

68. Otto Behagel und Hans Freieseher:
Umlagerung von Phenol-äthern bei höherer Temperatur, II. Mitteil.:
Die Umlagerung des Phenol-[[β -naphtho-methyl]-äthers.

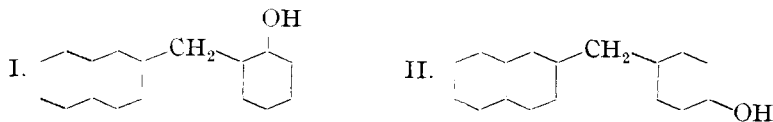
[Aus. d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 22. Januar 1935.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, daß, im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur, Phenol-benzyläther sich ohne Zusatz irgendeines Aufspaltungsmittels, wie z. B. von Chlorzink oder konz. Salzsäure, beim Erhitzen auf Temperaturen über 220° in die isomeren Benzyl-phenole umlagern lassen. Neben den Umlagerungsprodukten entstehen stets noch die entsprechenden freien Phenole und auch oft dibenzylierte Phenole. Die Bildung dieser Nebenprodukte beruht auf der Fähigkeit des Benzylrestes, vom Äther-Sauerstoff zum Kern-Kohlenstoff zu wandern, wobei der Benzylrest sich, wie wir beweisen konnten, nicht nur auf das Molekül beschränkt, dem er ursprünglich angehört hat, sondern vielmehr auch in einen anderen Molekülverband überzugehen vermag.

Um festzustellen, ob neben dem Benzylrest auch noch andere Reste der gleichen Reaktion fähig sind, haben wir die Untersuchungen zunächst auf den β -Naphtho-methyl-Rest ausgedehnt. Erhitzt man den Phenyl-[[β -naphtho-methyl]-äther einige Zeit auf höhere Temperatur, so geht die ursprünglich weiße, krystallinische Verbindung in einen dunkel gefärbten Sirup über, dem mit Alkali ein Gemisch verschiedener Phenole entzogen werden kann. Bei der Destillation im Hochvakuum finden sich freies Phenol und eine größere Menge eines hochsiedenden, krystallisierenden Stoffes, dessen Löslichkeit in Alkali ebenso wie der positive Ausfall der Eisenchlorid-Reaktion zeigen, daß es sich um ein Phenol handeln muß. Die Substanz ist jedoch nicht einheitlich, sondern besteht aus einem Gemisch von Isomeren, die durch fraktionierte Krystallisation voneinander getrennt werden können und sich als *o*- und *p*-[[β -Naphtho-methyl]-phenol erwiesen haben.

Da die beiden Verbindungen nicht bekannt gewesen sind, haben wir sie, um sie zu identifizieren, auch auf anderen Wegen hergestellt. Das *o*-[[β -Naphtho-methyl]-phenol erhielten wir nach der Methode von Claisen²⁾ aus Phenol-natrium und β -[[Brom-methyl]-naphthalin in einer Lösung von Toluol, während das *p*-[[β -Naphtho-methyl]-phenol nach der von Zincke und Walter angegebenen Methode³⁾ aus β -[[Brom-methyl]-naphthalin und Phenol in Gegenwart von Zink gewonnen wurde. Auf Grund der Misch-Schmelzpunkte konnten wir einwandfrei feststellen, daß es sich, wie oben erwähnt, tatsächlich um *o*- und *p*-[[β -Naphtho-methyl]-phenol (I und II) handelt:



Dieses Ergebnis zeigt, daß auch der β -Naphtho-methyl-Rest in ähnlicher Weise wie der Benzyl-Rest zur Umlagerung befähigt ist, lediglich mit dem Unterschied, daß aus den Phenol-benzyläthern überwiegend *p*-Benzyl-phenole, hier dagegen auch die *o*-Verbindung in größerer Menge gebildet werden.

¹⁾ B. **67**, 1368 [1934].

²⁾ A. **442**, 239 [1925].

³⁾ A. **334**, 373 [1904].

Wir nehmen an, daß der Reaktions-Verlauf bei der Umlagerung des Phenyl- $[\beta]$ -naphtho-methyl-äthers in der gleichen Weise zu deuten ist wie bei der Umlagerung der Phenol-benzyläther, denn auch im oben erwähnten Falle ist freies Phenol bei der Umsetzung entstanden. Allerdings müßte sich außer diesem noch Di- $[\beta]$ -naphtho-methyl-phenol im Reaktionsgemisch finden lassen. Und wir erhielten ein hochsiedendes Produkt, das aber ölig anfiel, nicht zum Krystallisieren zu bringen war und der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Umsetzung des Phenol- $[\beta]$ -naphtho-methyl-äthers mit anderen höhermolekularen Äthern wird jedoch endgültig erweisen, ob nicht nur, wie wir oben gezeigt haben, die Umlagerung innerhalb seines Moleküls, sondern ob auch die Übertragung des Naphtho-methyl-Restes in ein anderes Molekül durchführbar ist. Vorversuche weisen übrigens darauf hin, daß durch Anwendung von Äthern die Einführung eines Restes nicht nur in das Molekül eines anderen Äthers, sondern auch in das von Aminen möglich ist.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung des Phenol- $[\beta]$ -naphtho-methyl-äthers.

60 g des Äthers, der nach der Vorschrift von Schorigin⁴⁾ dargestellt worden war, wurden 24 Std. in Gegenwart eines Stücks Zink im Luftbade auf 250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt erstarrte beim Abkühlen nicht mehr, sondern blieb ölig. Es wurde in Toluol aufgenommen und erschöpfend mit Claisenscher Kalilauge ausgezogen. Die alkalische Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure eine reichliche Menge Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft, dann wurde der Rückstand (50 g) im Vakuum destilliert: 1. Frakt.: Sdp.₁₅ 89° (10 g); sie besteht aus Phenol. 2. Frakt.: Sdp.₂ 190—200° (22 g); sie stellt ein schwach gelb gefärbtes Öl dar, das erst nach längerem Anreiben zu einer festen Masse erstarrt, die aus einem Gemisch der isomeren $[\beta]$ -Naphtho-methyl-phenole besteht. Zur Trennung der Isomeren löst man die Substanz in heißem Petroläther (Sdp. 70—80°), aus dem sich beim Abkühlen zunächst die *p*-Verbindung ölig am Boden abscheidet. Man gießt von diesem Öl die klare Lösung ab, aus der nun die *o*-Verbindung auskrystallisiert. Durch weiteres Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man das *p*- $[\beta]$ -Naphtho-methyl-phenol mit dem Schmp. 96°, das *o*- $[\beta]$ -Naphtho-methyl-phenol mit dem Schmp. 69°. Die Misch-Schmelzpunkte mit den auf anderen Wegen dargestellten Produkten (s. u.) zeigen keine Depression.

Die dritte Fraktion, Sdp.₂ 258°, bestand aus einem sehr dickflüssigen, gelben Öl, das zu einem Harz erstarrt, nicht zum Krystallisieren zu bringen war und nicht näher untersucht wurde.

Darstellung des *o*- $[\beta]$ -Naphtho-methyl-phenols.

In Anlehnung an die bekannte Vorschrift von Claisen⁵⁾ zur Darstellung *o*-benzylierter Phenole werden 19 g Phenol in 100 ccm absol. Toluol gelöst, in die Lösung 5 g Natrium-Draht gepreßt und nun langsam eine Lösung von 45 g β -[Brom-methyl]-naphthalin in 200 ccm absol. Toluol zugetropft. Die Reaktion setzt unter Erwärmen ein und braucht nur von Zeit zu Zeit

⁴⁾ B. 59, 2509 [1926].

⁵⁾ A. 442, 239 [1925].

durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt zu werden. Gegen Ende erlitzt man noch einige Zeit im Ölbade zum Sieden, saugt nach dem Abkühlen von dem abgeschiedenen Natriumbromid ab und wäscht mehrmals mit Toluol nach. Die toluolische Lösung wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Abdampfen des Toluols im Vakuum destilliert. Man erhält das *o*-[β -Naphtho-methyl]-phenol als ein bei $189^{\circ}/2$ mm siedendes Öl, das beim Anreiben erstarrt und nach dem Umlösen aus Petroläther (Sdp. $70\text{--}80^{\circ}$) schöne Krystallnadeln bildet; Schmp. 69° .

0.0645 g Sbst.: 0.1409 g CO_2 , 0.0233 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 86.77, H 5.98. Gef. C 87.04, H 6.11.

Darstellung des *p*-[β -Naphtho-methyl]-phenols.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen bekannten Vorschriften zur Darstellung *p*-benzylierter Phenole verfahren wir folgendermaßen: 9 g Phenol werden auf dem Wasserbade mit 21 g β -[Brom-methyl]-naphthalin zusammengesmolzen und zur Mischung etwas Zink gegeben. Die Reaktion setzt dann unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung ein; läßt diese nach, so erwärmt man noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt ohne weitere Reinigung bei 2 mm Druck. Das *p*-[β -Naphtho-methyl]-phenol geht bei $192^{\circ}/2$ mm zunächst ölig über und scheidet sich aus Petroläther in weißen Nadeln vom Schmp. 96° ab.

0.0416 g Sbst.: 0.1328 g CO_2 , 0.0223 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 86.77, H 5.98. Gef. C 87.06, H 6.28.

69. Robert Schwarz und Heinz Achenbach: Über das Stickstoffperoxyd NO_3 .

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 18. Januar 1935.)

Im Anschluß an die kürzlich durchgeführte Darstellung des Schwefeltetroxyds¹⁾ stellten wir Versuche über die Wirkung der Glimmentladung auf Stickstoffdioxid-Sauerstoff-Gemische an. Wir hofften, auf diesem Wege ein bisher noch nicht isoliertes, mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen aber bereits mehrfach beobachtetes, höheres Oxyd des Stickstoffs zu erfassen. Es gelang in der Tat, unter geeigneten Versuchsbedingungen, dieses Oxyd, welches der Formel NO_3 entspricht, darzustellen und zu charakterisieren.

Daß bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Gemische von Stickstoffdioxid und Sauerstoff unter Verschwinden der braunen Farbe ein neues Oxyd gebildet wird, hat bereits im Jahre 1881 Berthelot festgestellt²⁾. Im gleichen Jahre beobachteten Hautefeuille und Chappuis³⁾, daß das Spektrum eines neuen Oxyds auftrat, wenn sie ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff durch einen Siemens-Ozonisator leiteten. Sie gaben dem Oxyd, allerdings ohne nähere Begründung, die Formel N_2O_6 . Später

¹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 271 [1934].

²⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] **35**, 227 [1881]; Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 432 [1881].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 80, 134, **94**, 1111, 1306 [1881].