

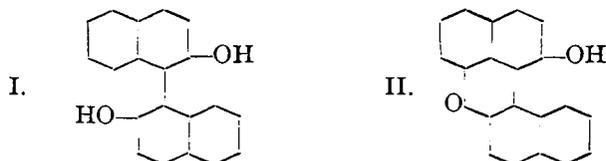
Anteile mehr. Ausbeute 75—80%. Umkrystallisiert wird vorteilhaft aus Chlor-benzol, weniger gut eignet sich Essigsäure-anhydrid. Es ist jedoch zweckmäßiger, das Dioxyd nicht durch Umkrystallisieren zu reinigen, sondern dasselbe aus einer gut mit Asbest-Papier verkleideten, schwer schmelzbaren Retorte 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).**

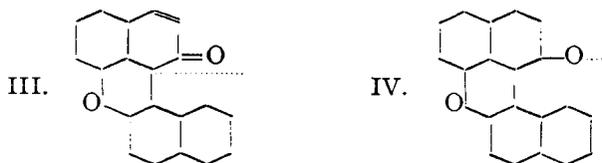
[Aus d. Chem. Laboratorien d. Universitäten Greifswald u. Erlangen.]
(Eingegangen am 14. August 1926.)

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 Aroxyl 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

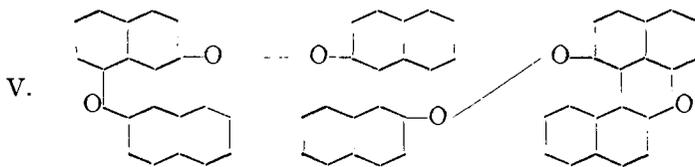
¹⁾ Frühere Mitteilungen siehe B. 55, 3116 [1922], Fußnote und B. 58, 1808 [1925]; ferner Vortrag, Nürnberg 1925, Ref. Z. Ang. 38, 817.

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

³⁾ Pummerer, B. 52, 1403 [1919].

Bromatome darin labil gebunden ist. Auch beim Dehydro-dinaphtholmethan und Dehydro-dinaphthol-äthan ist die Chinoläther-Struktur bewiesen⁴⁾.

I. Über ein gemischtes aromatisches Peroxyd:



(Binaphthyl-bis-peroxy-binaphthylenoxyd).

Die Dissoziation des Hexaphenyl-äthans in die farbigen Radikale ist bekanntlich zeitlich verfolgbar, während dies beim gelbbraunen Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd nicht der Fall ist. Es löst sich sofort mit der violetten Radikalarbe. Schon früher⁵⁾ wurde indessen eine farblose Form dieses Dehydrokörpers erwähnt, die sich in Benzol spielend und zunächst farblos auflöst. Im Laufe einer halben Minute wurde diese Lösung dann undurchsichtig braunviolett. Die Reindarstellung dieser farblosen Verbindung, die für die Äthan-Form des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds gehalten wurde, war zur weiteren Klärung der Tautomerie-Frage von großem Interesse. Sie ist uns erst nach zahlreichen vergeblichen Anläufen geglückt, so daß jetzt die Verbindung sehr leicht zugänglich ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß nicht die Äthan-Form, sondern ein gemischtes aromatisches Peroxyd (V) vorliegt, das als Zwischenprodukt auf dem Wege vom β -Binaphthol zum Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd anzusprechen ist.

Darstellung: Zur Gewinnung der Verbindung versuchten wir, den schädigenden Einfluß der Natronlauge auf das primär entstehende violette Radikal dadurch möglichst auszuschließen, daß wir es — einer alten Beobachtung folgend⁶⁾ — möglichst rasch assoziierten, indem wir die Oxydation bei Gegenwart von Äther vornahmen. Hierbei erhielten wir den hellen Dehydrokörper schon mit einer Ausbeute von 80%, jedoch noch nicht sehr rein. Zu reinen Produkten gelangten wir erst, als die Oxydation bei Gegenwart von viel Äther vorgenommen wurde. β -Binaphthol wird in der 3-fach molekularen Menge Natronlauge gelöst, mit viel Äther überschichtet und nun bei -5° unter intensivem Rühren mit 3 Mol. Ferricyankalium oxydiert. Hierbei wandert vermutlich das zunächst gebildete Radikal in den Äther und kommt dort zur Assoziation. Hebt man nun die so entstandene übersättigte Äther-Lösung schnell ab, so krystallisiert nach erfolgter Filtration das farblose Peroxyd aus. Dasselbe färbt sich besonders am Licht infolge Zersetzung bald gelb. Es enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Äther, das sich erst im Hochvakuum bei 80° unter teilweiser Zersetzung der Substanz entfernen läßt. Das reine Peroxyd ist ganz schwach gelblich gefärbt, krystallographisch vollkommen einheitlich und vom braunen Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd durchaus verschieden (s. Versuchsteil). Die Ausbeute an Peroxyd beträgt 30% vom angewandten Binaphthol.

⁴⁾ Pummerer und Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914], 52, 1392 [1919].

⁵⁾ I. Mitt., S. 1478.

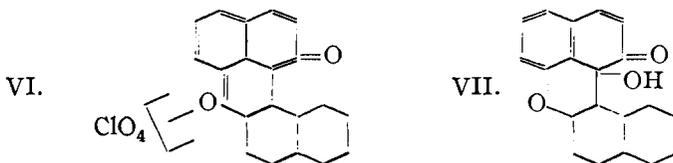
⁶⁾ I. Mitt., S. 1490, Anm.

Konstitutionsbeweis durch Reduktion.

Daß nicht die gesuchte Äthan-Form vorlag, wurde bei der quantitativen Reduktion des Peroxyds klar, die nicht, wie erwartet, ausschließlich Oxy-binaphthylendioxyd lieferte, sondern immer nur $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge. Das fehlende Drittel fällt in Form von β -Binaphthol an, wie durch präparative Isolierung und durch Acetylierung des Gesamt-Reduktionsprodukts festgestellt wurde. Das Ergebnis der Reduktion ist immer dasselbe, gleichgültig, ob man mit Zinkstaub und Eisessig, mit Jodwasserstoffsäure oder mit Platinmohr und Wasserstoff arbeitet. Da Oxy-binaphthylendioxyd gegen diese Reduktionsmittel vollkommen beständig ist, so muß in der Verbindung noch ein Abkömmling des β -Binaphthols vorliegen, das darin mit 2 Mol. Oxy-binaphthylendioxyd durch (reversible) Dehydrierung verkettet ist. Die Prüfung des Oxydationswertes hat diese Auffassung vollkommen bestätigt; denn der Oxydationswert liegt über dem des Dehydro-oxy-binaphthylendioxyds. Dabei ist hier zum Titrieren Hydrazobenzol, entsprechend den Erfahrungen St. Goldschmidts, geeigneter als Hydrochinon, während wir beim Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd beide Mittel gleich brauchbar finden. 1 Mol. des Peroxyds verwandelt 2 Mol. Hydrazobenzol in Azobenzol. Auch Hydrochinon wird von dem gemischten Peroxyd zu Chinon dehydriert, doch entspricht die Ausbeute an Chinon nur 75% der berechneten. Daß wir dem Körper die Struktur eines Peroxyds und nicht die isomere eines Äthans oder doppelten Chinol-äthers geben, ist darin begründet, daß sich in dem Peroxyd keine aliphatische Doppelbindung nachweisen läßt. Es ist bei -40° , wo noch keine Dissoziation in Radikale eintritt, in Pyridin- oder Aceton-Lösung stundenlang gegen Permanganat beständig.

Konstitutionsbeweis durch Spaltung mit Überchlorsäure.

Bei der Einwirkung von Überchlorsäure auf Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd entsteht durch hydrolytische Spaltung ein violettschwarzes Perchlorat und wahrscheinlich andererseits Oxy-binaphthylendioxyd (II). Diesem Perchlorat kann man wohl nach mancher Analogie die Konstitution eines *o*-chinoiden Oxoniumsalzes (VI) zuschreiben⁷⁾. Durch Alkalien wird dieses Perchlorat nämlich zu dem entsprechenden Carbinol (VII) des Ketomethyls (III) hydrolysiert, das wir als Oxy-keto-binaphthylendioxyd bezeichnen. Dieses Carbinol geht mit Reduktionsmitteln glatt in Oxy-binaphthylendioxyd über und liefert beim Erhitzen unter Wasser-Abspaltung



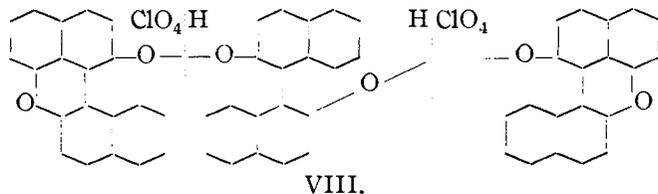
Binaphthylendioxyd. Als Chinol enthält es eine aliphatische Doppelbindung und entfärbt Permanganat auch bei -40° . Wir vermuteten zunächst, daß Bünzly und Decker⁸⁾ in ihrer ersten Arbeit unser Carbinol bereits in Händen

⁷⁾ vergl. hierzu H. Decker, B. **39**, 3069 [1906], der beim Binaphthylendioxyd schon die Möglichkeit der Bildung doppelt *o*-chinoider Oxoniumsalze vorausgesehen hat. Bei der ersten Mitteilung, B. **47**, 1482 [1914], Anm., wurde vergessen, diese Arbeit von Decker zu erwähnen.

⁸⁾ Bünzly und Decker, B. **38**, 3270 [1905].

hatten. Sie teilen eine darauf stimmende Analyse mit, auch erhielten sie beim Erhitzen ihrer Substanz Binaphthylendioxyd. Die Nachprüfung ergab jedoch, daß es sich bei Bünzly und Decker um einen anderen Körper handelte.

Auch das farblose Peroxyd wird durch Überchlorsäure gespalten. Die quantitative Durchführung dieser Spaltung läßt sich zum Konstitutionsbeweis benützen. Sie liefert, wie die Reduktion durch Hydrolyse (VIII), $\frac{1}{3}$ der angewandten Substanz als Binaphthol zurück, während $\frac{2}{3}$ in das violettschwarze Perchlorat des Carbinols verwandelt werden, wie es die aufgestellte Formel verlangt.

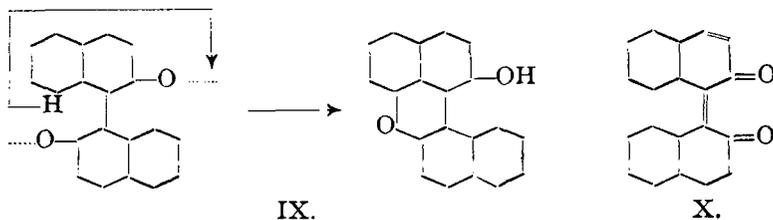


Die Dissoziations-Erscheinungen beim gemischten Peroxyd.

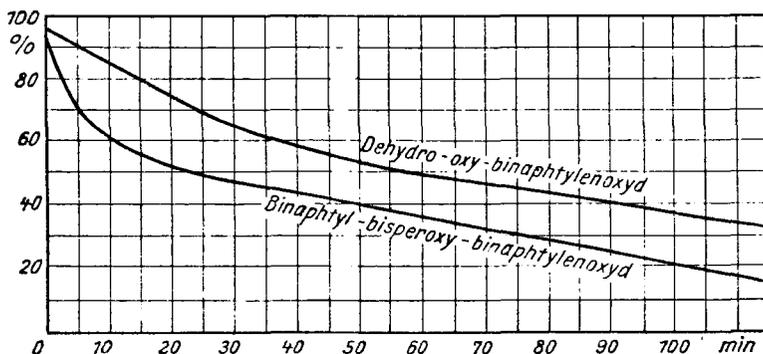
Der Hauptunterschied zwischen dem Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd und dem farblosen Peroxyd besteht darin, daß hier beim Auflösen in kaltem (zweckmäßig eisgekühltem) Benzol zunächst eine vollkommen farblose Lösung entsteht, die erst allmählich die violette Radikal-Farbe annimmt und dann im Laufe einiger Minuten bei genügender Konzentration völlig undurchsichtig wird. Diese Lösung ist äußerlich dann einer solchen aus Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd vollkommen ähnlich und zeigt auch alle Reaktionen dieser. Sie unterscheidet sich aber dadurch, daß man mit Reduktionsmitteln das farbige Radikal wegtitrieren kann, worauf wieder das zeitliche Dissoziations-Phänomen zum Vorschein kommt: die Lösung dunkelt nach und wird wieder intensiv braunviolett, indem sich aus noch undissoziiertem Peroxyd weiteres Radikal bildet. Dieses Spiel läßt sich mehrmals wiederholen. Hierin ähnelt also unser Peroxyd den Phenanthroxylen St. Goldschmidts, die allerdings noch viel langsamer dissoziieren. Bei Lösungen, die 15—20 Min gestanden haben und noch etwa 60% des ursprünglichen Titors zeigen, tritt aber bei uns das Nachdunkeln nicht mehr auf. Die titrimetrische Verfolgung der Zersetzung des Peroxyds in Benzol-Lösung hat ergeben, daß diese anfangs viel rascher verläuft als die des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds. Während von diesem bei Zimmer-Temperatur in 1-proz. Benzol-Lösung in den ersten 25 Min. 25% zersetzt waren, zeigte sich in der gleichen Zeit beim farblosen Peroxyd ein Titer-Rückgang um 45%. Nachher fallen beide Titer gleichmäßig weiter ab. (Vergl. Kurvenzeichnung auf S. 2165).

Je 0.25 g der beiden Körper wurden in Meßkolben zu 250 ccm in Toluol gelöst und jedesmal nach der angegebenen Zeit 25 ccm zur Titration entnommen. Die Hydrazobenzol-Lösung wurde während des Versuchs erneuert. Die Lösungen wurden im Dunkeln aufbewahrt.

Das geschilderte Verhalten wird am besten erklärlich, wenn man annimmt, daß das nur dem farblosen Peroxyd eigentümliche Mittelstück, das bei der Dissoziation als Radikal mit zwei einwertigen Sauerstoffatomen (IX) auftreten müßte, äußerst zersetzlich ist und durch innere Disproportionierung sehr rasch in Oxy-binaphthylenoxyd übergeht:



Denn Binaphthol wurde unter den Zersetzungsprodukten nicht aufgefunden. Die völlige Zersetzung des Peroxyds am Licht liefert ungefähr 2 Mol. Oxy-binaphthylendioxyd und 1 Mol. Binaphthylendioxyd.



Nach der Zersetzung des Mittelstücks bleibt eine Radikal-Lösung über, die, abgesehen von ihrem Gehalt an Oxy-binaphthylendioxyd, identisch mit einer Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd-Lösung ist. Sie zeigt kein Nachdunkeln nach der Titration mehr. Bei entsprechender Versuchs-Anordnung läßt sich daraus auch tatsächlich der braune Dehydrokörper gewinnen. Eine konz. Lösung des farblosen Dehydrokörpers in warmem Toluol wird rasch abgekühlt und unter Kühlung durch Kohlensäure-Äther mit viel Petroläther versetzt. Hierbei assoziieren sich die aus dem farblosen Peroxyd gebildeten Radikale nicht wieder zum Ausgangskörper, sondern zum Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd. Der sich abscheidende gelbbraune Körper löst sich nämlich sofort mit violetter Farbe in Benzol. Die mit Hydrazobenzol entfärbte Lösung nahm keine Radikal-Farbe mehr an. Der Titer des gefällten Produktes war 80% des berechneten.

Während so die Überführung des farblosen Peroxyds in Dehydro-oxy-binaphthylendioxyd gelungen ist, konnten wir bisher nicht umgekehrt aus diesem das farblose Peroxyd erhalten. Es lag nahe, eine Dehydrierung des β -Binaphthols mit Bleidioxid oder Silberoxyd in Gegenwart von violetterm Radikal zu versuchen und zu sehen, ob das Primärprodukt der Dehydrierung, mutmaßlich das obige Mittelstück oder dessen tautomere chinoidische Form, das noch unbekanntes β -Binaphthol (X), sich durch das violette Radikal „abfangen“ ließe. Dabei hätte das farblose Peroxyd entstehen können, ähnlich wie Chinon mit 2 Mol. Triphenylmethyl zum Triphenylmethyläther des Hydrochinons zusammentritt. Solche Versuche hatten bisher keinen Erfolg; wir mußten allerdings dabei wegen der großen Zersetzlichkeit des farblosen

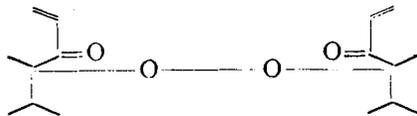
Peroxyds und des „Mittelstücks“ von vornherein auf große experimentelle Schwierigkeiten gefaßt sein. Deshalb halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß bei unserer Darstellungsweise mit Ferricyankalium und gekühltem Äther doch der anfangs erwähnte „Abfang-Mechanismus“ zur Entstehung des farblosen Peroxyds führt. Es erscheint aber auch die Zwischenbildung mehrkerniger (oder polymerer) Peroxyde, die sich vom Binaphthol ableiten, möglich.

II. Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd.

Wie gehofft, gab die Darstellung des gemischten Peroxyds wichtige Anregungen auch für die Bearbeitung des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds. Zunächst ließ sich die Darstellung sehr verbessern, indem man eine Äther-Lösung des Oxy-binaphthylenoxyds zur Oxydation mit einer alkalischen wäßrigen Lösung von Ferricyankalium behandelte und dann die filtrierte, übersättigte Lösung des Dehydrokörpers rasch zur Krystallisation brachte. So wird jedes Eindampfen vermieden, die schädliche Alkaliwirkung möglichst ausgeschlossen und ein Präparat vom Titer 96–97% erhalten. Die wenigen Prozente Fehler gehen sicher auf Zersetzungs-Verlust beim Auflösen zurück. Unser reinstes Präparat schmilzt bei 144°. Das ist 5° tiefer als das von Pummerer und Frankfurter beschriebene; es erweist sich aber mikroskopisch als vollkommen einheitlich und besser charakterisiert als jenes. Das Präparat ist im Gegensatz zur früheren Angabe bei –30° in Aceton oder Pyridin über 1 Stde. beständig gegen Permanganat. Es enthält also keinen Chinol-Kern, wie ihn die Äthan- oder Chinol-äther-Formel aufweisen. Wir müssen daher auch diesen Dehydrokörper wie den farblosen als aromatisches Peroxyd ansprechen.

Dadurch erfährt die ursprüngliche Ansicht, daß wir in den Dissoziations-Produkten des Dehydrokörpers Radikale mit einwertigem Sauerstoff vor uns haben, eine kräftige Stütze. Inzwischen ist ja durch St. Goldschmidt und seine Mitarbeiter in den Phenanthroxylen⁹⁾ eine Körperklasse aufgefunden worden, die die Eigenschaften des einwertigen Sauerstoffs noch reiner zeigt, weil eine Luft-Empfindlichkeit überhaupt kaum mehr nachweisbar ist. Dieser Umstand wäre noch nicht unbedingt beweisend, wohl dagegen die neuerdings von Goldschmidt festgestellte Tatsache, daß die Lösungen des Chlorphenanthroxyls gegen Silbernitrat ziemlich beständig sind, was nur bei aromatischer Bindung des Chlors (Aroxyl-Struktur) verständlich ist.

Wir müssen jedoch in unserem Fall an der Forderung festhalten, daß das Aroxyl auch tautomer in Form des Keto-methyls reagieren kann. Schon früher wurde das dem Keto-methyl zugehörige Peroxyd, das dem Triphenylmethylperoxyd analog, wenn auch viel träger mit Sauerstoffgas entsteht, beschrieben, jedoch noch nicht rein erhalten. Dies ist jetzt gelungen, und zwar nur durch Zuhilfenahme des Polarisations-Mikroskops. Das α -Keto-methylperoxyd¹⁰⁾ mit der charakteristischen Gruppierung:



⁹⁾ B. 55, 3197 [1922]; A. 438, 202 [1924], 445, 123 [1925].

¹⁰⁾ Für die Chinol-äther-Formel des Dehydrokörpers wurde früher auch die Bildung eines β -Peroxyds geltend gemacht, daß mit Benzoperoxyd entsteht und ebenfalls zu Oxy-binaphthylenoxyd reduzierbar ist. Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung ist im Gange.

verändert sich sehr leicht unter Bildung eines ähnlich krystallisierenden Lactons, das aber nicht wie das Peroxyd gerade, sondern schiefe Auslöschung zeigt.

Auch die anderen, früher beschriebenen Reaktionen unseres Radikals wurden bestätigt, die Oxydations-Wirkungen jetzt noch quantitativ studiert. Wie von einem aromatischen Peroxyd zu erwarten ist, oxydiert das Dehydrooxy-binaphthylenoxyd Hydrochinon zu Chinon, wenn auch eine andere Spaltung (wohl Phenol-Spaltung analog der Säure-Spaltung) nebenher geht. Dies macht aber für die Titration nichts aus, die sowohl mit Hydrochinon wie mit Hydrazobenzol durchgeführt ist. Die beste Chinon-Ausbeute, gewogen als Chinhydron, betrug 80% der berechneten, als man den festen Dehydrokörper mit ätherischer Hydrochinon-Lösung in der Kälte umsetzte. Auch Jodwasserstoff wird von dem Radikal annähernd quantitativ zu Jod oxydiert. Daß auch Dimethyl-anilin oxydiert wird, wurde schon früher mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche.

I. Binaphthyl-bis-peroxy-binaphthylenoxyd.

Darstellung des hellen Dehydrokörpers (unreines Produkt) für präparative Zwecke: In 4.2 g Ätznatron und 150 ccm Wasser werden 10 g Binaphthol gelöst. Um ein Gefrieren beim Abkühlen zu vermeiden und die Abscheidung des Dehydrokörpers zu erleichtern, werden 20 ccm gesättigte Kochsalz-Lösung hinzugefügt. Nachdem diese Lösung auf -5° gekühlt ist, fügt man 150 ccm säure-freien Äther von -5° hinzu. Unter kräftigem Turbinieren läßt man nun 105 ccm normale Ferricyankalium-Lösung, die 15 ccm gesättigte Kochsalz-Lösung enthält und ebenfalls auf -5° gekühlt ist, schnell hinzufießen. Der Dehydrokörper scheidet sich sofort ab. Man rührt noch etwa 1 Min., läßt ebensolange stehen, saugt dann auf einer geräumigen Nutsche ab und wäscht sorgfältig mit Wasser von 0° und schließlich wiederholt mit Äther. Dann wird gut trocken gesaugt und im Vakuum-Exsiccator vollständig getrocknet. Ausbeute 85%. Es muß unter Abdämpfung des Tageslichtes gearbeitet werden. Der Zusatz der Ferricyankalium-Lösung muß sehr schnell erfolgen, wobei so kräftig wie möglich turbiniert wird.

Der so erhaltene Körper sieht gelblich aus und ist für präparative Zwecke genügend rein. Wir haben aus ihm zuerst größere Mengen Binaphthylen-dioxyd erhalten. Dies gelingt nach Versuchen von Dr. Ernst Prell am besten durch mehrstündiges Kochen in Nitro-benzol-Lösung. Eine Reinigung des Dehydrokörpers durch Umkrystallisieren oder Umfällen scheidet an der Zersetzlichkeit der Lösung.

Darstellung des reinen Dehydrokörpers: In einem Filtrierstutzen von etwa 1.5 l Inhalt werden 750 ccm Äther auf 0° abgekühlt und zunächst eine Lösung von 5.6 g Binaphthol in 35 ccm 10-proz. Natronlauge und 35 ccm Wasser, die auch auf 0° abgekühlt sind, hinzugefügt. Zu der Binaphthol-Lösung setzt man zweckmäßig noch 2 g Natriumcarbonat. Hierauf fügt man zu dem Gemisch unter sehr gutem Turbinieren in kräftigem Strahle 60 ccm normale Ferricyankalium-Lösung, der man etwas Soda in 10 ccm Wasser zugesetzt und die man auf 0° abgekühlt hat. Nach 1–2 Min. Rühren läßt man einen Augenblick absitzen und saugt die überstehende braune Äther-Lösung durch einen gekühlten, mit mehreren ineinander gesteckten Faltenfiltern beschickten Vorstoß hindurch in eine eisgekühlte Saugflasche von ca. 1 l.

Nachdem der Vorstoß abgenommen ist, gibt man Glasperlen in die Saugflasche, verschließt dieselbe, und bringt unter Evakuieren und Schütteln den Dehydrokörper binnen 5–10 Min. zur Abscheidung. Derselbe wird auf einem Saugtrichter abgesaugt, mit trockenem, reinem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis zu 2 g.

Die Ausbeute ist offenbar von unscheinbaren Faktoren abhängig. Alle Arbeiten sollen unter möglichstem Ausschluß von Licht geschehen. Der Soda-Zusatz empfiehlt sich deswegen, weil scheinbar bei der Oxydation geringe Mengen Carbonsäure entstehen, die so zurückgehalten werden. Jedenfalls fällt bei der Analyse der mit Soda-Zusatz dargestellten Körper der Kohlenstoff-Wert höher aus. Ein Filtrieren ohne gekühlte Filter setzt die Reinheit herab. Ob bei 0° oder tiefer gearbeitet wird, ist gleichgültig. Unterhalb – 10° erfolgt die Reaktion unvollständig. Binaphthyl-bis-peroxy-binaphthylenoxyd bildet fast farblose, nur schwach ockergelbe, mikrokrystalline Blättchen, die nach einigen Tagen etwas grünlicher werden.

Die kristallographische Untersuchung, für die wir Hrn. Prof. Groß (Greifswald) herzlich danken, ergab die Einheitlichkeit des Körpers. Eine besonders häufige Krystallform ist das einseitig abgerundete Dreieck mit etwas variablen Basiswinkeln, für die nach zahlreichen Messungen als bester Wert 53° und 58° anzunehmen wäre. Der Winkel an der verrundeten Spitze wird demnach 69°. Die Plättchen sind doppelbrechend, mit einer Auslöschungsschiefe von ca. 6° gegen die Basiskante, derart, daß die Auslöschungsrichtung mit 6° Winkeldifferenz gegenüber der Basiskante im Winkel von 58° liegt. Diese Auslöschungsrichtung entspricht der Richtung des größeren Brechungsexponenten. Es ist kein einziges Plättchen gesehen worden, bei dem die Auslöschungsschiefe anders läge, oder die Winkel prinzipiell anders wären, oder die Rollen des großen und kleinen Brechungsexponenten vertauscht wären, so daß der Stoff unbedingt als einheitlich zu betrachten ist.

Der Körper ist schwerlöslich in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther, sehr leicht löslich in Benzol und Toluol, besonders in den heißen Solvenzien, ebenso in 50° warmem Eisessig. Auch Chloroform und Nitrobenzol lösen sehr leicht. In den leicht lösenden Solvenzien löst sich der Körper bei Zimmer-Temperatur mit rotvioletter Radikalfarbe, in Toluol von – 40° jedoch vollkommen farblos.

Analyse: Binaphthyl-bis-peroxyd-binaphthylenoxyd ist wie Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd und Binaphthylendioxyd schwer verbrennlich, besonders die ätherfreie Substanz. Deshalb wurde im Sauerstoff-Strom im Quarzrohr am Platin-Kontakt verbrannt. Die aufgeführten Analysen stammen von äther-haltigen Substanzen, die durch Oxydation unter Alkali-Überschuß und Zusatz von Soda erhalten wurden. Anderenfalls lagen die Kohlenstoff-Werte ca. 0.5 % niedriger als die hier angeführten.

0.1017 g Sbst.: 0.3112 g CO₂, 0.0445 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 0.3510 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 0.3484 g CO₂.

2 Mol. Dehydrokörper + 1 Mol. Äther: C₁₂₄H₇₈O₁₃. Ber. C 83.85, H 4.43.

Gef. „ 83.48, 83.56, 83.38, „ 4.89, 4.94.

Im Hochvakuum (1 mm) verliert die Substanz auch in mehreren Stunden nichts an Gewicht. Bei 80° dagegen verloren 0.711 g Sbst. 0.033 g schon in 3 Stdn., während später nichts mehr abgegeben wurde. Berechnet sind 0.030 g, wenn man annimmt, daß 1 Mol. Dehydrokörper 1/2 Mol. Äther enthält. Nach dem Trocknen bei 80° waren die Analysen-Resultate folgende: 0.1254 g Sbst.: 0.3989 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 0.3427 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 0.4178 g CO₂, 0.0501 g H₂O.

Äther-freier Körper (Mol.-Gew. 850.6):

C₈₀H₃₄O₈. Ber. C 84.68, H 4.03.

Gef. „ 84.61, 84.08, 84.73, „ 4.25, 4.25, 4.18.

Der bei 80° getrocknete Körper ist nicht mehr intakt, sondern enthält bereits erhebliche, durch Zersetzung gebildete Mengen Oxy-oxyd und Dioxyd.

Titration: Die Titrationsen mit Hydrochinon ergaben nur etwa 85% des auf Binaphthyl-bis-peroxy-binaphthylenoxyd berechneten Wertes. Dagegen wurden mit Hydrazobenzol stimmende Werte erhalten. Dazu wurde der Dehydrokörper mit etwa 100 ccm absolut säure-freiem Benzol oder Toluol im licht-geschützten Erlensmeyer-Kolben gelöst und mit einer n_{150} -Hydrazobenzol-Lösung in Alkohol titriert. Der Farbumschlag von rotviolett über braungelb auf orange erfolgt sehr scharf:

I. 0.070 g Sbst. verbrauchten bis zur bleibenden Entfärbung 7.4 ccm n_{150} -Hydrazobenzol-Lösung, entsprechend 0.0657 g Dehydrokörper; daraus ergibt sich ein Gehalt von 93.8%. — II. 0.0536 g Sbst.: 5.7 ccm n_{150} -Lösung, entspr. 0.0506 g Dehydrokörper, d. i. 92.7%. — III. 0.1160 g Sbst.: 6.2 ccm n_{150} -Lösung, entspr. 0.108 g Dehydrokörper, d. i. 93.3%. — IV. 0.057 g Sbst.: 6.2 ccm n_{150} -Lösung, entspr. 0.055 g Dehydrokörper, d. i. 96.5%.

Den besten Wert ergab ein Körper, der einen Tag alt war:

0.048 g Sbst. verbrauchen 10.5 ccm n_{100} -Lösung, entspr. 0.0466 g Dehydrokörper, d. i. 97.1%.

Nach 3 Tagen war der Titer auf 91% gesunken.

Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig.

50 ccm Eisessig werden auf 40° erwärmt und unter gutem Rühren 2 g Dehydrokörper darin gelöst. In die tiefviolette Lösung trägt man dann etwa 2 g Zinkstaub ein und rührt noch einige Minuten, wobei man die Temperatur steigert. Nach kurzem Absitzen filtriert man in viel Wasser, das man zweckmäßig während des Einfiltrierens kräftig schüttelt. Der ungelöste Rückstand wird nochmal mit etwas heißem Eisessig extrahiert. Der hellgrüne Niederschlag wird abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Er besteht aus einem Gemisch von $\frac{2}{3}$ Oxy-oxyd und $\frac{1}{3}$ Binaphthol, das auch in Substanz isoliert wurde. Näheres siehe unten bei Titration.

Reduktion mit Jodwasserstoff.

Ein Scheidetrichter, der wenig Toluol enthält, wird auf -10° gekühlt und darin der Dehydrokörper gelöst. Nach dem Verdünnen mit Äther von der gleichen Temperatur wird eine angesäuerte Jodkalium-Lösung mit einer Pipette vorsichtig unter die Lösung des Dehydrokörpers gebracht. So wird eine teilweise Disproportionierung durch Säure-Wirkung vermieden. Der verschlossene Trichter wird einige Zeit kräftig geschüttelt. Die durch Thio-sulfat von Jod befreite Lösung wird abgelassen, getrocknet und im Vakuum zur Trockne verdampft. Titration s. unten.

Katalytische Hydrierung.

1. In Äther: 1 g reiner Dehydrokörper wird unter Ausschluß von Licht in etwa 75 ccm Äther (rein) unter Zugabe von wenig Platinmohr in Wasserstoff-Atmosphäre in einer Schüttelbirne geschüttelt. Der Wasserstoff wird schnell absorbiert und die Substanz geht bald restlos in Lösung. Diese wird in einen Kolben gespült und zur Trockne verdampft. Die Hydrierung verläuft quantitativ.

2. In Hexahydro-toluol: Das Lösungsmittel muß vor der Verwendung wiederholt mit rauchender Schwefelsäure, dann mit Wasser und schließlich mit Soda-Lösung durchgeschüttelt werden. 0.922 g Substanz wurden in etwa 75 ccm Hexahydro-toluol mit Platinmohr in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Das Gas befand sich in einem Meßzylinder über Wasser aufbewahrt,

so daß der Verbrauch abgelesen werden konnte. Gleich in den ersten Minuten wurde die Hauptmenge des Wasserstoffes absorbiert. Nach 1 Stde. fand keine Aufnahme mehr statt. Verbraucht wurden 50 ccm H_2 bei 22° und 752 mm Druck. Umgerechnet auf Normalbedingungen unter Berücksichtigung der Wasserdampf-Tension, sind dies 44.2 ccm H_2 . Berechnet sind 46.1 ccm. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte wurde β -Binaphthol in Substanz isoliert.

Quantitative Acetylierung der Reduktionsprodukte mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin.

Es wurde genau nach der von Verley und Bölsing¹¹⁾ beschriebenen Methode verfahren. Mit Binaphthol und Oxy-binaphthylenoxyd ausgeführte Probe-Titrationen ergaben, daß die Methode auf diese Phenole anwendbar ist, da dieselben durch Pyridin und Essigsäure-anhydrid vollständig acetyliert werden.

Titration der durch Reduktion des Dehydrokörpers entstandenen Phenol-Gemische.

1. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig erhalten:

1 g Sbst.: 10 ccm Mischung, entspr.	44.4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
zurücktitriert	35.0 ccm „
verbraucht	9.4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
Ber. für 0.333 g Binaphthol	4.65 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
für 0.666 g Oxy-Oxyd	4.69 ccm „
	Sa. 9.34 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
0.573 g Sbst.: 10 ccm Mischung, entspr.	44.4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
zurücktitriert	39.0 ccm „
verbraucht	5.4 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
Berechnet für $\frac{1}{3}$ Binaphthol und $\frac{2}{3}$ Oxy-oxyd 5.35 ccm.	
0.158 g Sbst.: 2 ccm Mischung, verbraucht	3.6 ccm $\frac{n}{5}$ -NaOH
Berechnet für $\frac{1}{3}$ Binaphthol und $\frac{2}{3}$ Oxy-oxyd 3.68 ccm.	

2. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff erhalten:

0.385 g Sbst.: 10 ccm Mischung, entspr.	42.4 ccm $\frac{n}{2}$ -NaOH
zurücktitriert	39.0 ccm „
verbraucht	3.4 ccm $\frac{n}{2}$ -NaOH
Ber. für $\frac{1}{3}$ Binaphthol und $\frac{2}{3}$ Oxy-oxyd 3.6 ccm.	

3. Durch katalytische Hydrierung erhalten:

0.963 g Dehydrokörper, in Äther katalytisch hydriert, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand acetyliert:

15 ccm Mischung, entspr.	62.8 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
zurücktitriert	53.8 ccm „
verbraucht	9.0 ccm $\frac{1}{2}$ -n. NaOH
Berechnet für $\frac{1}{3}$ Binaphthol und $\frac{2}{3}$ Oxy-oxyd 9.0 ccm.	

Acetylderivat des Oxy-binaphthylenoxyds (Mol.-Gew. 326.2).

Oxy-oxyd wird mit überschüssiger Pyridin-Essigsäure-anhydrid-Mischung 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit reichlich Wasser versetzt. Falls der Niederschlag schmierig ausfallen sollte, läßt man einige Zeit stehen. Dann wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Umkrystallisiert wird aus Eisessig oder Essigsäure-anhydrid.

¹¹⁾ B. 34, 3354 [1901].

Das Acetyl-oxy-binaphthylenoxyd erhält man aus Essigsäure-anhydrid in prächtigen, sechsseitig begrenzten, citronengelben Plättchen vom Schmp. 199°. Dieselben zeigen im polarisierten Licht gerade Auslöschung zur Längsachse. Sie sind schwer löslich in Äther, Alkohol, kaltem Eisessig und Essigsäure-anhydrid, ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, sehr leicht in heißem Essigsäure-anhydrid.

0.1227 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.0459 g H₂O.
C₂₂H₁₄O₃. Ber. C 80.96, H 4.33. Gef. C 80.84, H 4.19.

Hydrolytische Spaltung des farblosen Peroxyds durch Überchlorsäure.

1.1 g reiner Körper wurde in einer Mischung von 15 ccm Eisessig und 15 ccm Äther unter Erwärmen gelöst, auf 0° abgekühlt und mit einer Mischung von je 5 ccm Essigsäure-anhydrid, Eisessig und Überchlorsäure (70 %) unter Umschütteln versetzt. Nach einigem Stehen in Eis hatten sich 0.90 g Perchlorat (berechnet 0.96 g) abgeschieden. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand in Natronlauge aufgenommen. 0.06 g waren unlöslich in Natronlauge und bestanden offenbar aus Dioxyd. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure schieden sich 0.30 g (ber. 0.353 g) Binaphthol ab.

Titration: 0.102 g Sbst.: 2 ccm Mischung, entspr. 19.5 ccm n/8-NaOH
zurücktitriert 16.0 ccm „
verbraucht 3.5 ccm n/8-NaOH
Gefunden 0.100 g Binaphthol, d. i. 98 %.

Darstellung des Perchlorats (Mol.-Gew. 382.6).

6 g frisch bereiteter, roher Dehydrokörper werden in einer Mischung von 75 ccm Äther und 60 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einer erkalteten Mischung von 15 ccm Eisessig, 15 ccm Essigsäure-anhydrid und 15 ccm Überchlorsäure versetzt. (Nicht Überchlorsäure und Essigsäure-anhydrid allein mischen!) Dabei muß kräftig geschüttelt werden. Nach 1/2-stdg. Stehen in Eis hat sich aus der tief violettroten Lösung alles Perchlorat abgeschieden. Dasselbe wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Erhalten 6.0 g. Zur Darstellung von reinem Perchlorat soll man von reinem Dehydrokörper ausgehen.

Das Perchlorat bildet schöne, violettschwarze Krystalle, die in der Durchsicht rotbraun aussehen. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe. Es löst sich in heißem Eisessig und Benzol. Mit kaltem Alkohol entsteht eine grüne, blau fluoreszierende Lösung, mit heißem unter Zersetzung eine braune Lösung.

Analysen (Substanz bei 1 mm und 60° getrocknet): 0.1072 g Sbst.: 0.2498 g CO₂, 0.0309 g H₂O. — 0.0949 g Sbst.: 0.2189 g CO₂, 0.0246 g H₂O. — 0.085 g Sbst.: 0.0327 g AgCl, entspr. 9.51 % Cl. — 0.0773 g Sbst.: 0.0286 g AgCl, entspr. 9.61 % Cl. ,

C₂₀H₁₁O₆Cl. Ber. C 62.74, H 2.90, Cl 9.27.
Gef. „ 63.57, 62.93, „ 3.22, 2.91, „ 9.51, 9.61.

Hydrolyse des Perchlorats und Darstellung des Oxy-keto-binaphthylenoxyds (Mol.-Gew. 300.2 g).

2 g Perchlorat werden mit 2 g Soda und 75 ccm Wasser bei Gegenwart von 75 ccm Äther unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge im Scheidetrichter 1 Stde. geschüttelt. Die rote Äther-Lösung wurde erst auf dem Wasserbade eingedampft, dann im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand

wird mit Benzin angerührt und abgesaugt. Ausbeute 1.4 g. Man krystallisiert aus Benzol um, wobei man nur kurze Zeit erwärmt.

Oxy-keto-binaphthylenoxyd bildet sandfarbige Krystalle, die bei 165° bis 166° sintern und bei 240° schmelzen. Sie sind sehr leicht löslich in Äther und heißem Benzol mit gelbroter Farbe. Alkohol löst kalt schwer, heiß mäßig. Petroläther löst schwer. Eisessig löst heiß mit weinroter Farbe. Konz. Schwefelsäure löst grünstichigblau, heiß kornblumenblau. In Natronlauge ist Oxy-keto-binaphthylenoxyd unlöslich.

0.1091 g Sbst.: 0.3196 g CO₂. — 0.0660 g Sbst.: 0.1942 g CO₂, 0.0265 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₂₀H₁₈O₃. Ber. C 79.98, H 4.03. Gef. C 79.92, 80.27, 80.40, H 4.49, 4.30.

Reduktion des Oxy-keto-binaphthylenoxyds.

Sowohl Hydrosulfit und Natronlauge, als auch Zinkstaub und Eisessig liefern Oxy-binaphthylenoxyd. Mit Zinkstaub und Eisessig wird bei 50° reduziert, dabei wird die violette Lösung gelbgrün. Beim Einfiltrieren in viel Wasser scheidet sich das gebildete Oxy-oxyd aus.

Die Zersetzung im Licht.

1. 0.60 g Dehydrokörper wurden in Benzol gelöst und so lange belichtet, bis die Radikalfarbe verschwunden war. Die Lösung wurde dann zur Trockne verdampft und der Rückstand so lange mit heißer, 10-proz. Natronlauge extrahiert, bis nichts mehr gelöst wurde. Der in Alkali unlösliche Anteil betrug 0.22 g.

2. 0.313 g Sbst. wurden gelöst und belichtet, dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrmals mit verd. Natronlauge extrahiert, gewaschen, getrocknet und nach der Essigsäure-anhydrid-Methode titriert. 0.235 g in verd. Natronlauge unlöslicher Rückstand enthielt 0.137 g Oxy-oxyd; der Rest mußte aus 0.098 g Dioxyd bestehen. Die Substanz hatte also bei der Selbstzersetzung $\frac{1}{3}$ Dioxyd gebildet. Der in Natronlauge gelöste Anteil enthielt kein Binaphthol.

3. 0.66 g gelöst, zersetzt, die Lösung eingedampft und der Rückstand der Titration nach der Essigsäure-anhydrid-Methode unterworfen:

15 ccm Mischung, entspr.	66.6 ccm $\frac{1}{2}$ -NaOH
zurücktitriert	63.8 ccm „
verbraucht	2.8 ccm $\frac{1}{2}$ -NaOH.

Gefunden 0.398 g Oxy-oxyd, d. i. ca. $\frac{2}{3}$ der Substanz.

4. Eine Probe Dehydrokörper wurde wochenlang im verschlossenen Röhrchen dem Lichte ausgesetzt, trotzdem war beim Lösen immer noch geringe Radikalfarbe zu beobachten. Davon wurden 0.0855 g titriert. Verbraucht war die 1.95 ccm n_{10} -NaOH entsprechende Essigsäure-anhydrid-Menge.

Gef. 0.055 g Oxy-oxyd; ber. 0.056 g Oxy-oxyd, wenn man annimmt, das $\frac{2}{3}$ der Substanz in Oxy-oxyd übergehen.

Peroxyd des Keto-methyls.

Darstellung und Eigenschaften: 0.3 g Dehydrokörper werden in 100 ccm Toluol oder Benzol gelöst und unter Sauerstoff-Atmosphäre 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Etwa 0.14 g hell ockergelbes Peroxyd scheiden sich ab, werden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Das Peroxyd bildet mikro-krystalline, blaßgelbe, meist unregelmäßig begrenzte, längliche Tafeln. Dieselben sind einseitig vielfach rechtwinklig begrenzt und zeigen im polarisierten Licht gerade Auslöschung zur Längsrichtung. Die Eigenschaften stimmen mit denen des von Pummerer und Frankfurter aus Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd gewonnenen Peroxyds überein. Der Körper wurde reduziert, die Titration ergab, daß nur Oxy-oxyd gebildet wird.

0.1202 g Sbst.: 0.3561 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1344 g Sbst.: 0.3985 g CO₂, 0.0478 g H₂O.

C₄₀H₂₂O₄. Ber. C 80.25, H 3.70. Gef. C 80.82, 80.80, H 4.05, 3.98.

Daß bei der Analyse der Kohlenstoff-Wert etwas zu hoch ausfällt, ist wohl durch einen geringen Gehalt des Peroxyds an Dioxyd zu erklären.

Oxydation von Hydrochinon zu Chinon.

0.364 g Dehydrokörper wurden in 15 ccm Toluol, das in einer Kältemischung gekühlt war, gelöst. Dann wurde eine ebenfalls gekühlte, gesättigte Äther-Lösung von 1.5 g Hydrochinon hinzugefügt. Aus der intensiv gelben Lösung schied sich bald das Chinhydron ab. 1/2 Stde. wurde in der Kältemischung belassen, dann das Chinhydron abgesaugt und erst mit gesättigter Hydrochinon-Äther-Lösung, dann einmal mit Äther gewaschen. Es hatten sich 0.133 g Chinhydron gebildet = 0.066 g Chinon.

Weitere, in derselben Weise ausgeführte Versuche ergaben folgende Chinon-Mengen: 0.361 g Dehydrokörper = 0.065 g Chinon; 0.368 g Dehydrokörper = 0.074 g Chinon.

0.311 g Dehydrokörper wurden in heißem Toluol gelöst und sofort die gesättigte Hydrochinon-Äther-Lösung hinzugefügt. Dabei wurden nur 0.048 g Chinon erhalten.

Am besten scheint die Chinon-Ausbeute zu sein, wenn man den festen Dehydrokörper mit der Hydrochinon-Lösung übergießt. Dabei dauert die Umsetzung einige Zeit. Schließlich tritt aber Lösung ein, besonders wenn man ein wenig Toluol zusetzt. Beim Abkühlen in Kältemischung konnten so aus 0.296 g Dehydrokörper 0.061 g Chinon gewonnen werden (80.8% d. Th.).

Oxydation von Jodwasserstoff in alkoholischer Lösung.

0.292 g Dehydrokörper wurden in wenig Toluol gelöst und die Lösung mit 75 ccm Alkohol versetzt. Dann wurde eine angesäuerte Lösung von 2 g Jodkalium hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thio-sulfat bis zur Entfärbung titriert. Mit Stärke ließ sich nicht arbeiten. Verbraucht 12.0 ccm *n*/₁₀-Thio-sulfat-Lösung, entspr. 9.6 mg O₂; ber. 10.5 mg.

Umlagerung von Binaphthyl-bis-peroxy-binaphthylenoxyd in Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd.

Das farblose Peroxyd löst sich in Toluol von -40° vollkommen farblos auf, während Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd sich unter denselben Bedingungen mit gelber Farbe löst. Erwärmt man jedoch die Lösung des farblosen Peroxyds kurz und kühlt wieder auf -40° ab, so ist sie ebenfalls gelb. Es muß also Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd entstanden sein, das sich tatsächlich folgendermaßen aus dem farblosen Peroxyd gewinnen läßt:

Man bereitet eine konz. Lösung des hellen Dehydrokörpers in heißem Toluol und kühlt, sofort nachdem alles in Lösung gegangen ist, im Äther-Kohlensäure-Gemisch ab. Alsdann versetzt man mit reichlich Petroläther und reibt einige Zeit mit dem Glasstab. Bald tritt die Abscheidung des gelbbraunen Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds ein. Schmp. 145°. Die Titration mit Hydrazobenzol ergab einen Gehalt von 80%.

II. Darstellung des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds.

1. 3.8 g Oxy-binaphthylenoxyd werden in 300 ccm Äther gelöst und auf 0° abgekühlt. Alsdann fügt man eine ebenfalls gekühlte Mischung von 14 ccm *n*-Ferricyanalkalium-Lösung und 6 ccm 10-proz. Natronlauge unter sehr kräftigem Rühren mit einer Turbine hinzu. Der Zusatz der Oxydations-

flüssigkeit soll schnell erfolgen, gerührt wird nur $\frac{1}{2}$ Min. Dann läßt man einige Augenblicke absitzen und saugt die überstehende Äther-Lösung durch einen mit mehreren Faltenfiltern versehenen Vorstoß hindurch in eine geräumige, mit Glasperlen versehene Saugflasche. Unter Evakuieren und öfterem Umschütteln kommt der Dehydrokörper schnell zur Abscheidung. Das Tageslicht muß bei allen Arbeiten möglichst ferngehalten werden. Man schüttele nicht zu viel während der Krystallisation, damit der Körper nicht allzu feinkörnig ausfällt. Das Produkt wird auf dem Saugtrichter einige Male mit Äther gewaschen. Schmp. 144° .

0.1153 g Subst.: 0.3568 g CO_2 , 0.0439 g H_2O .

$\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 84.78, H 3.92. Gef. C 84.42, H 4.26.

2. Es ist nicht erforderlich, zur Darstellung des Dehydro-oxy-binaphthylenoxyds vom Oxy-binaphthylenoxyd auszugehen, vielmehr kann man auch das Gemisch von $\frac{2}{3}$ Oxy-oxyd und $\frac{1}{3}$ Binaphthol, das man durch Reduktion des rohen, hellen Dehydrokörpers erhalten kann, in derselben Weise wie unter 1. angegeben oxydieren. Man stellt hierzu nach S. 2167 hellen Dehydrokörper her und trägt denselben, ohne sich mit der Trocknung aufzuhalten, gleich nachdem er mit Wasser und Äther gewaschen ist, in die entsprechende Menge warmen Eisessig ein, reduziert mit Zinkstaub und filtriert in viel Wasser. Das abgesaugte und getrocknete, hellgrüne Produkt wird dann nach 1. dehydriert.

Der nach 2. erhaltene Dehydrokörper ist mit dem Frankfurterschen identisch und zeigt einen Schmelzpunkt von 140° . Titrationswert 96%.

Bei der Reduktion liefern die nach 1. und 2. gewonnenen Produkte nur Oxy-binaphthylenoxyd.

0.125 g Subst.: 2.12 ccm $n/6$ -NaOH. Gef. 0.121 g Oxy-oxyd. — 0.177 g Subst.: 3.03 ccm $n/5$ -NaOH. Gef. 0.172 g Oxy-oxyd.

Titration mit Hydrochinon und Hydrazobenzol.

0.055 g Subst. verbrauchten 9.1 ccm $n/100$ -Hydrochinon-Lösung (Alkohol), entspr. 0.0525 g Dehydrokörper, d. i. ein Gehalt von 94%.

Derselbe Körper, mit Hydrazobenzol titriert: 0.047 g Subst.: 4.0 ccm $n/60$ -Hydrazobenzol-Lösung, entspr. 0.045 g Dehydrokörper, d. i. ein Gehalt von 96%. — 0.033 g Subst.: 2.8 ccm $n/60$ -Hydrazobenzol-Lösung, entspr. 0.032 g Dehydrokörper, d. i. ein Gehalt von 97%.

Bildung von Chinon.

Der Dehydrokörper wird in Kältemischung mit etwas Toluol und reichlich vorher gekühlter, gesättigter Hydrochinon-Lösung in Äther über-gossen. Die Substanz geht schnell in Lösung, und bald scheidet sich das Chinhydron ab. Man läßt noch $\frac{1}{2}$ Stde. in der Kältemischung stehen und saugt dann ab. Das Chinhydron wird erst mit gesättigter Hydrochinon-Lösung in Äther, dann einmal mit gekühltem Äther gewaschen.

0.195 g Subst. ergaben 0.060 g Chinhydron = 0.030 g Chinon. — 0.273 g Subst. ergaben 0.085 g Chinhydron = 0.042 g Chinon.

Etwa 80% der zu erwartenden Chinon-Menge sind gebildet worden.

Chinhydron aus Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd und Oxy-binaphthylenoxyd (1 : 2)¹²⁾.

Die Zusammensetzung dieses Chinhydrons war früher noch nicht ganz sichergestellt worden. Wir haben es möglichst vorsichtig unter Licht-Aus-

¹²⁾ vergl. die 1. Mitteil.

schluß dargestellt und finden jetzt bei der Titration einen Gehalt von 45% Dehydrokörper. Da beim Auflösen immer einige Prozente durch Zersetzung verloren gehen, ist die ideale Zusammensetzung wohl sicher 1 : 2.

2 g Binaphthol werden in 25 ccm Benzol gelöst und unter Licht-Ausschluß mit 2 g Silberoxyd unter Zusatz von etwas wasser-freiem Natriumsulfat 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Darauf filtriert man in einen Rundkolben und läßt unter Evakuieren desselben krystallisieren. Erhalten wurden etwa 0.3 g schwarzbrauner Krystalle; Schmp. 161°.

Titration: 0.052 g Sbst.: 4.0 ccm n_{100} -Hydrochinon-Lösung, entspr. 0.0226 g Dehydrokörper, d. i. 45%. — 0.0948 g Sbst.: 7.6 ccm n_{100} -Hydrochinon, entspr. 0.043 g Dehydrokörper, d. i. 45.4%.

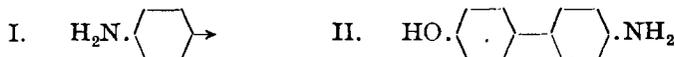
342. Rudolf Pummerer und Martin Dally: Über die Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und Phenol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Wie der eine von uns gemeinsam mit Binapfl¹⁾, sowie mit Bittner und Schuegraf²⁾ gezeigt hat, läßt sich Azobenzol-Chlorhydrat mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Amino-Derivaten des Biphenyls umsetzen, wenn man wasser-freies Aluminiumchlorid und überschüssigen Chlorwasserstoff als Kondensationsmittel benützt. So wurde der *p*-Aminophenyl-Rest (I) in das Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin und Biphenyl eingeführt.

Wir haben die Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und Phenol unter verschiedenen Bedingungen näher untersucht, um zu sehen, ob sich auch hier der skizzierte Reaktionsverlauf einstellt. Phenol ist so reaktionsfähig, daß man besser statt des Aluminiumchlorids das milder wirkende wasser-freie Chlorzink nimmt. Auch hier darf man nur gelinde Wärme zuführen, sonst geht die Reaktion weiter, als es im obigen Sinne erwünscht ist, nämlich zu tieffarbigem Stoffen, in denen mutmaßlich Azine vorliegen. Die erwartete erste Zwischenstufe läßt sich festhalten, wenn man bei 30–40° mit Chlorzink-Chlorwasserstoff in überschüssigem Phenol als Lösungsmittel arbeitet. Durch einen analogen Reaktions-Mechanismus wie oben bei den Kohlenwasserstoffen, der vermutlich über die Hydrazoverbindung führt, entsteht 4-Amino-4'-oxy-biphenyl (II), allerdings in sehr schlechter Aus-



beute, da die Reaktion sofort weiter geht. Da die Literatur-Beschreibung dieser Substanz etwas kurz ist, haben wir sie auch aus Benzidin durch Halbdiazotierung und Verkochung nach Bamberger³⁾ gewonnen und zum Vergleich ein Diacetyl-, Triacetyl- und Benzyliden-Derivat der Oxybase dargestellt. Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate haben sich als identisch erwiesen, so daß der bei den Kohlenwasserstoffen gefundene Reaktionsverlauf grundsätzlich auch für das Phenol sichergestellt ist. Es scheint aber, daß hier — wenigstens beim Arbeiten mit Chlorzink, wo die primär gebildete

¹⁾ I. Mitt.: B. 54, 2768 [1921].

²⁾ II. Mitt.: B. 55, 3095 [1922].

³⁾ A. 390, 160 [1912].