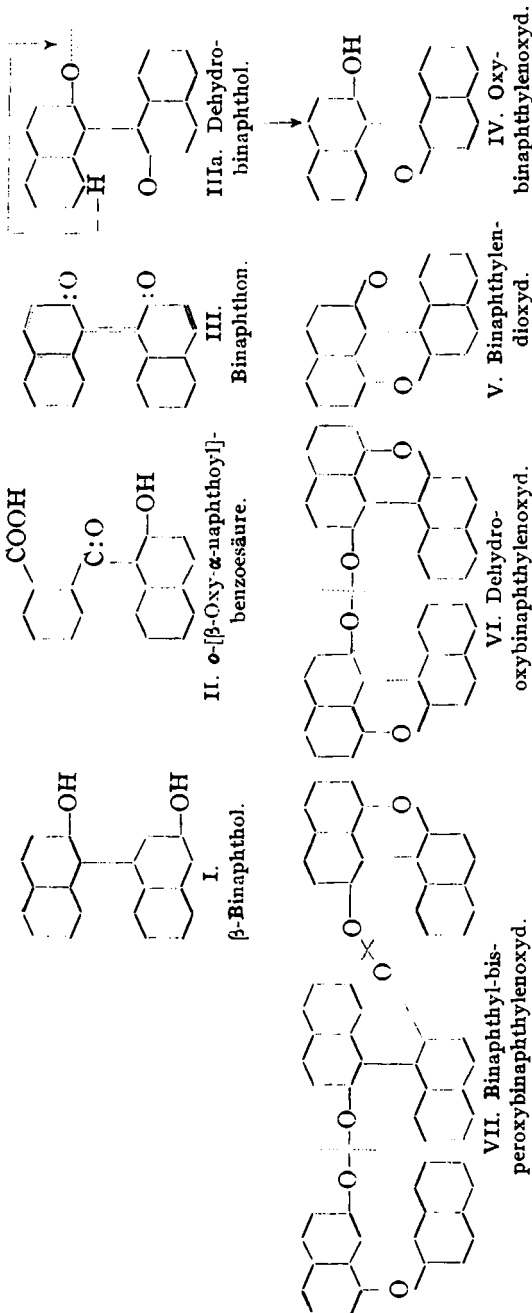


84. Alfred Rieche und Karl Jungholt: Die Oxydation des β -Binaphthols.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 9. Januar 1931.)



Die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf β -Binaphthol (I) ist schon öfter untersucht worden. So beschreibt H. Walder¹⁾ die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf β -Binaphthol in verdünnter alkalischer Lösung. Dabei erhält er als Hauptprodukt eine schön krystallisierende Säure, die er auf Grund eingehender Untersuchung als o-[[β -Oxy- α -naphthoyl]-benzoesäure (II) anspricht.

Später dehydrierten H. Bünzly und H. Decker²⁾ β -Binaphthol mit Ferricyankalium und hofften, dabei sein Chinon, das Binaphthon (III) zu erhalten. Auch hierbei soll als Hauptprodukt o-Oxynaphthoyl-benzoesäure (II) entstehen; daneben bildete sich aber auch ein neutraler Körper vom Schmp. 230°, der beim Sublimieren Binaphthylendioxyd (V) lieferte.

Die Dehydrierung von β -Binaphthol wurde dann von Pummerer und Frankfurter³⁾ genauer studiert; sie fanden, daß als erstes Reaktionsprodukt Oxybinaphthylendioxyd (IV) entsteht, wohl als Folge einer intramolekularen Disproportionierung des intermediär entstehenden Dehydrobinaphthols (IIIa). Oxybinaphthylendioxyd (V) läßt sich

¹⁾ B. 15, 2177 [1882], 16, 299 [1883].

²⁾ B. 38, 3268 [1905].

³⁾ B. 47, 1472 [1914], 52, 1416 [1919].

dann weiter zum Dehydro-oxybinaphthylendioxyd (VI) dehydrieren, einem Arylperoxyd, das in Lösung in ein Aroxyl, d. h. ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff, zerfällt.

R. Pummerer und A. Rieche⁴⁾ gelang es dann später, das allererste Dehydrierungsprodukt des Binaphthols abzufangen und in Form eines schön krystallisierenden, doppelten gemischten Peroxyds als Binaphthyl- β, β' -bis-peroxybinaphthylendioxyd (VII) zu isolieren. Dieses Peroxyd dissoziiert bemerkenswerterweise in Lösung in drei Bruchstücke, wobei das Mittelstück ein Radikal mit zwei einwertigen Sauerstoffatomen liefert, das dem Binaphthol (III) isomer ist.

Das erste Stadium der Oxydation des Binaphthols ist also geklärt. Dehydrierende Mittel, wie Ferricyankalium oder Silberoxyd, eliminieren zunächst den Wasserstoff der Hydroxylgruppen, und das entstehende Dehydro-binaphthol (IIIa) erleidet dann eine innere Disproportionierung zu Oxy-binaphthylendioxyd (IV), welches weiterhin der Dehydrierung zum Peroxyd (VI) und schließlich der Oxydation zu Binaphthylendioxyd (V) anheimfällt.

Die ersten labilen Stufen der Oxydation lassen sich jedoch nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln festhalten. Unter gewöhnlichen Bedingungen entstehen diese zwar zunächst auch, doch leiten sie unmittelbar zu einem oxydativen Abbau des Binaphthol-Moleküls über. Dieser Abbau besitzt einmal wegen seines Mechanismus und auch besonders wegen der Entstehung einiger wohldefinierter neuer Verbindungen ein gewisses Interesse⁵⁾.

1. Oxydation des β -Binaphthols durch Ferricyankalium.

Bünzly und Decker erhielten bei der Einwirkung von Ferricyankalium (2 Äquiv. auf 1 Mol. Binaphthol) bei Zimmer-Temperatur in erster Linie Oxynaphthoyl-benzoesäure und einen neutralen Körper, der bei der Destillation Binaphthylendioxyd lieferte. Bei der Nacharbeitung dieses Versuches erhielten wir im Filtrat vom Oxydations-Niederschlag immer noch viel unverändertes Binaphthol. Um die von den Autoren angegebene Ausbeute an Oxynaphthoyl-benzoesäure zu erhalten, wäre theoretisch mindestens die 4-fache Menge des angewendeten Oxydationsmittels nötig. Erst wenn auf 1 Mol. Binaphthol 3 Äquiv. Sauerstoff angewendet wurden, war bei unseren Versuchen das gesamte Binaphthol oxydiert. Wir erhielten dann neben anderen Produkten eine Säure, die in ihren Eigenschaften der von Walder beschriebenen recht ähnlich erscheint, aber keine Oxynaphthoyl-benzoesäure ist. Daneben beobachteten wir in geringer Menge das Auftreten eines neutralen, gut krystallisierenden, gelben Körpers, der roh bei 240° schmolz und nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 246—248° besaß. Dieser lieferte bei der Destillation Binaphthylendioxyd und ist vielleicht identisch mit dem von Bünzly und Decker beobachtetem neutralen Produkt.

Man kann die gelbe Verbindung in einer Ausbeute von 80% des angewandten Binaphthols erhalten, wenn man 1 Mol. mit 3 Äquiv. Ferri-

⁴⁾ B. 59, 2161 [1926].

⁵⁾ Die Versuchs-Ergebnisse wurden erstmalig in der Dissertat. von K. Jungholt, Erlangen, 1929 niedergelegt.

cyankalium bei 70—80° oxydiert. Hierbei bildet sich zunächst ein schmutzig violetter Niederschlag, der bald gelbbraun wird. Die Reaktion darf hierbei nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stde. dauern, da die Fällung sonst wieder in Lösung geht. Der gelbbraune Niederschlag besteht fast nur aus der bei 246—248° schmelzenden neutralen Verbindung. Sie krystallisiert sehr schön aus Benzol, Chlor-benzol oder Eisessig, und zwar stets mit 1 Mol. Krystall-Lösungsmittel, das sehr fest gehalten wird. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung der Lösungsmittel-freien Verbindung ergaben die Formel $C_{40}H_{22}O_5$.

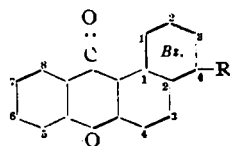
Konstitution der Verbindung $C_{40}H_{22}O_5$: Die vollständige Unlöslichkeit in Alkalien und die Erfolglosigkeit von Acetylierungsversuchen schließen die Anwesenheit von Carboxyl- und Hydroxylgruppen aus. Auch war mit Keton-Reagenzien keine Carbonylgruppe und mit Reduktionsmitteln kein peroxydischer Sauerstoff nachzuweisen. Kaliumpermanganat in Aceton-Lösung wird jedoch deutlich entfärbt. Also ist die Anwesenheit einer olefinischen Doppelbindung sehr wahrscheinlich. Beim Erwärmen mit alkohol. Kalilauge geht die Substanz mit gelber Farbe ziemlich schnell in Lösung und erleidet dabei eine Spaltung. (Nur kleine Mengen eines gelben Körpers blieben ungelöst zurück, der sich als Binaphthylendioxyd erwies, das wahrscheinlich aus Oxy-binaphthylendioxyd durch Oxydation an der Luft entstanden war.) Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhielten wir eine hellgelbe Fällung, die zur Hälfte in warmer verd. Sodalösung löslich war. Der in Soda unlösliche Teil gab mit konz. Schwefelsäure die charakteristische carminrote Farbe des Oxy-binaphthylendioxyds (IV) und wurde als dieses identifiziert. Durch quantitative Acetylierung⁶⁾ ließ sich zeigen, daß nur Oxy-oxyd als soda-unlöslicher Teil hinterbleibt.

Die Sodalösung schied beim Ansäuern etwa die gleiche Menge einer farblosen Säure ab, die in reinem Zustande bei 256° schmolz. Danach besteht also die Verbindung $C_{40}H_{22}O_6$ aus 1 Mol. Oxy-binaphthylendioxyd und 1 Mol. einer Säure. Da nach Walder¹⁾ Oxynaphthoyl-benzoesäure bei 256° schmelzen soll, war es natürlich naheliegend, nach dem Ergebnis der alkalischen Verseifung die gelbe Verbindung als Oxy-binaphthylendioxyd-ester der Oxynaphthoyl-benzoesäure anzusprechen. Jedoch würde sich dann statt $C_{40}H_{22}O_6$ die Summenformel $C_{38}H_{22}O_6$ berechnen. Es ließ sich nun zeigen, daß in der fraglichen Verbindung nicht Oxynaphthoyl-benzoesäure mit Oxy-binaphthylendioxyd verbunden ist, sondern eine bisher noch unbekannte Säure, deren Konstitution sich wie folgt aufklären ließ, und die wir als β -Naphthoxanthon-acrylsäure (VIII) oder besser als 1,2-Benzoxanthon-8-acrylsäure bezeichnen möchten⁷⁾.

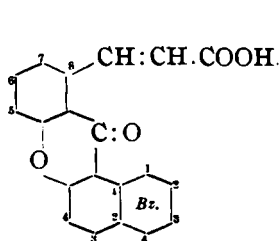
Auch mit konz. Schwefelsäure ließ sich die gelbe Verbindung in zwei Komponenten zerlegen. Hier bildete sich ebenfalls Oxy-binaphthylendioxyd neben einem Umwandlungsprodukt der Säure, das auch aus

⁶⁾ Nach Verley u. Bölsing, B. 34, 3354 [1901].

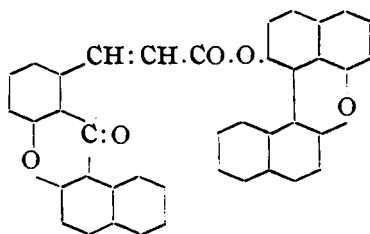
⁷⁾ Bei dieser Gelegenheit sei eine zweckmäßige Nomenklatur für Xanthon-Derivate vorgeschlagen, die sich vollständig an die bei den Benzanthrachinonen übliche Bezeichnungsweise anlehnt, und die auch der beim Xanthen üblichen Bezifferung gerecht wird; z. B. wäre dann eine Verbindung von nebenstehender Formel als *Bz*-4-Alkyl-1,2-benzoxanthon zu bezeichnen.



der reinen Säure unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure erhalten werden konnte. Damit ist nachgewiesen, daß der Körper $C_{40}H_{22}O_5$ ein Oxy-binaphthylenoxyd-ester der 1.2-Benzoxanthon-8-acrylsäure (IX) ist.



VIII. 1.2-Benzoxanthon-8-acrylsäure
(Naphthoxanthon-acrylsäure).



IX. Oxy-binaphthylenoxyd-ester der
Benzoxanthon-acrylsäure.

1.2-Benzoxanthon-8-acrylsäure
(β -Naphthoxanthon-acrylsäure), $C_{20}H_{12}O_4$ (VIII).

Ganz abgesehen vom Ergebnis der Analyse und Äquivalentgewichts-Bestimmung durch Titration, ist unsere bei 256° schmelzende Säure nicht identisch mit Oxynaphthoyl-benzoessäure, da auf keine Weise eine Hydroxylgruppe nachgewiesen werden konnte. Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe und grüner Fluorescenz, der Farbe der Xanthen-Derivate. Sie entfärbt Permanganat, wodurch die Anwesenheit einer olefinischen Doppelbindung wahrscheinlich gemacht wird. Zwar läßt sich die Doppelbindung mit Benzopersäure, Chlorjod usw. nicht nachweisen, doch ist das nicht verwunderlich, da gerade eine gewisse Reaktions-Trägheit gegen diese Reagenzien ein besonderes Kennzeichen von α, β -ungesättigten Säuren ist. So setzt sich die mit unserer Benzoxanthon-acrylsäure verwandte Zimtsäure mit Halogen oder Benzopersäure nur schwer um, Fumar- und Maleinsäure werden von Benzopersäure überhaupt nicht angegriffen⁸⁾. Für diese Reaktions-Behinderung sind sowohl der Doppelbindung benachbarte aromatische Reste als auch Carboxylgruppen verantwortlich zu machen.

Brom in siedendem Schwefelkohlenstoff wird zwar an die Benzoxanthon-carbonsäure angelagert, doch entsteht ein sehr zersetzliches rotgelbes Tetrabromderivat. Ebenso werden auch 2 Mol. Chlorjod angelagert. Zweifellos nimmt auch das pyron-artig gebundene Brücken-Sauerstoffatom Halogen auf. Das Halogen wird durch Aceton leicht wieder abgespalten.

Benzoxanthon-acrylsäure zeigt verschiedene bemerkenswerte Reaktionen und Umwandlungen, über die später einmal in anderem Zusammenhang berichtet werden soll. Hier sei nur eine Umwandlung erwähnt, die diese durch Essigsäure-anhydrid oder konz. Schwefelsäure erfährt. Es entsteht dabei ein hochschmelzender Körper, der aber noch dieselbe analytische Zusammensetzung und ebensolche Löslichkeits-Eigenschaften besitzt wie die ursprüngliche Säure. Durch längeres Erwärmen mit Natronlauge erhält man eine rückläufige Umwandlung in die Säure

⁸⁾ Böeseken u. Gelber, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158, C. 1927, I 725; s. dazu auch K. Bodendorf, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 268, 491 [1930]; C. 1930, II 3127.

vom Schmp. 256°. Wahrscheinlich liegen hier stereoisomere Formen vor, wie sie ja auch bei der Zimtsäure bekannt sind.

Benzoxanthon-acrylsäure kann auch direkt durch Oxydation von Binaphthol mit Ferricyankalium bei Zimmer-Temperatur erhalten werden. Ferner tritt sie bei der Oxydation mit Permanganat auf, wenn sich auch dieses Verfahren zur Darstellung weniger eignet, da die ungesättigte Säure dem weiteren Angriff des Oxydationsmittels leicht anheimfällt.

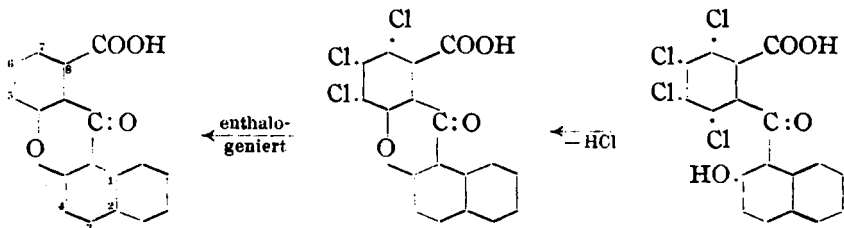
Wenn man Benzoxanthon-acrylsäure mit Permanganat behandelt, so erhält man eine um zwei Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatome ärmere Säure vom Schmp. 263–264° und der Formel $C_{18}H_{10}O_4$. Diese Säure ist 1,2-Benzoxanthon-8-carbonsäure (β -Naphthoxanthon-carbonsäure) (X). Es gelang, diese unseres Wissens noch nicht bekannte Säure in einer übersichtlichen Reaktion synthetisch zu gewinnen und dadurch ihre Konstitution und damit zugleich die Konstitution der Benzoxanthon-acrylsäure zu beweisen.

1,2-Benzoxanthon-8-carbonsäure (β -Naphthoxanthon-carbonsäure) (X)
(gemeinsam mit Elfriede Frühwald).

Man kann diese Säure sowohl durch Oxydation der Benzoxanthon-acrylsäure als auch in guter Ausbeute direkt durch Oxydation des β -Binaphthols mit viel Permanganat in der Wärme erhalten. Der normale Weg zu ihrer synthetischen Gewinnung wäre die Kondensation von Phthalsäure-anhydrid mit β -Naphthol zu *o*-Oxynaphthoyl-benzoessäure (II) und Bildung des Xanthon-Ringes durch Dehydrierung. Die Oxynaphthoyl-benzoessäure ließ sich aber bisher auf keine Weise aus Phthalsäure-anhydrid und β -Naphthol gewinnen. Wenn überhaupt Kondensation eintritt, entsteht, worüber demnächst berichtet werden wird, ein ganz anderes Produkt.

Synthese der 1,2-Benzoxanthon-8-carbonsäure (X).

Es ist jedoch eine Trichlor-naphthoxanthon-carbonsäure (Trichlor-benzoxanthon-carbonsäure) (XI) von Ullmann und Schmidt⁹⁾ dargestellt worden. Im Gegensatz zum Phthalsäure-anhydrid selbst bildet Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid mit β -Naphthol unter der Wirkung von Aluminiumchlorid in Acetylen-tetrachlorid Tetrachlor-oxynaphthoyl-benzoessäure (XII), die schon beim Erwärmen mit Sodalösung unter Abspaltung von HCl in 5,6,7-Trichlor-1,2-benzoxanthon-8-carbonsäure (XI) übergeht:



X. 1,2-Benzoxanthon-8-carbonsäure.

XI. 5,6,7-Trichlor-1,2-benzoxanthon-8-carbonsäure.

XII. Tetrachlor-oxynaphthoyl-benzoessäure.

⁹⁾ B. 52, 2098 [1919].

Die nach den Angaben von Ullmann und Schmidt von uns dargestellte Trichlor-benzoxanthon-carbonsäure krystallisierte aus Eisessig mit 1 Mol. des Lösungsmittels, das erst im Hochvakuum bei 180° entfernt werden konnte. Die Säure besaß dann einen Schmelzpunkt von 297°, unkor. (Ullmann und Schmidt: 273—275°, kor.).

Die chlor-haltige Säure wurde dann nach der ausgezeichneten Methode von Busch und Staritz¹⁰⁾ durch katalytische Hydrierung vom Halogen befreit. Dabei wurde eine Benzoxanthon-carbonsäure erhalten, die in allen ihren Eigenschaften mit der durch oxydativen Abbau des Binaphthols bzw. Abbau der Benzoxanthon-acrylsäure erhaltenen Säure identisch ist.

Schließlich wurde auch die Tetrachlor-methoxy-naphthoylbenzoesäure aus β -Naphthol-methyläther und Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid dargestellt. Sie krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, die bei 204° vorübergehend schmelzen, dann sofort wieder erstarren und bei 222° abermals scharf schmelzen. Bei der katalytischen Hydrierung nach Busch entsteht nicht etwa Methoxynaphthoylbenzoesäure, sondern auch hier tritt gleich Ringschluß zur Benzoxanthon-carbonsäure ein.

Durch diese Synthese ist wohl einwandfrei bewiesen, daß die beim oxydativen Abbau des Binaphthols entstehenden Säuren die von uns angenommene Konstitution einer Benzoxanthon-acrylsäure (VIII) und Benzoxanthon-carbonsäure (X) besitzen.

Die Natur der Oxydationsprodukte des β -Binaphthols in ihrer Abhängigkeit von den Reaktions-Bedingungen.

1. Oxydation mit Ferricyankalium: Die Dehydrierung von β -Binaphthol mit zwei Äquiv. Ferricyankalium wurde bereits in der Einleitung erörtert. Bei Gegenwart von Äther lassen sich die primär entstehenden Aroxyldikale abfangen und zur Assoziation bringen, wobei Peroxyde entstehen (VI, VII).

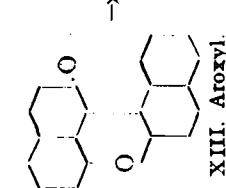
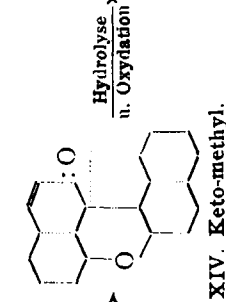
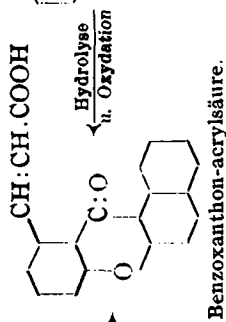
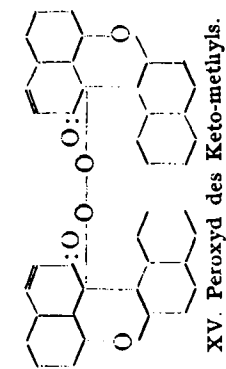
Verwendet man drei Äquivalente Ferricyankalium zur Oxydation bei Abwesenheit von Äther, so erhält man je nach der Temperatur verschiedene Produkte: Bei 0° wurden auch nach 8-stdg. Einwirkung noch 40% des Binaphthols unverändert zurückerhalten. Der entstehende Niederschlag sieht violett aus und enthält viel Dehydro-oxy-binaphthylenoxyd neben Benzoxanthon-acrylsäure und undefinierbaren Produkten. Bei Zimmer-Temperatur nimmt alles Binaphthol an der Reaktion teil. Der graue Niederschlag enthielt neben dem Natriumsalz der Säure und neben Ester auch jetzt Produkte, die noch nicht näher identifiziert wurden. Bei 40—50° erhält man ein dunkelgrünes Oxydationsprodukt, das neben wenig Säure und Ester hauptsächlich Oxy-binaphthylenoxyd enthält. Bei 70—80° haben sich die Verhältnisse so verschoben, daß man fast nur Benzoxanthon-acrylsäure-oxybinaphthylenoxyd-ester erhält. Es besteht also ein prinzipieller Unterschied zwischen der Reaktion bei tiefer und bei höherer Temperatur.

Nimmt man die Oxydation unter Eiskühlung bei Gegenwart von Alkohol vor, so geht die Reaktion nur bis zur Aroxyldbildung (VI, XIII). Das Aroxyld ist bei tiefer Temperatur einigermaßen beständig, so daß es mit Äther ausgeschüttelt werden kann. Beim Erwärmen mit Eisessig und Zinkstaub wird der braune Äther-Auszug gelbgrün. Er enthält jetzt fast reines Oxy-binaphthylenoxyd, entstanden durch Reduktion des Aroxylds. Diese Reaktion ist ein einfaches und rasches Verfahren zur Darstellung von Oxy-binaphthylenoxyd.

2. Oxydation mit Permanganat: Während bei der Verwendung von Ferricyankalium 3 Äquiv. genügen, um alles Binaphthol in Reaktion zu bringen, ist bei Verwendung von Permanganat eine ungleich größere Menge Oxydationsmittel

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. **31**, 232 [1918].

erforderlich. Erst bei der Einwirkung von 6 Äquiv. ließ sich kein Binaphthol mehr nachweisen. Die Produkte der Permanganat-Oxydation sind fast alle alkali-löslich. Es entstehen je nach der angewandten Menge an Oxydationsmittel die verschiedensten Substanzen, die zum größten Teil noch nicht identifiziert werden konnten. Das anfängliche Auftreten von violetten Oxydationsprodukten konnte hier nicht beobachtet werden. Unter geeigneten Bedingungen kann die Reaktion so geleitet werden, daß Benzoxanthon-acrylsäure entsteht. Mit viel Permanganat erhält man als Hauptprodukt Benzoxanthon-carbonsäure, während geringere Mengen Oxydationsmittel zu einer noch nicht identifizierten, in kochendem Alkali löslichen, gelben Verbindung führen, die aus Eisessig oder Chlor-benzol gut krystallisiert und bei 283° unt. Zers. und Braunfärbung schmilzt.



Bildungs-Mechanismus der Benzoxanthon-acrylsäure und ihres Oxy-binaphthylenoxyd-esters.

Es ist zunächst überraschend, daß bei der Oxydation eines Phenols in alkalischer Lösung ein Ester entsteht. Der Ester kann sich natürlich nicht sekundär aus Säure und Oxy-oxyd in alkalischem Medium bilden, sondern er muß direkt durch oxydative Sprengung eines Ringsystems entstehen. Wie wird nun das Molekül in dieser unsymmetrischen Weise afoxydiert?

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Oxydation mit Ferricyankalium prinzipiell nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen kann, indem bei niedriger Temperatur Säure, bei höherer in erster Linie Ester entsteht. Der Oxydations-Mechanismus bei niedriger Temperatur dürfte folgender sein: Zunächst entsteht Dehydro-binaphthol (IIIa) und daraus durch intramolekulare Disproportionierung Oxy-binaphthylenoxyd (IV), welches zum Aroxyl (XIII) dehydriert wird. Das Sauerstoff-Radikal reagiert dann in seiner tautomeren Keto-methyl-Form (XIV) und erleidet hydrolytische und zugleich oxydative Aufspaltung zur Benzoxanthon-acrylsäure.

Eine derartige Ringsprengung eines chinoiden Systems kann unter Umständen schon durch Luft-Sauerstoff vor sich gehen. So erhielt St. Goldschmidt¹¹⁾ aus Phenanthrenchinon durch Luft-Sauerstoff Diphensäure. Wenn man in eine warme Lösung des Dehydro-oxybinaphthylenoxyds, die ja auch Keto-methyl neben Aroxyl enthält, Luft-Sauerstoff einleitet, so erzielt man ebenfalls Aufspaltung des chinoiden Ringes unter Bildung von Benzoxanthon-acrylsäure. Diese Säure entsteht aber

¹¹⁾ B. 55, 3213 [1922].

auch, wenn man auf das Peroxyd des Keto-methyls (XV) in Lösung längere Zeit Luft-Sauerstoff einwirken läßt.

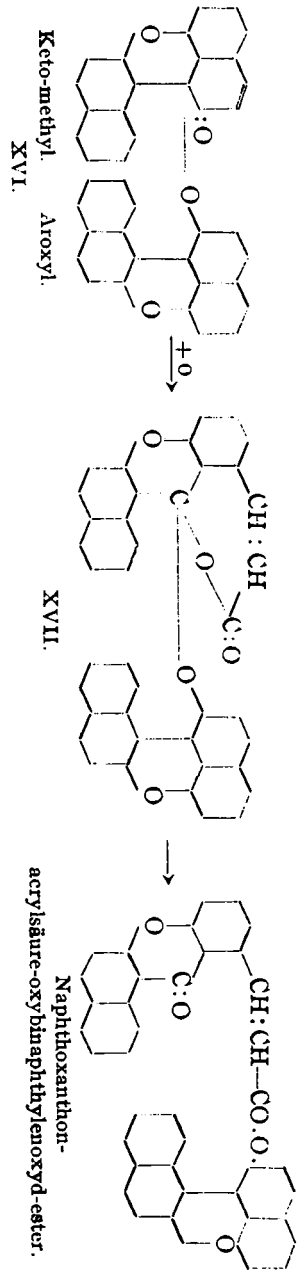
Die Oxydation bei höherer Temperatur ähnelt in ihrem Anfangs-Stadium der bei tieferer Temperatur durchaus. Doch ist hier anzunehmen, daß sich Keto-methyl und Aroxyyl zunächst zur Chinol-äther-Form des Dehydro-oxybinaphthylenoxyds (XVI) assoziieren. Der chinoide Ring des Keto-methyl-Teiles erfährt dann eine Sprengung unter Einlagerung eines Sauerstoffatoms, wobei vielleicht vorübergehend eine acetal-artige Zwischenverbindung (XVII) entsteht, die sich schließlich durch eine Art intramolekularer Umesterung stabilisiert. So entsteht dann der Benzoxanthon-acrylsäure-oxybinaphthylenoxyd-ester als Hauptprodukt der Oxydation des β -Binaphthols:

Beschreibung der Versuche.

1.2-Benzoxanthon-8-acrylsäure-oxybinaphthylenoxyd-ester (IX).

25 g β -Binaphthol¹²⁾ werden in einem Weithals-Kolben von 2 l Inhalt auf dem siedenden Wasserbade in 600 ccm 10-proz. Natronlauge in Lösung gebracht. Unter schnellem mechanischen Rühren läßt man eine heiße Lösung von 90 g Ferricyankalium in 400 ccm Wasser im Verlauf von etwa 20 Min. zutropfen. Die Reaktions-Temperatur muß zwischen 70° und 80° gehalten werden. Der zuerst entstehende, schmutzig violette Niederschlag verwandelt sich ziemlich schnell in einen gelbbraunen. Dieser geht jedoch bei längerer Versuchs-Dauer wieder in Lösung, weshalb die Reaktion nicht länger als $\frac{1}{2}$ Stde. dauern soll. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag auf dem Wasserbade getrocknet. Zur Entfernung leicht löslicher Verunreinigungen wird die Substanz mit wenig Eisessig kurz erwärmt. Der unlöslich hinterbleibende Ester wird am besten aus Chlor-benzol umkrystallisiert. Er schmilzt dann nicht ganz scharf bei 247°, bei

¹²⁾ Dargestellt nach Pummerer, Prell u. Rieche, B. 59, 2159 [1926]. In der Vorschrift ist ein Versehen hinsichtlich der Ferrichlorid-Menge unterlaufen. Die angegebene Menge bezieht sich nicht auf krystallisiertes, sondern auf wasser-freies FeCl_3 . Für 60 g β -Naphthol werden demnach 120 g $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ benötigt.



mehrständigem Trocknen im Hochvakuum¹³⁾ bei 180° verliert er sein Krystall-Lösungsmittel und schmilzt dann bei 248°.

Der Benzoxanthon-acrylsäure-oxybinaphthylenoxyd-ester ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester, wenig löslich in Benzol und Eisessig, etwas löslich in kaltem Chlor-benzol, gut löslich in heißem Chlor-benzol. In Alkalien löst er sich in der Kälte nicht, jedoch bei längerem Erwärmen unter Spaltung. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper zunächst mit leuchtend rotbrauner Farbe. Die Färbung wird jedoch bald mißfarbig und geht nach einigen Minuten in blaugrün über.

Bei 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkohol. Kali geht der Ester unter Spaltung in Lösung. Beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin auf dem Wasserbade verändert sich der Ester nicht. Auch Kochen mit Eisessig und Zinkstaub läßt unverändert, Phenyl-hydrazin in Eisessig wirkt auch in längerer Zeit nicht ein. Der Ester verbindet sich mit den verschiedensten Lösungsmitteln im Molekularverhältnis 1:1, die sehr festgehalten werden. Die krystallbenzol-haltige Verbindung verlor bei mehrständigem Erhitzen im Hochvakuum bei 180° 12% an Gewicht, was 1 Mol. Benzol entspricht.

Benzoxanthon-acrylsäure-oxybinaphthylenoxyd-ester: 1. mit Krystall-Benzol: 5.674 mg Sbst.: 17.367 mg CO₂, 2.298 mg H₂O.

C₄₀H₂₂O₅ + C₆H₆. Ber. C 83.61, H 4.27. Gef. C 83.50, H 4.53.

2. mit Krystall-Chlor-benzol: 0.1683 g Sbst.: 0.4922 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

C₄₀H₂₂O₅ + C₆H₅Cl. Ber. C 79.53, H 3.92. Gef. C 79.75, H 4.14.

3. Lösungsmittel-frei: 0.0945 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0344 g H₂O. — 0.1041 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0368 g H₂O.

C₄₀H₂₂O₅. Ber. C 82.45, H 3.81. Gef. C 82.50, 82.65, H 4.07, 3.96.

Molekulargewicht, ebullioskopisch nach der Mikro-methode von A. Rieche¹⁴⁾: 0.0243 g Sbst. (in 4.424 g Chlor-benzol, K = 4370): ΔT = 0.042°. — C₄₀H₂₂O₅. Mol.-Gew. ber. 582.1, gef. 571.5.

Verseifung des Benzoxanthon-acrylsäure-oxybinaphthylenoxyd-esters: 6 g Ester wurden 1 Stde. mit einem Gemisch von 50 ccm 50-proz. Kalilauge und 50 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erwärmt. Dann wurde von 0.45 g entstandenem Binaphthylendioxyd abfiltriert. Beim Ansäuern mit Salzsäure fielen aus dem Filtrat 4.7 g eines Gemisches von Oxy-binaphthylenoxyd und 1.2-Benzoxanthon-8-acrylsäure aus. Durch Eindampfen des sauren Filtrats ließ sich noch 0.6 g unreine Säure gewinnen. Die Säure wurde aus dem Niederschlag mit verd. warmer Sodalösung herausgelöst. Erhalten wurden 2 g Säure, während 1.65 g Oxy-oxyd hinterblieben. Es entstehen also, das Binaphthylendioxyd als Oxy-oxyd gerechnet, äquimolekulare Mengen Säure und Oxy-oxyd. Letzteres wurde als Acetyl-Derivat vom Schmp. 199° isoliert. Durch quantitative Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin ließ sich zeigen, daß nahezu reines Oxy-oxyd als soda-unlöslich hinterbleibt. Auch durch 1-stdg. Stehen in konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur

¹³⁾ Trocknungen im Vakuum bei höherer Temperatur lassen sich sehr leicht in dem von dem einen von uns Chem.-Ztg. 50, 891 [1926] beschriebenen Trockenkreuz mit Umlauf-Vorrichtung durchführen.

¹⁴⁾ B. 59, 2181 [1926]. Pregl, Die quantitative organische Mikro-analyse, Berlin 1930, S. 235.

wird der Ester gespalten. Hierbei entsteht gleichfalls 1 Mol. Oxy-oxyd und ein hochschmelzendes Umwandlungsprodukt der Säure, das man auch aus normaler Säure mit konz. Schwefelsäure erhält.

Darstellung der 1.2-Benzoxanthon-8-acrylsäure (VIII).

Man oxydiert 25 g β -Binaphthol in 600 ccm 10-proz. Natronlauge mit 88 g Ferricyankalium, gelöst in 500 ccm Wasser, bei Zimmer-Temperatur. Im Oxydations-Niederschlag befindet sich das Natriumsalz der Benzoxanthon-acrylsäure, das man mit wenig heißem Alkohol herauslösen kann, woraus es sich in noch braungefärbten Krystallen abscheidet. Durch Einengen der Mutterlauge werden weitere Anteile erhalten. Die freie Säure erhält man beim Aufkochen des Salzes mit verd. Salzsäure. Zur Reinigung empfiehlt es sich, diese abwechselnd aus Eisessig und Chlor-benzol umzulösen. Sie bildet feine, haarförmige, fast farblose Krystalle, die sich zu Nestern zusammenballen vom Schmp. 256° unt. Zers. und Braunfärbung.

Benzoxanthon-acrylsäure kann auch durch Oxydation von β -Binaphthol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten werden, doch eignet sich diese Methode wegen der Entstehung der verschiedensten Nebenprodukte weniger zu ihrer Gewinnung.

Die Säure ist schwer löslich in Benzol, sehr schwer in Äthyl- und Methylalkohol, leicht löslich in heißem Eisessig und Chlor-benzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich gelbgrün mit grüner Fluorescenz.

Das Natriumsalz der Säure ist in Wasser schwer löslich, desgleichen auch in Sodalösung und Natronlauge; leicht löslich ist es in heißem Alkohol. Benzoxanthon-acrylsäure entfärbt alkalische Permanganat-Lösung und wird dabei zu 1.2-Benzoxanthon-8-carbonsäure abgebaut. Phenylhydrazin und Semicarbazid wirken nicht ein; auch Benzopersäure reagiert nicht. Brom in siedendem Schwefelkohlenstoff wird angelagert, doch entsteht ein Tetra-brom-Derivat, auch reagiert die Säure mit 2 Mol. Chlorjod. Die rotgelben Halogen-Derivate sind wahrscheinlich Oxoniumsalze. Das gesamte Halogen ist locker gebunden und läßt sich bei längerem Stehen oder kurzem Kochen mit Aceton wieder vollständig abspalten.

0.1169 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0438 g H₂O. — 0.0190, 0.0225 g Sbst. in 4.208 g Eisessig: $\Delta T = 0.049^\circ$, 0.054° .

C₂₀H₁₂O₄. Ber. C 75.92, H 3.83, Molgew. 316.

Gef. „ 75.82, 75.73, „ 3.86, 4.00, „ 283, 304.

Titration mit Alkali in heißem 50-proz. Alkohol (Phenol-phthalein, überschüssige $n/_{10}$ -NaOH vorgelegt und mit $n/_{10}$ -HCl zurücktitiert): 0.1319 g Sbst.: 4.18 ccm $n/_{10}$ -NaOH = 100.3% Benzoxanthon-acrylsäure; 0.1500 g Sbst.: 4.73 ccm $n/_{10}$ -NaOH = 99.5% Benzoxanthon-acrylsäure.

Darstellung der 1.2-Benzoxanthon-8-carbonsäure (X).

1. Durch Oxydation von β -Binaphthol: 50 g β -Binaphthol werden in 1200 ccm 10-proz. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade in Lösung gebracht. Unter ständigem Erwärmen und sehr schnellem Rühren trägt man dann in etwa 2 Stdn. 150 g pulverisiertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen ein. Die Reaktion wird zeitweise sehr heftig und muß gegebenenfalls durch Einspritzen von kaltem Wasser gemildert werden. Man rührt nun noch $\frac{1}{2}$ Stde. und erwärmt eine weitere Stunde. Hierauf

wird noch heiß abgesaugt und der Niederschlag mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Aus der alkohol. Lösung krystallisiert beim Abkühlen das Natriumsalz der Benzoxanthon-carbonsäure aus. Erhalten 18 g. Durch Einengen der alkohol. Mutterlauge können noch etwa 5 g Salz gewonnen werden.

Die mit Salzsäure erhaltene freie Benzoxanthon-carbonsäure krystallisiert aus Eisessig oder Chlor-benzol in fast weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 263–264⁰, nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100⁰: Schmp. 261⁰. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Benzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich grüngelb mit grüner Fluorescenz. Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, Alkalien lösen nur in der Wärme.

0.2294 g Sbst.: 0.6518 g CO₂, 0.0755 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.46, H 3.48. Gef. C 74.24, 74.46, H 3.53, 3.58.

2. Durch Synthese (E. Frühwald): a) Aus Trichlor-benzoxanthon-carbonsäure: Nach Ullmann und Schmidt (a. a. O.) wurde aus Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und β-Naphthol in Acetylen-tetrachlorid mit Aluminiumchlorid Tetrachlor-oxy-naphthoylbenzoesäure (XII) dargestellt und der Xanthonring unter Abspaltung von HCl durch kurzes Erwärmen mit Alkali geschlossen. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 301⁰. Es enthält 1 Mol. Eisessig, das sehr fest gehalten und erst bei mehrstündigem Trocknen bei 180⁰ im Hochvakuum abgegeben wurde.

4.270 mg Sbst.: 8.260 mg CO₂, 1.021 mg H₂O.

C₁₈H₇O₄Cl₃ + CH₃.COOH. Ber. C 52.93, H 2.44. Gef. C 52.78, H 2.67.

Die lösungsmittel-freie Trichlor-benzoxanthon-carbonsäure (XI) schmolz bei 297⁰; sie wurde nun nach Busch und Staritz (a. a. O.) in folgender Weise katalytisch hydriert: 0.6 g Säure wurden mit 150 ccm Alkohol übergossen, wobei sich anfänglich nur ein kleiner Teil löste. Dann wurde mit 30 ccm 10-proz. äthylalkohol. Kalilauge versetzt, 9 g palladiertes Calciumcarbonat und 1¹/₂ ccm Hydrazin-Hydrat zugefügt und 1 Stde. auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung wurde heiß filtriert, angesäuert und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand wurde dann mit heißem Eisessig aufgenommen und die Eisessig-Lösung mit Wasser verdünnt. Das hierbei ausfallende Rohprodukt zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmp. von 263–264⁰. Nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum bei 100⁰ war der Schmp. auf 261⁰ gesunken.

b) Aus Tetrachlor-methoxy-naphthoyl-benzoesäure: Äquimolare Mengen von Tetrachlor-phthalsäure-anhydrid und β-Naphthol-methyläther werden wie bei der Darstellung der Tetrachlor-oxy-naphthoyl-benzoesäure in Acetylen-tetrachlorid durch Aluminiumchlorid und 1-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur, sowie 1¹/₂-stdg. gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels mit Wasserdampf und dem Aufkochen des Rückstandes mit verd. Salzsäure krystallisiert man erst aus Eisessig, dann aus Chlorbenzol um. Die Tetrachlor-methoxy-naphthoyl-benzoesäure schmilzt zunächst bei 204⁰, erstarrt jedoch sofort wieder und schmilzt dann scharf bei

222⁰. Die Hydrierung wurde wie oben mit Palladium und Hydrazin-Hydrat in alkalischer Lösung vorgenommen. Dabei tritt gleichzeitig Bildung des Xanthonringes ein, so daß man auch hier Benzoxanthon-carbonsäure erhält.

Darstellung von Oxy-binaphthylenoxyd (IV).

35 g Binaphthol werden in 400 ccm 10-proz. Natronlauge unter Erwärmen gelöst und auf etwa 0⁰ abgekühlt. Ferner kühlt man eine Lösung von 48 g Ferricyankalium in 400 ccm Wasser, denen man 250 ccm Alkohol zugemischt hat, in einem großen Scheidetrichter ebenfalls auf etwa 0⁰ ab. Nachdem in den Scheidetrichter noch einige Stücke Eis gegeben wurden, setzt man die Binaphthol-Lösung portionsweise zur Ferricyankalium-Lösung wobei jedesmal kräftig durchgeschüttelt wird. Die Temperatur muß mit Eis auf etwa 0⁰ gehalten werden. Das gesamte Binaphthol muß man in etwa 5 Min. zufügen, worauf noch weitere 5 Min. geschüttelt wird. Dabei entsteht ein feinkörniger, schmutzig-violetter Niederschlag von Dehydrooxybinaphthylenoxyd (VI). Nun werden 400–600 ccm Äther zugegeben, und es wird nochmals kräftig durchgeschüttelt. Dann läßt man die Schichten sich trennen, was meistens nur unvollkommen vor sich geht. Die ätherische Lösung, die noch ziemlich viel von der wäßrigen Suspension enthält, wird durch ein großes trocknes Faltenfilter rasch filtriert und sofort mit 100–200 ccm Eisessig und viel Zinkstaub versetzt. Auf dem Wasserbade destilliert man den Äther ab und versetzt mit Zinkstaub, bis die Lösung hell gelbgrün wird. Die abgekühlte Eisessig-Lösung wird nun in einem Kolben, der viel Eiswasser enthält und kräftig geschüttelt wird, einfiltriert. Hierbei scheidet sich das Oxy-binaphthylenoxyd in hellgrünen Flocken ziemlich rein ab. Diese werden, um Oxydation an der Luft zu vermeiden, möglichst unter Aufblasen von Kohlensäure abgesaugt, gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute bis zu 60%.

85. Ernst Müller und Franz Hüther: Über Halogenverbindungen der Butan-Reihe.

(Eingegangen am 15. Januar 1931.)

Bei der Darstellung von Trichlor-äthylen aus Tetrachloräthan durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhält man außer dem Trichlor-äthylen einen noch höhersiedenden Anteil, den sog. „Tri-Nachlauf“, von dem uns durch die Dr. Alexander Wacker-Werke, Gesellschaft für elektrochemische Industrie, München, liebenswürdigerweise eine größere Menge zur Untersuchung überlassen wurde. Wir nahmen diese vor in der Annahme, daß sich in diesem Nachlauf bisher noch unbekannte Halogenkohlenwasserstoffe finden würden.

„Tri-Nachlauf“ wurde einer wiederholten sorgfältigen, fraktionierten Destillation unterworfen, bei der, außer einer Anzahl nicht einheitlich siedender Fraktionen, nur ein einziger, bei 67–68⁰/10 mm konstant siedender Anteil erhalten wurde. Es handelt sich bei dem „Tri-Nachlauf“ also im wesentlichen um ein Gemisch vieler Substanzen. Vor allem wurde gefunden, daß sich das beigemengte Hexachlor-äthan, CCl₂, CCl₃, durch fraktionierte Destillation nicht entfernen läßt, da es aus allen Fraktionen nach längerem