. 40% Dehydrokörper. Dieses Ergebnis sowie die später gelungene Reindarstellung des Dehydrokörpers berechtigen uns zu der vorläufigen Annahme, daß ein Chinhydron des Dehydrokörpers mit 3 Molekülen Oxy-binaphthylen-oxyd vorliegt. Tatsächlich gibt die Verbindung beim Kochen mit Natronlauge gelben Oxykörper ab; auch läßt sie sich aus reinem Dehydrokörper durch Zugabe von Oxyoxyd in Benzollösung erhalten. Wir beabsichtigen, noch auf anderem Weg zu prüfen, ob wirklich 3 und nicht etwa bloß 2 Moleküle des Oxykörpers im Chinhydron enthalten sind.

2. Darstellung von Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd.

a) Methode mit Ferricyankalium.

Die Reindarstellung des Dehydrokörpers gelang erst mit Hilfe der Ferricyankalium-Methode nach der Erkenntnis, daß die Substanz gegen Säure und Licht außerordentlich empfindlich ist. Oxydiert man eine schwach alkalische Lösung des gelben Oxy-binaphthylen-oxyds mit der äquimolekularen Menge Ferricyankalium bei 0°, so fällt ein tief violetter Niederschlag aus, der, mit wenig Äther geschüttelt, hell gelbbraun wird und dann sehr schwer löslich in Äther ist. Nimmt man aber sofort in viel Äther auf und engt die kurz getrocknete Lösung unter Lichtausschluß ein, so kristallisiert der reine Dehydrokörper in gelbbraunen Prismen vom Schmp. 149° aus. Die intensiv gelbe Farbe der Verbindung entspricht durchaus den am Sauerstoff substituierten Derivaten des Oxy-binaphthylen-oxyds (Benzoylderivat, Methyläther). Die Darstellung analysenreiner Substanz machte große Schwierigkeiten, da bei stärkerem Einengen immer

niedrigere Kohlenstoffwerte erhalten wurden. Glücklicherweise gab uns die Titration der verschiedenen Produkte mit Hydrochinon immer ein Kriterium für die relative Reinheit der Substanz, das mit dem Resultat der Analyse parallel ging. Das beste Produkt verbrauchte in Benzol 97.4% der berechneten Menge an Hydrochinon und lieferte bei der Elementaranalyse um 0.41% zu wenig Kohlenstoff.

b) Methode mit Dehydro-indigo.

In Lösung läßt sich das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd auch nach einer andren Methode darstellen, nämlich durch die Wechselwirkung von 2 Mol. Oxy-binaphthylen-oxyd mit 1 Mol. Dehydro-indigo. Auch mit einem Überschuß des Oxydationsmittels scheidet sich bei raschem Arbeiten nur 1 Mol. Indigo in der gekühlten Benzollösung ab, genau die Menge, die der Abgabe von je 1 Atom Wasserstoff durch 1 Mol. des Oxykörpers entspricht. Setzt man diese Reaktion mit genau äquivalenten Mengen der Stoffe an, so kann man sie im Molekulargewichtsapparat ausführen und so, da der Indigo als unlöslich ausscheidet, das Molekulargewicht des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds ermitteln. Das Filtrat vom Indigo verbrauchte in einem solchen Falle 93.5% der berechneten Menge Hydrochinon.

0.2073 g Oxy-binaphthylen-oxyd wurden in wenig Benzol gelöst und zu einer gekühlten Benzollösung (500 ccm) eines Überschusses von Dehydro-indigo zuge tropft. Der sofort abgeschiedene Indigo wurde nach 5 Minuten abgesaugt und wog nach dem Trocknen 0.1015 g (ber. 0.0956 g). Um dieses Resultat auch durch eine Rücktitration zu kontrollieren haben wir 0.1627 g Oxy-oxyd (2 Mol.) mit 0.0745 g Dehydro-indigo (1 Mol.) in gekühltem Benzol umgesetzt. Das Filtrat verbrauchte bei der Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Hydrochinonlösung 0.029 g Hydrochinon (ber. 0.031 g).

3. Dissoziationserscheinungen.

Das auffällige Verhalten des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds gegen Lösungsmittel weist darauf hin, daß hier ähnlich wie bei den Hexaaryl-äthanen oder Tetraaryl-hydrazinen die Dissoziation eines Doppelmoleküls in 2 Radikale vor sich geht. Die gelbbraunen Krystalle lösen sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Farbe: Ligroin löst bräunlichgelb, dann folgen mit immer tieferer Lösungsfarbe Äther, Benzol, Nitrobenzol und Chloroform, welches letzteres rein rotviolette Lösungen liefert. Bei genügendem Verdünnen der kalten, rötlichbraunen Benzollösung im Colorimeter tritt schließlich totale Dissoziation ein unter starker Farbvertiefung zu Violett (J. Piccards colorimetrisches Verdünnungsgesetz)¹⁾. Derartige total dissoziierte Lösungen zeigen beim Erwärmen

¹⁾ A. 381, 347 [1911].

keine Farbvertiefung, während dieses Phänomen bei konzentrierten Lösungen sehr auffällig ist und zur Entdeckung der Verbindung geführt hat. Auch durch Molekulargewichtsbestimmungen wurde die Tatsache der Dissoziation des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds bestätigt und zwar auf zweierlei Weise: 1. durch direkte Bestimmungen mit der nach der Ferricyankalium-Methode dargestellten Substanz, 2. durch Darstellung des Dehydrokörpers im Molekulargewichtsapparat aus Oxy-binaphthylen-oxyd und Dehydro-indigo. In Benzol bzw. Nitrobenzol wurden je nach der Konzentration die Molekulargewichtswerte 488, 410 bzw. 467, 437, 378 erhalten, während das dimolekulare Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd 566 liefern sollte. In der verdünnten (ca. 0.25-prozentigen) Nitrobenzol-Lösung waren also sicher 50% der Substanz in dissoziiertem Zustand vorhanden. Was an unserer Verbindung besonders auffällt, ist die nach der Lösungsfarbe zu schätzende starke Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom Lösungsmittel, die wir noch genauer colorimetrisch verfolgen werden.

Die Nitrobenzol-Lösung des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds zeigt keine meßbare Leitfähigkeit, es handelt sich also sicher nicht um Dissoziation in Ionen, sondern um Radikalbildung.

Alle Lösungen des Radikals zeigen intensiv blaue Fluorescenz und ein charakteristisches Bandenspektrum (ein stärkeres, noch bei größter Verdünnung sichtbares Band bei λ 515—55 $\mu\mu$, ein bedeutend schwächeres bei λ 590—600 $\mu\mu$), das an die Absorptionsspektren der Triaryl-methyle erinnert¹⁾.

Das Dissoziationsphänomen des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds unterscheidet sich von dem des Hexaphenyl-äthans dadurch, daß es nicht zeitlich verfolgbar ist; die Lösungen zeigen schon im ersten Augenblick die Radikalfarbe, und wir konnten keine Reaktion finden, die rasch genug verläuft, um in den Lösungen die vorhandene monomere Form in Gegenwart der dimolekularen z. B. wertzutrieren, bevor erneute Dissoziation des undissoziierten Restes eintritt.

In einem einzigen von vielen Versuchen haben wir nach einer andren Darstellungsmethode, nämlich bei der direkten Oxydation des β -Binaphthols mit 3 Molekülen Ferricyankalium aus der Ätherlösung durch freiwillige Krystallisation ein fast farbloses, nur hell ocker-gelbes Produkt erhalten, in dem vielleicht die reine Äthanform des sonst intensiv gelbbraunen Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds vorlag. Das Präparat verbrauchte bei der Titration 94% der Theorie an Hydrochinon und löste sich in kaltem Benzol, wie wir wiederholt fest-

¹⁾ K. H. Meyer und H. Wieland, B. 44, 2557 [1912].

stellten, zum Unterschied von allen andren Präparaten spielend und vollkommen farblos auf. Die farblose Lösung wurde im Laufe einer halben Minute (auch unter Lichtausschluß) undurchsichtig braunrot, zeigte also das zeitlich verfolgbare Dissoziationsphänomen. Die braunrote Lösung war dann optisch und chemisch mit den sonst erhaltenen Lösungen identisch.

III. Die Reaktionen des Radikals und seine Konstitution.

Aus dem Vorstehenden geht klar hervor, daß das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd, für das 3 Formeln zur Diskussion gestellt wurden (VI, VII, VIII), in indifferenten Lösungsmitteln weitgehend in Radikale gespalten ist. Für das entstehende Radikal kommen nach seinen Reaktionen zwei Formeln in Frage, die eines α -Ketomethyls (IX) mit dreiwertigem Kohlenstoff und die eines »Aroxyls« (X), d. h. eines aromatischen Radikals mit einwertigem Sauerstoff, das als Dissoziationsprodukt des Chinoläthers (VIII) oder Peroxyds (VI) auftreten könnte.

Das α -Ketomethyl, dessen Existenz durch Addition von Sauerstoff sicher erwiesen ist, steht als Derivat des β -Pheno-naphtho-xanthons dem Phenyl-xanthyl¹⁾ (XI) nahe, als Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, die eine Ketogruppe enthält, dem Phenyl-anthronyl²⁾ (XII). Von beiden Radikalen unterscheidet es sich jedoch sehr wesentlich durch die auffallende

Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff.

Schüttelt man die Benzollösung des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds in einem weiten Reagensglas etwa 10-mal tüchtig mit Luft durch, so ist nicht die geringste Farbaufhellung zu beobachten, obwohl die Dissoziation viel größer ist als beim Hexaphenyl-äthan. Auch bei der Darstellung der Verbindung ist es nicht nötig, Luft auszuschließen. Leitet man aber in eine nicht zu verdünnte Benzollösung vergleichend Sauerstoff und Stickstoff ein, so wird die erstere Probe schon nach etwa 10 Minuten merklich heller, aus konzentrierten Benzollösungen scheidet sich ein hell ockergelbes Peroxyd ab, das durch Addition eines Moleküls Sauerstoff in normaler Weise entstanden ist. Diese Verbindung ist in Lösung ziemlich unbeständig und bildet in der Kälte sehr langsam geringe Mengen Radikal zurück, mehr beim Erwärmen in Benzol oder besonders Amylalkohol. Schüttelt man eine verdünnte Benzollösung des Radikals mit Sauer-

¹⁾ Gomberg, A. 370, 158 [1909]; Schlenk, A. 394, 186 [1912].

²⁾ Liebermann, B. 37, 3340 [1904]; Schlenk, A. 394, 191 [1912].

stoff, bis ungefähr das berechnete Volumen verbraucht ist und titriert dann mit einigen Tropfen Hydrochinon auf Hellgelb, so färbt sich die Lösung bei Lichtausschluß schon nach einigen Minuten wieder bräunlich. Titriert man nun wieder auf Hellgelb usw., so läßt sich das Spiel mehrmals wiederholen. Diese Rückbildung von Radikal ist von der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs unabhängig, denn sie wird durch Evakuieren nicht beschleunigt. Hier handelt es sich also nicht um eine Dissoziation in 2 Moleküle Ketomethyl und O_2 , der Sauerstoff scheint sich vielmehr unter Freiwerden von Radikal ganz auf die eine Molekülhälfte zu werfen und den Sechsring, der die Ketogruppe enthält, aufzusprengen. Wir erhielten nämlich durch Einwirkung von Sauerstoff bei 40° in Benzollösung einen farblosen, prächtig krystallisierenden, hochschmelzenden Körper, der kein Ausgangsmaterial mehr regeneriert, beim Erwärmen mit Natronlauge eine Säure liefert und in konzentrierter Schwefelsäure nur eine schwach grünliche Fluoreszenz zeigt wie das β -Pheno-naphtho-xanthon¹⁾, von dem er sich möglicherweise ableitet. Auch die Analysen des Peroxyds deuten auf den Gehalt an einer sauerstoffreicheren Beimengung hin. Die Rückbildung von Radikal aus dem gelösten Peroxyd ist auch die Ursache, warum die Aufnahme von Sauerstoff beim berechneten Volumen nicht gänzlich aufhört und warum man beim vergleichenden Einleiten von Sauerstoff und Stickstoff in die total dissoziierte Lösung keine raschere Aufhellung der Sauerstoffprobe bemerkt, während sie doch gerade hier sehr deutlich sein sollte. Hier kompensieren sich die meßbare Sauerstoffabsorption und die Rückbildung von Radikal in der Weise, daß zufällig die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung in Stickstoffatmosphäre resultiert.

Beim Einbringen in ein auf 120° vorgewärmtes Bad schmilzt das Peroxyd unter Abgabe von Sauerstoffgas; allerdings verläuft die Zersetzung keineswegs glatt, es entsteht nur $\frac{1}{7}$ der für ein Molekül O_2 berechneten Menge. Beim Einbringen von Triphenylmethyl-peroxyd in ein Bad von 250° konnten wir gar keine Abspaltung von Sauerstoff beobachten, was nach den Versuchen von Wieland auch kaum zu erwarten war²⁾. Die dort eintretenden Umsetzungen erklärt Wieland durch eine Dissoziation des Peroxyds an der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung und die Zersetzung eines intermediär auftretenden hypothetischen Radikals mit einwertigem Sauerstoff.

In unserem Fall ist gerade die leichte Lösbarkeit der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung bemerkenswert.

¹⁾ St. v. Kostanecki, B. 25, 1643 [1892].

²⁾ B. 44, 2550 [1911].

Unser Radikal erweist sich also durch die Bildung eines Peroxyds als α -Ketomethyl. Die bei dreiwertigem Kohlenstoff ganz ungewöhnliche Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff ist wohl eine Folge seiner unmittelbaren Verbindung mit der elektronegativen Ketogruppe, denn Phenyl-anthronyl (XI) verhält sich durchaus normal, ebenso Benzil-kalium¹⁾, wo offenbar die positive OK-Gruppe den Einfluß der benachbarten Ketogruppe wieder ausgleicht.

Verhalten gegen Halogene.

Mit Jod tritt unser Radikal in Benzol-Lösung nicht lebhaft in Reaktion, denn auch bei einem großen Überschuß dieses Halogens bleibt das Bandenspektrum des Radikals erhalten²⁾. Triphenylmethyljodid, das nach Gomberg sauerstoff-empfindlich ist, scheint ja auch bereits spurenweise in Triphenylmethyl und Jod zu dissoziieren. Brom und Chlor, ebenso Permanganat reagieren mit unserem Radikal nicht momentan, aber doch im Lauf mehrerer Sekunden unter Entfärbung und Bildung äußerst labiler Halogenverbindungen. In Lösung sich selbst überlassen, zersetzen sie sich sehr rasch unter Bildung von Binaphthylen-dioxyd. Sie lassen sich aber ähnlich wie Xanthylhalogenide durch Zusatz von Metallsalzen (Quecksilberchlorid, Zinntetrachlorid) als violette, wohl chinoide Oxoniumhalogenid-Doppelsalze abscheiden. Die Halogenverbindungen reagieren sehr rasch mit Wasser, mit Aminen und Phenolen, mit Oxy-binaphthylenoxyd regenerieren sie augenblicklich Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd, wenn man den austretenden Halogenwasserstoff durch basische Mittel (Pyridin oder Kalk) bindet. Die Benzollösung der Bromverbindung liefert mit Zinkstaub oder Kupferpulver, sowie beim Durchschütteln mit einer wäßrigen Lösung von Thiosulfat, Jodkalium oder sogar Soda (nicht Natriumacetat) einen Teil des Radikals zurück; das Halogen zeigt also eine für Kohlenstoffhalogenide ungewöhnliche Reaktionsfähigkeit.

Spaltung durch Säuren.

Es wurde bereits beim Chinhydron des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds erwähnt, daß sich der Gehalt an Dehydrokörpern durch Titration mit Äther-Chlorwasserstoff ermitteln läßt. Dabei entsteht das Chlor-methan neben Oxyoxyd, wegen der Unbeständigkeit des ersteren sind aber die Titrationswerte sehr schwankend. Versetzt man nach

¹⁾ W. Schlenk und A. Thal, B. 46, 2850 [1913].

²⁾ In Äther-Lösung tritt dagegen Reaktion ein, wie ja Äther auch auf Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd weniger dissoziierend wirkt.

der Titration mit einigen Tropfen Pyridin, so bilden sich etwa 40% des Radikals zurück. Wie Schlenk¹⁾ beim Diphenyl-monobiphenylmethyl festgestellt hat, reagiert die Verbindung im Laufe einiger Stunden mit Chlorwasserstoff unter Bildung des zugehörigen Chlor-methans und Methans, die Reaktion ist durch Lichtwirkung umkehrbar, wobei ein Gleichgewicht erreicht wird, das sehr zugunsten des Radikals liegt. Die Geschwindigkeit der Spaltung sowie die Rückbildung des Radikals in unserem Fall weicht also von den Erfahrungen bei den Hexaaryl-äthanen sehr bedeutend ab.

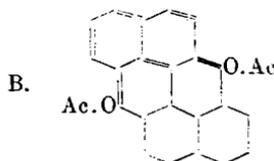
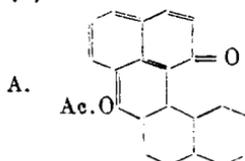
Auch durch Sauerstoffsäuren wird Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd gespalten. In Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht eine gelbe Lösung, die mit Pyridin kein Radikal regeneriert; in trocknen Solvenzien erzeugen Schwefelsäure, Überchlorsäure, Ameisensäure, Trichlor-essigsäure (nicht Essigsäure) eine violette Färbung, die von der Bildung chinoider Oxoniumsalze herrührt²⁾. Die Lösung in Ameisensäure zeigt ein breites Absorptionsband bei λ 560—590 $\mu\mu$ und wird auf Zusatz von Reduktionsmitteln gelb unter Bildung von Oxy-binaphthylen-oxyd.

Selbsterzersetzung des Radikals.

Geringe Mengen von Säure, besonders Pikrinsäure, beschleunigen ebenso wie Belichtung die an sich in der Kälte nicht sehr rasche Selbsterzersetzung des Radikals außerordentlich. Lösungen des Radikals in Benzol und Nitrobenzol, die im geschlossenen Molekulargewichtsapparat 14 Stunden unter Lichtausschluß gestanden waren, zeigten

¹⁾ Schlenk und Herzenstein, B. 43, 3544 [1910].

²⁾ Hier ist die Analogie mit den Xanthylsalzen (Gomberg, A. 376, 183 [1910]) weitgehend. Dort sind die einfachen Halogenide farblos, werden aber durch überschüssige Säure oder Metallsalze in chinoide farbige Salze verwandelt. Bei den Sauerstoffsäuren sind nur die letzteren existenzfähig. Hier sind die Halogenide gelb, werden zwar nicht durch Säure, aber doch durch Metallsalze in die violette Form verwandelt, die bei den Sauerstoffsalzen sofort entsteht. Die violetten Salze sind mutmaßlich folgendermaßen zu formulieren (A):

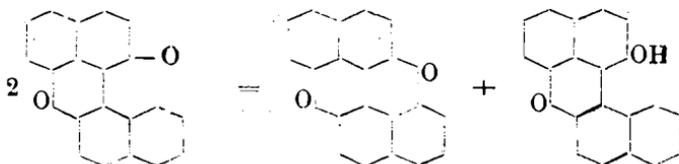


Ihnen entsprechen beim Binaphthylen-dioxyd blaue zweibasische Salze (B), die z. B. durch Addition von Brom oder durch oxydierende Mittel in Gegenwart von Sauerstoffsäuren entstehen.

noch dieselbe Einstellung wie vorher. Kocht man die Benzollösung des Radikals einige Stunden unter Lichtausschluß, so liefert es in glatter Reaktion gleiche Teile Oxy-binaphthylen-oxyd und Binaphthylen-dioxyd. Derselbe Zerfall tritt bei Belichtung mit ganz enormer Geschwindigkeit ein, wie folgender Versuch beweist:

0.2 g Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd wurden in einem Erlenmeyer-Kolben von 1 l in 400 ccm Benzol gelöst, der Kolben mit Kohlensäure gefüllt, zugestopft und im Freien unter Umschütteln der Februarsonne ausgesetzt. Die tief violette Lösung war nach 1½ Minuten durch vollständige Zersetzung rein gelb geworden und lieferte bei der Aufarbeitung genau gleiche Gewichtsmengen Oxy-binaphthylen-oxyd (0.09 g) und Binaphthylen-oxyd (0.092 g).

Der Zerfall des Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyds gehorcht dem von Wieland allgemein für die Selbstersetzung von Radikalen aufgestellten Schema¹⁾: $2RH = R + RH_2$, und wird durch folgende Formelbilder veranschaulicht:



In der starken Empfindlichkeit gegen Säure und Licht erinnert das Radikal sehr an den Dianisylstickstoff von Wieland und Lecher²⁾. Triphenylmethyl ist ja ebenfalls — wenn auch nicht in solchem Maße — lichtempfindlich, aber manche stärker dissoziierende Hexaaryl-äthane sind recht lichtbeständig³⁾.

Verhalten gegen Hydrochinon und andre Reduktionsmittel.

Wir haben die Entfärbung der violetten Radikallösungen durch Hydrochinon rein empirisch mit Erfolg benützt, um den Reinheitsgrad unserer Präparate festzustellen. Wir wissen bisher nur, daß Hydrochinon den Dehydrokörper hauptsächlich in Oxy-binaphthylen-oxyd und ein noch nicht näher untersuchtes Hydrochinonderivat spaltet. Indes steht die für unsere Konstitutionsfrage bedeutsame Tatsache fest, daß Hydrochinon je nach den Bedingungen auf zweierlei Weise wirken kann.

1. Es entfärbt ohne Chinonbildung, ebenso wie dies, weniger prompt allerdings, auch andre Phenole oder Basen tun, z. B. Hydrochinon-monomethyläther, β -Naphthol oder Dimethyl-anilin. Da-

¹⁾ B. 44, 2550 [1911].

²⁾ B. 45, 2600 [1912].

³⁾ Schlenk und Herzenstein, B. 43, 3544 [1910]. -

bei wirkt das Hydroxyl nicht als saure Gruppe, denn der viel stärker saure Eisessig löst zunächst unzersetzt. Es handelt sich vielmehr um eine Kupplungsreaktion des Radikals.

2. Es entsteht außerdem Chinon.

Übergießt man das feste Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd (oder sein Chinhydron) mit einer Lösung von Hydrochinon in einem beliebigen Solvens, so entsteht immer Chinon, so geht z. B. beim Kochen der Substanz mit wäßriger Hydrochinonlösung mit den Wasserdämpfen Chinon über; im indifferenten Mittel läßt sich die schon in der Kälte eintretende Chinonbildung durch eine sehr empfindliche violettrote Farbenreaktion mit Dimethyl-anilin nachweisen¹⁾. Ganz anders liegt die Sache, wenn man Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd vorher in einem indifferenten Solvens löst und dann die Hydrochinonlösung zufügt. Unter diesen Bedingungen wird bei Zimmertemperatur in den meisten Lösungsmitteln keine nachweisbare Menge Chinon gebildet, eine Ausnahme macht (säurefreies) Chloroform oder Eisessig. Die heiße Benzollösung des Radikals liefert etwas Chinon, auch die kalte Lösung in feuchtem Benzol. In kaltem trocknen Benzol, auch in konzentrierten Lösungen, die hauptsächlich undissoziierte Substanz enthalten, läßt sich keine Chinonbildung nachweisen. Dampft man aber die scharf getrocknete Benzollösung im Vakuum ein, so gibt der Rückstand beim Übergießen mit Benzol-Hydrochinon wieder Chinon. Das Peroxyd des Ketomethyls spielt hierbei keine Rolle, es vermag in der Kälte Hydrochinon nicht zu Chinon zu oxydieren.

Als beste Erklärungsmöglichkeit für dieses Verhalten erscheint uns vorläufig die folgende Annahme: Das gelbe feste Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd enthält eine reaktionsfähige Sauerstoffbindung, wie sie in der Peroxyd- (VI) oder Chinoläther-Formel (VIII) vorhanden ist. Diese kann im Moment des Auflörens durch Dissoziation das Radikal Aroxyl mit einwertigem Sauerstoff geben, das starke Oxydationswirkungen äußert, sich aber in den meisten Fällen sofort in das Ketomethyl umlagert. Will man aus diesen Lösungen das Äthan abscheiden, so erhält man wieder das in fester Form stabile Ausgangsmaterial.

Die Auffassung des festen Dehydrokörpers als Äthan ist auch mit seinem Verhalten gegen Hydrosulfit in 5-prozentiger Natronlauge

¹⁾ Von der zu prüfenden indifferenten Lösung gießt man eine kleine Probe, z. B. 0.2 ccm in 5 ccm möglichst farbloses Dimethyl-anilin. Enthält die so entstehende Lösung 0.1 mg Chinon, so ist die Färbung noch deutlich zu beobachten. In unserem Fall ist die Färbung mehr braunrot, weil nebenher das gelbe Oxy-binaphthylen-oxyd entsteht.

schwer vereinbar. Unter diesen Bedingungen geht die Verbindung schon in der Kälte bald größtenteils als Oxy-binaphthylen-oxyd in Lösung, beim kurzen Erwärmen vollständig, während die Lauge allein ohne Wirkung ist.

Die gewöhnlichen Reduktionsmittel, auch Jodkalium mit einer Spur Essigsäure, nicht aber Wasserstoffsäureperoxyd in Äther, reduzieren die Lösung des Radikals zu Oxy-binaphthylen-oxyd, dessen Kaliumsalz auch beim Kochen der violetten Benzollösung mit Kalium entsteht.

Reaktionsfähige Kohlenwasserstoffe, wie Triphenylmethyl, addieren sich sofort an das Radikal, ebenso Cyclopentadien oder Pinen. Die nähere Untersuchung der Reaktionsprodukte steht noch aus.

Stickoxyd reagiert in Chloroform nicht merklich mit dem Radikal, in Benzol oder Äther dagegen augenblicklich unter Bildung einer gelben, unbeständigen Lösung, die beim Eindampfen im Kohlensäurestrom spurenweise Radikal zurückliefert. Bei 50° ist auch in Benzol die Vereinigung mit Stickoxyd unvollständig. Eine vorübergehende Grünfärbung durch tertiäre Nitrosoverbindung wie beim Triphenylmethyl¹⁾ war nirgends zu bemerken.

Kürzlich haben L. Kalb und J. Bayer im hiesigen Laboratorium beobachtet, daß das farblose Diphenyl-thioindigweiß beim Erhitzen in höhersiedenden Mitteln grüne Lösungen liefert, in denen sie nach den Reaktionen ein dem unserigen verwandtes Radikal, ebenfalls ein α -Ketomethyl, annehmen²⁾. Auch dort ist einerseits auffällige Reaktionsträgheit gegenüber Sauerstoff, andererseits die oxydierende Wirkung gegenüber Hydrochinon festgestellt worden.

Schlußbetrachtung.

Durch die Chinhydron-Bildung und stark oxydierende Wirkung erinnert das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd lebhaft an die Chinone. Darum ist es merkwürdig, daß es andererseits Sauerstoff addiert, wenn auch so träge, daß man die sonst typische Eigenschaft des dreiwertigen Kohlenstoffs kaum wiedererkennt. Das hier direkt mit der Ketogruppe verbundene dreiwertige Kohlenstoffatom ist das elektronegative Gegenstück zu den elektropositiven, an der Luft verglimmenden Metallketylen³⁾ und zeigt, wie stark der Charakter der freien Kohlenstoff-Valenz durch die benachbarten Atomgruppen beeinflusst wird.

¹⁾ Schlenk und Mair, B. 44, 1169 [1911].

²⁾ Vergl. Fußnote S. 2 zu S. 1472.

³⁾ W. Schlenk und A. Thal, a. a. O.

Die Vorstellung, daß im Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd ein Äthan vorliegt, das in α -Ketomethyle dissoziiert, genügt nach unserer Ansicht nicht zur Erklärung aller beobachteten Tatsachen. Man muß wenigstens annehmen, daß das Ketomethyl auch in der tautomeren Aroxylform reagieren kann.

Ein Radikal, das amphotere Natur zeigt, sollte sich eigentlich mit Vorliebe unsymmetrisch gegen sich selbst absättigen. Deshalb halten wir für den festen dimolekularen Körper die Chinoläther-Formel (VIII) als Kombination von Ketomethyl und Aroxyl für mindestens gleichberechtigt mit der Peroxyd-Formel. Das Ketomethyl reagiert nämlich auch sehr prompt mit andren Peroxyden, z. B. Benzoylsuperoxyd¹⁾.

Die hier berührten Stabilitätsverhältnisse und Umwandlungen der α -Ketomethyle und Aroxyle haben für die Frage nach dem Mechanismus der Phenol-Oxydation eine prinzipielle Bedeutung, sie beeinflussen in jedem Spezialfall den Reaktionsverlauf in entscheidender Weise. Je nach den Verhältnissen haben wir bei der Oxydation der Phenole, Peroxyde, Äther oder Biphenylderivate zu erwarten.

Experimenteller Teil.

Oxy-binaphthylen-oxyd.

4 g aus Benzol umkrystallisiertes Binaphthol wurden in 100 ccm heißem Benzol gelöst und unter Zugabe von geglühtem Natriumsulfat und 4 g Silberoxyd 15 Minuten lang unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe der Flüssigkeit durch Violetrot in tiefes Braunrot übergeht. Nach dem Filtrieren wird das Benzol am Wasserbad abdestilliert. Den schwarzbraunen, krystallinischen Rückstand verreibt man mit wenig Benzol, saugt ab und trocknet im Vakuum über Natronkalk. Im Mittel aus sechs Versuchen ergab sich eine Ausbeute von 75% der berechneten Menge an dem braunen Chinhydron.

Zur Überführung in das Oxy-oxyd löst man die Substanz in der nötigen Menge 50° warmen Eisessigs und gibt unter Einleiten von säurefreiem Kohlendioxyd Zinkstaub zu, bis die Lösung vollständig entfärbt ist. Man kühlt (unter CO₂) ab und filtriert in viel Wasser ein, das ebenfalls unter Kohlensäure steht. Das gelbe Reduktionsprodukt setzt sich nach einigem Umschütteln krystallinisch ab, wird dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zuerst auf Ton, dann im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Ausbeute 95% der Theorie berechnet auf Chinhydron.

Das so dargestellte Oxy-oxyd enthält meist geringe Mengen (bis zu 4%) Binaphthylen-dioxyd, dessen Bildung auf einer beginnenden Zersetzung des Chinhydrons bei der Auflösung in Eisessig zurück-

¹⁾ Das Verhalten anderer Peroxyde gegen Radikale mit dreiwertigen Kohleustoff wird untersucht.

zuführen ist. Zur Reindarstellung des Oxy-binaphthylen-oxyds wurde das Rohprodukt aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert (CO₂-Atmosphäre) und so in prächtigen, citronengelben, vierseitigen, beiderseits abgeschragten Prismen vom Schmp. 152° (in CO₂) erhalten.

0.1596 g Sbst.: 0.4950 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 0.4210 g CO₂, 0.0539 g H₂O.

C₂₀H₁₂O₂. Ber. C 84.48, H 4.25.
Gef. » 84.59, 84.55, » 4.44, 4.44.

Petroläther löst in der Hitze ziemlich schwer, Alkohol, Eisessig schon in der Kälte ziemlich leicht, Benzol sehr leicht. Alle Lösungen zeigen grünblaue Fluorescenz, am schönsten die in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst fuchsinrot, bei längerem Stehen wird die Lösung violett. Kalte Natronlauge löst sehr schwer, beim längeren Verreiben mit 20-prozentiger Natronlauge verwandelt sich die Substanz in ein gelbbraunes Natriumsalz, das in verdünnter Natronlauge schwer löslich ist und sich beim Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung in langen Nadeln abscheidet. Nach erfolgter Extraktion mit Benzol wurde die Substanz analysiert.

0.0482 g Sbst.: 0.0111 g Na₂SO₄.

C₂₀H₁₁O₂Na. Ber. Na 7.54. Gef. Na 7.47.

Es liegt also ein Mononatriumsalz vor. Die alkalische Lösung ist etwas luftempfindlich.

Benzoylderivat. Bei der Benzoylierung der alkalischen Lösung nach Schotten-Baumann wurde ein gelbes Benzoylderivat erhalten, das zuerst aus verdünntem Eisessig, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde, wobei es in manchmal zerfaserten Prismen vom Schmp. 172° krystallisiert. Da die Elementaranalyse zur Unterscheidung zwischen Mono- und Dibenzoylderivat ungeeignet ist, haben wir auch eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, die das Vorliegen von Dibenzoylkörper ausschließt.

0.1061, 0.1437 g Sbst.: 0.3235, 0.4373 g CO₂, 0.0416, 0.0545 g H₂O.

C₂₇H₁₆O₃. Ber. C 83.48, H 4.12.
Gef. » 83.15, 82.99, » 4.39, 4.24.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (k = 50).

0.1750 bzw. 0.2154 g Sbst.: 23.40 g bzw. 26.61 g Benzol. — Depression: 0.104° bzw. 0.110°.

Mol.-Gew. Ber. 388. Gef. 360 bzw. 368.

Methyläther. 1 g Oxy-oxyd wurde in die Lösung von 0.15 g Natrium in 50 g Methylalkohol gebracht und innerhalb 2 Stunden am Wasserbad 9 g Jodmethyl zugetropft, bis die Flüssigkeit schließlich neutral reagierte. Hierauf wurde mit Natronlauge und Wasser versetzt und die erhaltene Fällung mit verdünnter Natronlauge ausgekocht.

Es war die Hauptmenge des Oxy-oxydes unverändert geblieben, der geringe alkali-unlösliche Anteil wurde aus verdünntem Alkohol in

citronengelben, länglichen Tafeln vom Schmp. 144° erhalten und lieferte bei der Mikroanalyse Werte, die auf die Formel des Monomethyläthers stimmen.

6.227, 6.694 mg Sbst.: 19.465, 20.733 mg CO₂, 2.700, 3.025 mg H₂O.

C₂₁H₁₄O₂. Ber. C 84.54. H 4.73.

Gef. » 85.25, 84.47, » 4.85, 5.05.

Die Behandlung der alkalischen Lösung des Oxy-oxydes mit Dimethylsulfat lieferte überhaupt keinen Methyläther.

Methyläther wie Benzoylderivat sind im indifferenten Mittel gegen Permanganat längere Zeit beständig, ebenso Binaphthylen-dioxyd.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

0.5 g Oxy-oxyd wurden mit 1.2 g Phosphorpentachlorid im Ölbad 1/2 Stde. auf 170°, dann noch 1/4 Stunde auf 200° erhitzt, vorsichtig mit Wasser versetzt, alkalisch gemacht und abgesaugt. Der entstandene gelbe Körper ist in Natronlauge unlöslich, ziemlich schwer löslich in Benzol oder Alkohol; in konzentrierter Schwefelsäure löst er sich zuerst schwach rotviolett, später wird die Farbe rein blau. Die Substanz erinnert durch die äußerst intensiv grüne Fluorescenz an das Binaphthylen-dioxyd. Nach ihren Eigenschaften und den Analysenresultaten einer aus Xylol umkrystallisierten Probe zu urteilen, liegt wohl ein Gemisch von Tetra- und Pentachlor-binaphthylen-dioxyd vor. Der Schmelzpunkt war im Schwefelsäurebad nicht zu erhalten.

Chinhydron (C₄₀H₂₂O₄ + 3 C₂₀H₁₂O₂).

Das bei der Oxydation von β-Binaphthol (s. oben) erhaltene schwarzbraune Rohprodukt wird in prächtig ausgebildeten, schwarzbraunen, metallglänzenden Prismen vom Schmp. 161° erhalten, wenn man nicht, wie oben angegeben, das Benzol vollständig abdestilliert, sondern nur auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eindampft.

0.2090 g Sbst.: 0.6462 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1733 g Sbst.: 0.5360 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 0.1540 g Sbst.: 0.4764 g CO₂, 0.0579 g H₂O.

C₄₀H₂₂O₄ + 3 C₂₀H₁₂O₂. Ber. C 84.60, H 4.12.

Gef. » 84.32, 84.35, 84.37, » 4.24, 4.23, 4.20.

Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol (k = 70).

0.1376 g Sbst.: 30.85 g Nitrobenzol; Depression: 0.087°. — 0.1478 g Sbst.: 21.10 g Nitrobenzol; Depression: 0.147°.

Mol.-Gew. Ber. für Zerfall in 4 Moleküle: 354.5. Gef. 359, 333.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin (k = 68.5)

zeigte eine allmähliche Zersetzung des im Chinhydron enthaltenen Dehydrokörpers in Oxy-oxyd und Dioxyd an. 0.1359 g Sbst. gaben in 26.75 g Naphthalin folgende Depressionen: nach 5 Minuten (I) 0.107°; nach 20 Minuten (II) 0.120°; nach 45 Minuten (III) 0.126°, wobei die Konstanz erreicht war.

Mol.-Gew. Ber. für 4 Mol. (1 Dehydrokörper + 3 Oxy-oxyd): 354.5.

• » » 5 » (zersetzte Lösung): 283.6.

Mol.-Gew. Gef. I. 325, II. 290, III. 276.

Das Chinhydron ist leicht löslich in Nitrobenzol, Chloroform, Pyridin, etwas schwerer in Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotviolett. Die Benzollösung wird beim Erhitzen intensiv granatrot, beim Abkühlen in Eis hellbraun. Bei der Reduktion entsteht aus dem Chinhydron mit den verschiedensten Mitteln das oben beschriebene Oxy-binaphthylen-oxyd. Beim Verreiben mit alkoholischem Kali tritt sofortige Zersetzung ein; neben dem Oxyoxyd bildet sich auch etwas Binaphthylendioxyd. Hydrosulfit und Natronlauge erzeugen Oxyoxyd.

Titrationen.

1. Mit $\frac{1}{10}$ -n. Hydrochinon in Äther.

Hydrochinonlösung entfärbt die Benzollösung des Chinhydrons äußerst prompt, so daß die Titration möglich ist. Verschiedene Substanzproben gaben immer gut übereinstimmende Werte:

0.0848 g, 0.1338 g, 0.1056 g, 0.0913 g Subst. verbrauchten

0.0070 », 0.0103 », 0.0086 », 0.0074 » Hydrochinon.

Ber. 0.0066 », 0.0104 », 0.0082 », 0.0071 » »

für obenstehende Formel, wenn man annimmt, daß ein Molekül Chinhydron 1 Mol. Hydrochinon verbraucht. Die Titrationen wurden in stark verdünnter Lösung in Erlenmeyer-Kolben von $1\frac{1}{2}$ l ausgeführt, die seitlich durch schwarzes Papier gegen Licht geschützt waren und etwa 2 cm über dem weißen Untergrund gehalten wurden. Man titriert auf rein Grüngelb unter steter Verwendung einer übertitrierten Vergleichslösung. Unreine Präparate lassen sich nur bis Bräunlichgelb titrieren.

2. Mit Äther-Salzsäure (1 ccm = 0.0036 g HCl).

Auch Äther-Salzsäure entfärbt die Chinhydronlösung; die hier erhaltenen Titrationswerte waren aber viel schwankender; als Maximalwert (s. unten) wurde der Verbrauch von 1 HCl auf 1 Chinhydron festgestellt. Bei den ersten zwei Versuchen wurde das Chinhydron in Benzol, beim dritten in Nitrobenzol gelöst.

0.3432 g, 0.1946 g, 0.1886 g Subst. verbrauchten

0.0084 », 0.0051 », 0.0047 » HCl.

Ber. (für 1 : 1) 0.0088 », 0.0050 », 0.0048 » » .

Versetzt man die titrierte Lösung sofort mit Pyridin, so kehrt die rotbraune Farbe wieder, aber bei nochmaliger Titration mit Hydrochinon zeigt sich, daß nur 30—40 % des Dehydrokörpers regeneriert werden. Die mit Äther-Salzsäure entfärbte Chinhydronlösung gibt beim Abdunsten im Vakuum einen bräunlichen, chlorfreien Rückstand. (Gemisch aus Oxy-oxyd, Chinhydron und Dioxyd.)

Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd.

Darstellung. 3 g Oxy-binaphthylen-oxyd werden mit 25 ccm 20-proz. Natronlauge in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert und auf 0° abgekühlt. Hierzu läßt man unter Umschwenken im Scheidetrichter die berechnete Menge (3.5 g) Ferricyankalium — in 40 ccm Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt — zulaufen. Darauf nimmt man die violette Fällung mit 500 ccm Äther auf, trocknet die Ätherlösung eine Stunde mit viel Chlorcalcium und engt auf dem Wasserbade bis zur eben beginnenden Krystallisation ein. Beim Abkühlen in Kältemischung erhält man etwa 0.3 g braungelber Prismen vom Schmp. 149°. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge läßt sich noch eine zweite Krystallisation (0.5 g) erhalten, die jedoch nach dem Resultat der Titration weniger rein ist. Will man von vornherein nicht auf Analysensubstanz hinarbeiten, so lassen sich durch Konzentrieren der Ätherlösung auf 40 ccm 0.9 g (d. i. 30 % der Theorie) an Dehydrokörper (Schmp. 151°) gewinnen, der jedoch in diesem Falle nach der Titration nur 90-proz. ist. Ein Teil des oben erwähnten, violetten Niederschlags geht nicht in den Äther, sondern wird direkt in den gelben Dehydrokörper verwandelt (ca. 1 g eines 70—80-prozentigen Präparats)¹⁾.

Bei der Darstellung des Dehydrokörpers wie beim Experimentieren mit seinen Lösungen ist stets auf sorgfältigen Ausschluß des Lichtes zu achten.

Analysen.

Sowohl das Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd sowie das Binaphthylen-dioxyd sind schwer verbrennlich, so daß man leicht um 1—2 % zu niedrige Kohlenstoffwerte erhält. Brauchbare Resultate erhielten wir erst, als wir die Substanz im Platinschiffchen mit nachgeschaltetem Platinkontaktstern im Sauerstoffstrom verbrannten. Vor der Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum (1 mm) getrocknet.

0.1060 g Sbst.: 0.3278 g CO₂, 0.0424 g H₂O. — 0.1101 g Sbst.:
0.3406 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0422 g H₂O

C₄₀H₂₂O₄. Ber. C 84.78, H 3.92.

Gef. » 84.34, 84.37, 84.33, » 4.47, 4.24, 4.34.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Lösungsmittel Benzol (k = 50).

1. Direkte Methode. 0.0662 g Dehydrokörper gaben in 19.2 g Benzol eine Depression von 0.042°.

¹⁾ Löst man vor Zugabe des Ferricyankaliums in der alkalischen Flüssigkeit einige ccm Äther oder Pyridin, so erhält man überhaupt keine violette, sondern sofort eine gelbe Fällung.

2. Dehydro-indigo-Methode. 0.1129 g Oxy-binaphthylen-oxyd — 15.8 g Benzol — Depression vor Zugabe von 0.0517 g Dehydro-indigo 0.122° (entsprechend einem Molekular-Gewicht von 293.5 statt 284). Nachher Depression 0.073°. (Beobachter E. Cherbuliez.)

$C_{10}H_{22}O_4$. Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 1. 410, 2. 488.

Lösungsmittel Nitrobenzol ($k = 70$).

1. Direkte Methode. 0.1016 g bzw. 0.1016 g Dehydrokörper — 25.8 g bzw. 39.23 g Nitrobenzol. — Depression 0.059° bzw. 0.048°. (Beobachter Frankfurter.)

2. Dehydro-indigo-Methode. 0.1127 g Oxy-binaphthylen-oxyd — 23.8 g Nitrobenzol. — Depression 0.115° vor Zugabe von 0.0516 g Dehydro-indigo (entsprechend einem Molekular-Gewicht von 282 statt 284). Nachher Depression 0.074°. (Beobachter Cherbuliez.)

$C_{40}H_{22}O_4$. Mol.-Gew. Ber. 566. Gef. 1. 467 bzw. 378, 2. 466.

Bei den Darstellungen von Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd im Molekulargewichts-Apparat wurden äquimolekulare Mengen von Oxy-binaphthylen-oxyd und Dehydro-indigo in Pastillenform abgewogen. Sowohl die Benzollösung wie die Nitrobenzollösung änderten bei mehrstündigem Stehen ihre Einstellung nicht. Beim einstündigen Erwärmen der Nitrobenzollösung am Wasserbade trat Zersetzung ein, die nun gemessene Vergrößerung der Depression von 0.074° auf 0.122° zeigt die Bildung gleicher Teile Oxyoxyd und Dioxyd an (gef. 271 statt 283).

Alle Messungen fanden unter möglichstem Ausschluß von Licht statt.

Titrationen mit Hydrochinon.

Die nach der Elementaranalyse reinste Substanz, von der die Analyse Nr. 2 stammt, lieferte auch die besten Titrationswerte:

0.0798 g Sbst. brauchten 13.69 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Hydrochinon-Ätherlösung = 0.0151 g Hydrochinon, entsprechend 97.4% der Theorie. Eine zweite Titration lieferte denselben Wert.

Substanzproben, die bei der Elementaranalyse um 0.8% zu wenig Kohlenstoff geliefert hatten, gaben bei der Titration ebenfalls niedrigere Werte; 0.0860 g Sbst. verbrauchten 14.09 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Hydrochinon = 0.0155 g Hydrochinon, entsprechend 92.3% der Theorie; besondere Versuche zeigten, daß in verdünnter (I.) oder konzentrierter (II.) Benzollösung, sowie in feuchtem Benzol (III.) das Resultat der Titration das gleiche bleibt.

0.1188 g (I.), 0.0852 g (II.), 0.0876 g (III.) Sbst. verbrauchten 19.22 ccm », 13.63 ccm », 14.02 ccm » $\frac{1}{100}$ -n. Hydrochinon entsprechend 0.0211 g », 0.0150 g », 0.0154 g » Hydrochinon oder 90.6% », 90% », 90% » der Theorie.

Beschreibung.

Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd löst sich in heißem Ligroin sehr schwer mit rötlichgelber Farbe; Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Aceton lösen schon in der Kälte leicht mit roter Farbe, heiß unter

starker Farbvertiefung blaurot. Chloroform löst schon in der Kälte spielend mit rotvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure, Ameisensäure, Überchlorsäure oder Trichlor-essigsäure lösen das Peroxyd für sich oder im trocknen, indifferenten Mittel blauviolett unter Zersetzung, in feuchtem Benzol oder Äther tritt nur Entfärbung zu Hellgelb ein. Äther-Salzsäure, sowie trockne Bromlösung in Benzol oder Chlor in Schwefelkohlenstoff entfärben ebenfalls; auf Zusatz von Quecksilberchlorid oder Zinntetrachlorid zu diesen Lösungen fallen braunviolette Niederschläge aus.

Selbstzersetzung in kochendem Benzol.

1 g Dehydrokörper wurde in 400 ccm Benzol gelöst und am Rückflußkühler unter Lichtausschluß 4 Stunden gekocht. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Aceton aufgenommen und mit Wasser gefällt. Nach dem Wegkochen des Acetons wurde durch Erwärmen mit Hydrosulfit und Natronlauge der Oxykörper gelöst und aus dem Filtrat vom Dioxyd mit Kohlensäure gefällt. Sowohl vom Oxykörper wie vom Dioxyd wurden 0.49 g isoliert.

Verhalten gegen Sauerstoff.

0.2 g Dehydro-oxy-binaphthylen-oxyd wurden in 120 ccm Benzol gelöst und zwei Stunden in Sauerstoff-Atmosphäre an der Maschine geschüttelt. Es trat gleich zu Anfang die Abscheidung eines hell ockergelben, mikrokristallinen Niederschlags ein, der sich beim Abdampfen des Benzols im Vakuum noch vermehrte. Nachdem die Lösung auf den vierten Teil ihres Volumens konzentriert war, wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Der Körper schmilzt beim Eintauchen in ein 116° warmes Bad unter Sauerstoffentwicklung, ist in den üblichen Solvenzien schwer löslich und lieferte bei der Analyse Zahlen, die auf den Gehalt an einem sauerstoff-reicheren Umwandlungsprodukt hindeuten:

0.1498, 0.1942 g Sbst.: 0.4331, 0.5606 g CO₂, 0.0524, 0.0680 g H₂O.

C₄₀H₃₂O₆. Ber. C 80.25, H 3.70.
Gef. » 78.85, 78.73, » 3.91, 3.92.

Diese Analysen waren noch ohne Platinkontakt ausgeführt worden.

Schmelzversuch. 0.5044 g Sbst. wurden in einem weiten Reagensglas unter Durchleiten von Kohlensäure in ein Bad von 120—130° gebracht und das entwickelte Gas (3.6 ccm) in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Bei der Absorption in ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung zeigte sich, daß 3.1 ccm davon Sauerstoff waren (18°, 722 mm). Es sind also 0.776 % Sauerstoff abgegeben worden, während sich für O₂ 5.3 % berechnen.

Binaphthylen-dioxyd¹⁾.

Bei der Oxydation des β -Binaphthols, Oxy-binaphthylen-oxyds und des Dehydrokörpers mit Silberoxyd im indifferenten Mittel entsteht

¹⁾ Vergl. Bünzly und Decker, a. a. O.

immer als Endprodukt der Oxydation Binaphthylen-dioxyd. Am bequemsten kocht man 2 g β -Binaphthol in 100 ccm Benzol $\frac{3}{4}$ Stunden mit 4 g Silberoxyd, filtriert und verdampft das Benzol am Wasserbad. Der Rückstand wird aus der Chloroformlösung durch Einengen in derben Prismen krystallisiert erhalten und nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung zeigt die Substanz den Schmp. 242°. (Bünzly und Decker 245°).

0.1056 g Sbst.: 0.3286 g CO₂, 0.0334 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₂. Ber. C 85.11, H 3.57.

Gef. » 84.87, » 3.54.

Molekulargewichtsbestimmung in Naphthalin (k = 68.5).

0.0873 g Sbst.: 22.5 g Naphthalin; Depression 0.092°.

C₂₀H₁₀O₂. Mol.-Gew. Ber. 282. Gef. 289.

Die Eigenschaften der Substanz stimmen mit den Angaben Bünzlys und Deckers überein, besonders soweit die enorme Beständigkeit gegen Reduktionsmittel in Frage kommt. Die Substanz bleibt auch bei mehrstündigem Kochen in Eisessiglösung mit Zinn und Salzsäure vollständig unverändert. Die Lösungen fluorescieren intensiv blaugrün. (Nach Bünzly und Decker blau.)

Eisessig löst auch in der Hitze schwer, dagegen Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht (Bünzly und Decker: sehr schwer). Die Schwefelkohlenstoff-Lösung kann durch Äther gefällt werden. Konzentrierte Schwefelsäure löst anfänglich rotviolett, die Farbe geht jedoch schnell in Kornblumenblau über; beim Verdünnen mit Wasser zeigt sich das auch von Bünzly und Decker beobachtete umgekehrte Farbenspiel. Die Eisessiglösung des Dioxyds wird mit Überchlorsäure und Persulfat blauviolett und zeigt dann 3 Absorptionsbanden: eine auch bei sehr großer Verdünnung sehr scharfe im Grün (520—525 $\mu\mu$), eine verwaschene im Gelb (560—585 $\mu\mu$) und eine deutlichere im Rot (650—660 $\mu\mu$). Die blauviolette Lösung enthält wohl ein doppeltchinoides Oxoniumsalz und wird von Reduktionsmitteln sofort entfärbt.

Für die vorliegende Untersuchung standen uns Mittel aus der Koenigs'schen Adolf-v.-Baeyer-Jubiläumstiftung zur Verfügung, für deren Überlassung wir der Königl. Bayr. Akademie der Wissenschaften unseren ehrerbietigen Dank sagen.