

4.89 mg Sbst.: 11.53 mg CO₂, 3.36 mg H₂O, 0.05 mg Asche. — 3.46 mg Sbst.: 0.4264 ccm N (20°, 733 mm).

C₂₀H₂₂N₄O₂. Ber. C 67.40, H 7.86, N 15.71.

Gef. unter Berücksichtigung der Asche: C 65.00, H 7.77, N 14.00.

Zur Diazotierung nach Kinnicutt und Nef verbrauchte 1 g des Diamins 15.00 ccm Nitrit-Lösung, berechnet waren 16.49 ccm.

Versuche, die Bartsche Reaktion auf diesen Körper zu übertragen, führten zu keinen definierbaren Produkten.

340. Rudolf Pummerer, Ernst Prell und Alfred Rieche: Darstellung von Binaphthylendioxyd.

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

(Eingegangen am 13. Juli 1926.)

Das Binaphthylendioxyd ist zuerst von Bünzly und Decker¹⁾ aus β -Binaphthol durch Oxydation mit Ferricyankalium neben anderen Oxydationsprodukten erhalten und beschrieben worden. Später wurde es von Pummerer und Frankfurter²⁾ durch Selbstersetzung des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds und direkt durch Oxydation von β -Binaphthol mit Silberoxyd erhalten. Ferner hat Hans Meyer die Bildung von Binaphthylendioxyd beobachtet, als er β -Naphthol-Dämpfe über erhitztes Kupferoxyd leitete³⁾.

Uns interessierte das Binaphthylendioxyd wegen verschiedener, noch aufzuklärender Reaktionen des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds. Auch ist das Binaphthylendioxyd ein starkes Chromogen und dürfte für die Herstellung von Farbstoffen noch technisches Interesse erlangen. Deshalb wurden schon vor mehreren Jahren Versuche zur Auffindung einer ergiebigen Darstellungsmethode unternommen, die die chemische Untersuchung dieses Ring-Systems ermöglichen sollte. Schon damals wurde gefunden, daß das weiße Kupfersalz des Binaphthols, erhalten durch Fällen einer Lösung von Binaphtholnatrium mit einer Kupfer-Lösung, beim längeren Erhitzen auf 280–290° in etwa 50% Ausbeute Binaphthylendioxyd bildet. Auch wurde beobachtet, daß es nicht erforderlich war, das Kupfersalz herzustellen, sondern daß schon beim bloßen Schmelzen von Binaphthol mit Kupferoxyd und auch anderen Oxyden, wie Mennige, Bleidioxyd und Arsenpentoxyd, Dioxyd entstand⁴⁾. Wesentlich bessere Ausbeuten (80% d. Th.) wurden erhalten, wenn das Binaphthol, in reichlich Nitro-benzol gelöst, mit frisch gefälltem Kupferoxyd 4 Stdn. gekocht wurde (Prell). Bei Ersatz von Nitro-benzol durch Naphthalin war das Resultat ähnlich. Auch die direkte Gewinnung von Dioxyd aus β -Naphthol durch längeres Kochen in Nitro-benzol mit Kupferoxyd gelang in 50% Ausbeute.

Neuerdings beobachteten wir, daß die Verwendung größerer Mengen Lösungsmittel nicht erforderlich ist. Vielmehr kann man schon durch Schmelzen von Binaphthol mit Kupferoxyd bei Gegenwart von wenig Nitro-benzol mit 75–80% Ausbeute zum Binaphthylendioxyd

1) Bünzly und Decker, B. 38, 3269 [1905].

2) Pummerer und Frankfurter, B. 47, 1483, 1492 [1914].

3) Hans Meyer, Z. Ang. 37, 797 (Vortrag) [1924].

4) Patent-Anmeldung vom 2. 12. 1924.

gelangen. Dies ist eine wesentliche Verbesserung, da bei Verarbeitung großer Mengen ein vollständiger Umsatz des Binaphthols und die Aufarbeitung des Lösungsmittels Schwierigkeiten machen. Hierbei scheint ein Zusammenwirken des Nitro-benzols mit dem Kupferoxyd als Sauerstoff-Überträger zu bestehen. Auch wurde die Darstellung des β -Binaphthols vereinfacht, so daß die Verwendung von Ätznatron, um das Naphthol in Lösung zu bringen, und die nachherige Verwendung von Salzsäure, um es bei der Oxydation mit Eisenchlorid auszufällen⁵⁾, überflüssig ist.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung von β -Binaphthol⁶⁾ (Rieche).

In einem eisernen Topf werden 60 g β -Naphthol in 81 siedendem Wasser gelöst. Dann läßt man unter fortwährendem Rühren eine Lösung, die 68 g krystallisiertes Eisenchlorid enthält, hinzufießen. Das gebildete Binaphthol scheidet sich aus; man kann nun, nachdem alles Eisenchlorid zugesetzt ist, erneut 60 g Naphthol in derselben Flüssigkeit auflösen, wobei das zuerst gebildete Binaphthol wieder zum Teil in Lösung geht. Setzt man nun wieder 68 g Eisenchlorid zu, so fällt alles in der Lösung befindliche Binaphthol aus. Das umschichtige Auflösen von Naphthol und Oxydieren desselben läßt sich in ein und derselben Flüssigkeit mehrmals wiederholen. Man saugt schließlich den Niederschlag ab, kocht zur Entfernung noch vorhandenen Naphthols mit reichlich Wasser aus und krystallisiert zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol je 1-mal um. Das Produkt ist dann sehr rein. Ausbeute an Rohprodukt 90%.

2. Darstellung von Binaphthylendioxyd.

a) aus dem Kupfersalz des β -Binaphthols (Prell): Man löst 28.6 g Binaphthol in 200 ccm 8-proz. Natronlauge und gießt diese Lösung in eine solche von 50 g Kupferacetat in 700 ccm Wasser. Das Kupfer-Salz, das 10% überschüssiges Kupferoxyd enthält, fällt als weißer Niederschlag aus und wird abgesaugt und getrocknet. 10 g dieses so erhaltenen Produktes werden im Metall- oder Ölbad 2 Stdn. auf 280—290° erhitzt. Nach dem Erkalten extrahiert man die zerkleinerte Schmelze in einer Soxhlet-Hülse mit Chloroform oder Chlor-benzol. Diese Lösung wird dann zur Entfernung überschüssigen Binaphthols mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt. Aus der eingeeengten Lösung erhält man 2.6 g Binaphthylendioxyd, entspr. einer Ausbeute von 52% d. Th.

b) aus Binaphthol direkt (Rieche): 28.6 g β -Binaphthol werden mit 17.7 g gefällttem Kupferoxyd gut gemischt. Das Kupferoxyd braucht nicht frisch gefällt zu sein und kann bei 100° getrocknet werden. Nachdem noch 26 g Nitro-benzol zugefügt sind, wird geschmolzen und erst im Ölbad 3 Stdn. bei 220°, dann 1 Stde. bei 300° gehalten, wobei das Nitro-benzol abdestilliert. Die erkaltete Schmelze wird fein pulverisiert und dann am besten in einer Soxhlet-Hülse, die man in einen weithalsigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben hängt, mit Chloroform oder besser mit Chlor-benzol extrahiert. Das nach dem Erkalten abgesaugte grüne Rohprodukt wird mit Äther gewaschen und hat den Schmp. 234°. Dasselbe enthält keine alkali-löslichen

⁵⁾ Julius, Ch. I. 10, 98.

⁶⁾ A. Rieche, Dissertat., Erlangen 1925. Vergl. ebenda Bildung von Dioxyd durch Selbst-Zersetzung von Binaphthyl-bis-peroxybinaphthylendioxyd.

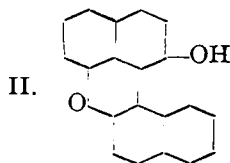
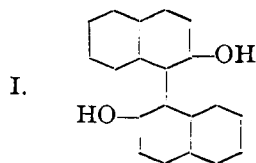
Anteile mehr. Ausbeute 75—80%. Umkrystallisiert wird vorteilhaft aus Chlor-benzol, weniger gut eignet sich Essigsäure-anhydrid. Es ist jedoch zweckmäßiger, das Dioxyd nicht durch Umkrystallisieren zu reinigen, sondern dasselbe aus einer gut mit Asbest-Papier verkleideten, schwer schmelzbaren Retorte zu destillieren. Hierzu neigt man deren Hals steil nach unten und destilliert durch sehr kräftiges Erhitzen von allen Seiten mit mehreren Brennern rasch in eine mit einem Uhrglas bedeckte Porzellan-Schale über, wobei man auch den Retorten-Hals beheizt, damit das Destillat nicht darin erstarrt. Auf diese Weise erhält man mindestens 90% des Rohproduktes in reiner Form. Das pulverisierte Destillat sieht leuchtend gelb aus und schmilzt bei 238°. Ganz reines Dioxyd schmilzt bei 240° (frühere Angaben 245° und 242°).

**341. Rudolf Pummerer und Alfred Rieche:
Über aromatische Peroxyde und einwertigen Sauerstoff.
(IX. Mitteilung¹⁾ über die Oxydation der Phenole).**

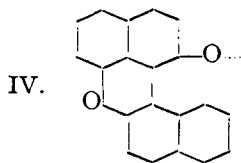
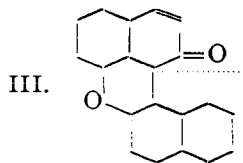
[Aus d. Chem. Laboratorien d. Universitäten Greifswald u. Erlangen.]
(Eingegangen am 14. August 1926.)

Theoretischer Teil.

In der ersten Abhandlung über Dehydro-phenole²⁾ wurde die Bildung eines neuartigen Radikals durch Dehydrierung von β -Binaphthol (I) oder Oxy-binaphthylenoxyd (II) mittels Silberoxyds oder Ferricyan-



kalioms beschrieben und gezeigt, daß das Radikal, dem starke Oxydationswirkungen zukommen, tautomer entweder als α -Keto-methyl mit dreiwertigem Kohlenstoff (III) oder als Aroxyd mit einwertigem Sauerstoff (IV) reagieren kann. Für die nicht dissoziierte dimolekulare Verbindung — Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd — kam die symmetrische Verdoppelung der Formel III



zu einem Diketo-äthan oder IV zu einem aromatischen Peroxyd in Frage, weiterhin die unsymmetrische Vereinigung von III + IV zu einem aromatischen Chinol-äther. In der Folge wurde besonders die unsymmetrische Auffassung bevorzugt, unter anderem deshalb, weil sich das Dehydro- α -brom- β -naphthol³⁾ dadurch als Chinol-äther erwiesen hat, daß nur eines der beiden

¹⁾ Frühere Mitteilungen siehe B. 55, 3116 [1922], Fußnote und B. 58, 1808 [1925]; ferner Vortrag, Nürnberg 1925, Ref. Z. Ang. 38, 817.

²⁾ Pummerer und Frankfurter, B. 47, 1472 [1914], 52, 1416 [1919].

³⁾ Pummerer, B. 52, 1403 [1919].