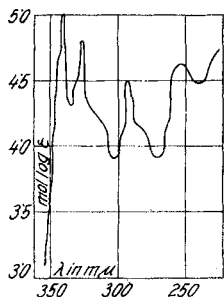


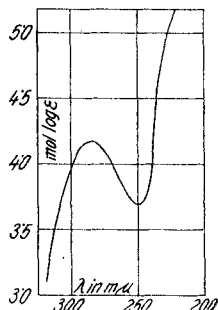
236. Kurt Brass und Robert Patzelt: Über das Waldersche „Dinaphthyl“, über 1.1'-Dinaphthyl und über die Ultraviolet-Absorption des β -Dinaphthylenoxyds.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutschen Techn. Hochschule Prag.]
(Eingegangen am 22. Mai 1937.)

Zum Vergleich der in der vorangehenden Abhandlung¹⁾ beschriebenen Extinktionskurven von 2.7.2'.7'-Tetraoxy-dinaphthyl und von 3.4.3'.4'-Tetraacetoxy-dinaphthyl hatten wir ursprünglich 1.1'-Dinaphthyl nach H. Walder dargestellt²⁾ und seine Extinktion im Ultraviolett spektrophotometrisch gemessen. Wir erhielten eine Absorptionskurve, die in Abbild. 1 wiedergegeben ist. Sie ist charakterisiert durch 4 Maxima (340, 327, 293 und 253.5 $m\mu$) und



Abbild. 1.



Abbild. 2.

durch 4 Minima (335, 304, 271 und 240 $m\mu$). Die dazugehörigen molaren $\log \epsilon$ betragen 5.01, 4.81, 4.51 und 4.63 bzw. 4.31, 3.91, 3.91 und 4.48. Diese Kurve ist völlig verschieden von der Absorptionskurve des 1.1'-Dinaphthyls, die M. Pestemer und J. Cecelsky veröffentlicht haben³⁾. Die Genannten verwendeten ein nach der Methode von F. Ullmann und J. Bielecki gewonnenes 1.1'-Dinaphthyl⁴⁾. Wir mußten daher Dinaphthyl auch nach dieser Methode herstellen und von letzterem ebenfalls die Absorption messen. Die erhaltene Kurve ist dargestellt in der Abbild. 2, aus der man sofort ersieht, daß sie mit der von Pestemer und Cecelsky ermittelten Kurve identisch ist. Sie zeigt ein Maximum der Extinktion bei 285 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4.16$) und ein Minimum bei 249 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3.69$).

Steht also einerseits die Verschiedenheit der Absorptionskurven 1 und 2 fest, so besteht andererseits Übereinstimmung in den spektrophotometrischen Aufnahmen der Extinktionen der beiden Tetraoxy-dinaphthyle, die in der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ (S. 1348) enthalten sind, und jener des Dinaphthyls von Ullmann und Bielecki (Abb. 2).

Es ist selbstverständlich, daß die nach beiden Methoden gewonnenen 1.1'-Dinaphthyle (im folgenden mit W, bzw. U bezeichnet) auf das peinlichste gereinigt und nur in diesem Zustand für die optische Untersuchung verwendet wurden. Diese sorgfältig gereinigten Dinaphthyle zeigten nun in der Tat sehr bedeutende Unterschiede. Dinaphthyl W krystallisiert in schwach gelben, flachen Nadeln oder Blättchen, Dinaphthyl U in farb-

¹⁾ S. 1341.

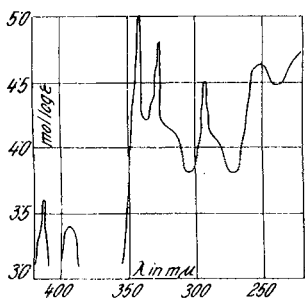
²⁾ B. **15**, 2166 [1882].

³⁾ Monatsh. Chem. **59**, 113 [1932].

⁴⁾ B. **34**, 2184 [1901].

losen Blättchen. Der Schmelzpunkt beider Dinaphthyle ist allerdings gleich und beträgt 154° . Der Schmelzpunkt ihrer Mischung aber liegt bei 128° , was einer Depression von 26° entspricht. Während ferner Dinaphthyl W ein kristallisiertes Pikrat bildet⁵⁾, reagiert Dinaphthyl U mit Pikrinsäure weder in Lösung noch beim Zusammenschmelzen der Komponenten. In dem sehr umfangreichen bisherigen Schrifttum über 1.1'-Dinaphthyl⁶⁾ ist kein Hinweis zu finden auf die abweichenden Eigenschaften des Walderschen „Kohlenwasserstoffs“, und es scheint, daß die Arbeit von Walder bis in die neueste Zeit keine Nachprüfung erfahren oder überhaupt erneutes Interesse der Chemiker erweckt hat.

Unter genauester Einhaltung der von Walder gegebenen Vorschrift haben wir Dinaphthyl mehrmals hergestellt, sind aber immer zu dem gleichen Dinaphthyl W gelangt, dessen kennzeichnendste Eigenschaften oben erwähnt wurden. Auch in seinen Mutterlaugen fand sich kein anderer Stoff. Die Verbrennung von Dinaphthyl W aber ergab eine Elementarzusammensetzung, die jener von Dinaphthylenoxyd entspricht. Daraufhin haben wir β -Dinaphthylenoxyd hergestellt, das wir nach der Darstellungsart von A. P. Dianin⁷⁾ und nach sorgfältiger Reinigung in Form



Abbild. 3.

schwach gelber Nadelchen oder Blättchen vom Schmp. 154° erhielten. Seine Mischung mit Dinaphthyl W schmolz ohne Depression, die Mischung mit Dinaphthyl U schmolz bei 128° , also wiederum mit einer Depression von 26° . Seine Ultraviolettaborption zeigt die Abbild. 3. Man erkennt in dieser Kurve 4 Maxima (341.5 , 327.5 , 293 und 252 $m\mu$) und 4 Minima (336 , 305 , 272 und 238.5 $m\mu$) der Extinktion. Die molaren $\log \epsilon$ sind 5.01 , 4.81 , 4.51 und 4.63 bzw. 4.21 , 2.81 , 3.81 und 4.48 . Vergleicht man die Kurve mit der Ultraviolettaborption von Dinaphthyl W in Abbild. 1, so wird ohne weiteres

klar, daß die beiden Stoffe einander gleich sind. Die schwache Extinktion im sichtbaren Bereich, die in Kurve 3 erscheint, ist auf eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung des Dinaphthylenoxyds zurückzuführen. Letztere

⁵⁾ Über das Pikrat von Dinaphthyl W s. Versuchsteil.

⁶⁾ In der folgenden Zusammenstellung beachte man die Verschiedenheit der Schmp. — F. Lossen, A. **144**, 77 u. 88 [1867], Schmp. 154° ; W. Smith, B. **10**, 1272 u. 1603 [1877], Schmp. 147° ; C. Willgerodt u. P. Schlösser, B. **33**, 698 [1900], Schmp. 158.5° (korr. 160.5°); J. F. Spencer u. G. M. Price, Journ. chem. Soc. London **97**, 388 [1910]; E. Späth, Monatsh. Chem. **34**, 2013 [1913], Schmp. 156° ; G. M. Benett u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **105**, 1061 [1914]; H. Meyer u. A. Hofmann, Monatsh. Chem. **37**, 708 [1916], Schmp. 155 — 156° ; E. Sakellarios u. Th. Kyrimis, B. **57**, 322 [1924], Schmp. 154° ; E. H. Rodd u. F. W. Linch, Journ. chem. Soc. London **1927**, 2174; A. N. Ssachanen (Ssachenow) u. M. D. Tilitschejew, B. **62**, 658 [1929], Schmp. 154 — 155° ; J. Loevenich u. K. Sipmann, Journ. prakt. Chem. [2] **124**, 127 [1930], Schmp. 154° ; M. S. Kharash u. H. S. Isbell, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2919 [1930], Schmp. 151° ; T. Ogawa, C. **1931** II, 2010; I.-G. Farbenindustrie A.-G., Franz. Pat. 707431 v. 12. 12. 1930 (C. **1931** II, 3265); O. Korn, B. **17**, 3019 [1884], Schmp. 154° ; s. außerdem Fußnote 4, Schmp. 155° (korr.).

⁷⁾ B. **8**, 166 [1875] u. **15**, 1194 [1882].

äußerte sich, trotz wiederholter und sorgfältigster Reinigung, in einer schwachen blauviolettten Fluoreszenz seiner Lösung in Normalbenzin; dagegen zeigte Dinaphthyl W in dem gleichen Benzin in gleicher Konzentration gelöst keine Fluoreszenz.

Es folgt aus diesen Tatsachen, daß die von Walder als 1.1'-Dinaphthyl beschriebene Verbindung²⁾, von ihm charakterisiert durch ihre Analyse, durch den Schmp. 154° und durch ein bei 145° schmelzendes Pikrat, kein Dinaphthyl, sondern β -Dinaphthylendioxyd war. 1.1'-Dinaphthyl ist demnach durch Zinkstaubdestillation von β -Dinaphthol überhaupt nicht zu erhalten, denn diese führt nicht bis zum Kohlenwasserstoff, weil als erste Reaktion Wasser-Abspaltung eintritt und derart Dinaphthylendioxyd gebildet wird. Letzteres aber erfährt in der Zinkstaubdestillation keine weitere Veränderung, denn im allgemeinen wird der Brückensauerstoff dabei nicht angegriffen. Bekannt ist z. B., daß Xanthon durch Zinkstaubdestillation zu Xanthen reduziert wird⁸⁾. Es kommen demnach für die Darstellung von 1.1'-Dinaphthyl bis jetzt nur zwei Methoden in Betracht: Entweder die von Lossen beschriebene⁶⁾ Oxydation von Naphthalin mit Braunstein und Schwefelsäure oder das schon erwähnte Verfahren⁴⁾ von Ullmann und Bielecki, dem 1-Jod-naphthalin als Rohstoff dient. Wir möchten dieser letzteren Methode den Vorzug geben. Das so erhaltene 1.1'-Dinaphthyl ist gekennzeichnet durch die zuerst von Pestemer und Cecelsky und von uns nochmals aufgenommene Extinktionskurve (Abbild. 2).

Es ist nun merkwürdig, daß P. Julius vier Jahre nach dem Erscheinen der Arbeit von Walder in einer Untersuchung über ein neues Diaminodinaphthyl⁹⁾, ohne auf die Veröffentlichung von Walder Bezug zu nehmen, gleichfalls die Mitteilung macht, daß eine bequeme Darstellungsweise zur Gewinnung von 1.1'-Dinaphthyl darin bestünde, β -Dinaphthol der Zinkstaubdestillation zu unterwerfen, wobei 60—70% der theor. Ausbeute an 1.1'-Dinaphthyl zu bekommen seien. Das erhaltene Produkt, blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 154°, sei nicht rein weiß zu erhalten gewesen, trotz mehrmaligen Umkrystallisierens aus Eisessig und aus Benzol und trotz Anwendung von Tierkohle. (Das wahre 1.1'-Dinaphthyl aber ist farblos.) In dieser Abhandlung werden außerdem beschrieben und durch Analysen belegt Mononitro-, Dinitro- und Diaminodinaphthyl. Eine Nachprüfung dieser Befunde konnten wir noch nicht vornehmen.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des 1.1'-Dinaphthyls erblicken wir darin, daß dieser Kohlenwasserstoff Pikrinsäure nicht addiert. Folgerungen, die früher auf Grund der angenommenen Existenz eines Pikrates von 1.1'-Dinaphthyl gezogen wurden¹⁰⁾, müssen also entsprechend berichtigt werden. Dies führt zu dem unerwarteten Ergebnis, daß von den beiden Dinaphthylen nur das 2.2'-Dinaphthyl Pikrinsäure zu addieren vermag¹¹⁾. Auf diesen Umstand wollen wir in nächster Zeit zurückkommen, denn auch in der Anthracenreihe konnte schon früher eine ähnliche Erscheinung aufgedeckt werden: 1.2-Benzanthracen gibt ein Pikrat, während 2.3-Benzanthracen mit Pikrinsäure überhaupt nicht reagiert¹⁰⁾.

⁸⁾ C. Graebe, A. **254**, 265 [1889].

⁹⁾ B. **19**, 2549 [1886].

¹⁰⁾ K. Brass u. K. Fanta, B. **69**, 1 [1936].

¹¹⁾ P. Ferko, B. **20**, 662 [1887], s. auch A. Homer, C. **1907** II, 600.

Beschreibung der Versuche.

„1.1'-Dinaphthyl“ nach Walder²⁾.

Als Ausgangsstoff verwendeten wir β -Dinaphthol¹²⁾. Für das Endergebnis ist es ohne Belang, ob man letzteres im rohen oder im gereinigten Zustand anwendet. Walder macht darüber keine Angaben. Bei Verwendung von gereinigtem β -Dinaphthol verläuft die ganze Arbeit sauberer und die Ausbeute an Endprodukt ist natürlich besser. Jede Mutterlauge wurde sorgfältig aufgearbeitet und auch die Retortenrückstände untersuchten wir. Dinaphthyl konnte nirgends entdeckt werden. Wir haben das gleiche Verfahren mehrmals wiederholt.

Wir zerrieben das β -Dinaphthol mit dem 5-fachen Gewicht an Zinkstaub, brachten das innige Gemisch in eine kleine Retorte, schichteten auf dieses noch die gleiche Menge Zinkstaub und erhitzen langsam. Das Destillat, eine rötlichgelbe krystallinische Masse, fingen wir in einem kleinen Becherglas auf. Es wurde mit etwas warmem Alkohol behandelt; der sich dabei rot färbte. Ein gelbes Pulver blieb zurück. Dieses wurde mehrmals aus viel Benzol oder auch aus Eisessig (Tierkohle) umkrystallisiert. Glänzende, grünstichig gelbe Blättchen oder breite Nadelchen.

Als Beispiel einer Darstellung sei angeführt: 5 g β -Dinaphthol vom Schmp. 217° ergaben 2.9 g Rohprodukt. Schmp. nach der Behandlung mit Alkohol 150°. Aus viel Benzol umkrystallisiert. 0.8 g vom Schmp. 154°. Aus der Mutterlauge erhielten wir 1.83 g vom Schmp. 152°. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig: Schmp. 154°.

Die folgenden Analysen betreffen die reinste Substanz von verschiedenen Darstellungen¹³⁾.

5.250, 4.615, 5.013, 5.098, 5.243 mg Sbst.: 17.230, 15.150, 16.425, 16.695, 17.175 mg CO₂, 2.110, 1.870, 2.040, 2.080, 2.090 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O. Ber. C 89,55, H 4,47.

Gef. „ 89,54, 89,56, 89,39, 89,30, 89,36, „ 4,50, 4,53, 4,56, 4,56, 4,46.

In Eisessig erhält man leicht ein Pikrat. Aus Benzol feine rote Nadeln vom Schmp. 158°.

0.2002 g Sbst.: 0.1071 g Dinaphthylenoxyd.

C₂₀H₁₂O, C₆H₂.OH.(NO₂)₃. Ber. Dinaphthylenoxyd 53,9. Gef. Dinaphthylenoxyd 53,49.

Der Schmelzpunkt des durch Zerlegung des Pikrates erhaltenen Dinaphthylenoxyds betrug 154° und veränderte sich auch nicht beim Umkrystallisieren aus Eisessig. Ein Pikrat der Zusammensetzung 1:2 und vom Schmp. 145°, wie es Walder angibt, wurde nie erhalten.

Für die spektrophotometrische Aufnahme¹⁴⁾ (Abbild. 1) wurde reinstes „Dinaphthyl“ W vom Schmp. 154° in einer 10⁻⁴ molaren Lösung (0.0027 g in 100 ccm) in Normalbenzin (Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin) verwendet.

1.1'-Dinaphthyl nach Ullmann und Bielecki⁴⁾.

Wir gingen aus von reinem 1-Jod-naphthalin, das, nach E. Noelting¹⁵⁾ aus 1-Naphthylamin (Schmp. 150°) hergestellt, in einer Ausbeute von 63.2%

¹²⁾ R. Pummerer, E. Prell u. A. Rieche, B. **59**, 2166 [1926].

¹³⁾ Die Mikroanalysen sind ausgeführt bei Dr.-Ing. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

¹⁴⁾ Wegen der Ausführung der spektrophotometrischen Messungen verweisen wir auf die vorangehende Abhandlung.

¹⁵⁾ B. **19**, 135 [1886]; s. auch P. S. Varma, D. N. Mozumdar u. K. K. Rajah, C. **1924** I, 2106.

d. Th. als dickes, grünelbes Öl (Sdp. 304—306°) erhalten und durch sein Pikrat¹⁶⁾ (goldgelbe Nadeln, Schmp. 127°) charakterisiert wurde.

10 g 1-Jod-naphthalin und 5 g Kupferbronze werden in einem Reagenzrohr unter Rühren in einem Ölbad 1 Stde. auf 280—285° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die festgewordene hellbraune Masse fein gepulvert und mit Alkohol behandelt. Der dunkelbraune, blaugrün fluoreszierende alkoholische Auszug wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Eisessig (Tierkohle) umkrystallisiert; 4.6 g Dinaphthyl = 92% d. Th., Schmp. 153°. Je 3-mal abwechselnd aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert: 3.4 g = 68% d. Th. Schmp. unabänderlich 154°. (U. u. B. 155° korr.). Die Krystalle sind farblos und blättchenförmig.

4.842, 5.096 mg Sbst.: 16.800, 17.645 mg CO₂, 2.350, 2.500 mg H₂O.

C₂₀H₁₄. Ber. C 94.49, H 5.51.

Gef. „ 94.65, 94.45, „ 5.43, 5.49.

Mit Pikrinsäure tritt weder in Lösung, noch beim Zusammenschmelzen der Komponenten eine Reaktion, nicht einmal Halochromie ein. Die Mischung dieses Dinaphthyls mit „Dinaphthyl“ W vom Schmp. 154° schmolz bei 128°.

Für die spektrophotometrische Messung (Abbild. 2) wurde der reinste Kohlenwasserstoff vom Schmp. 154° in einer 10⁻⁴ molaren Lösung (0.0025 g in 100 ccm) in Normalbenzin verwendet.

β-Dinaphthylenoxyd nach Dianin⁷⁾.

5 g β-Binaphthol vom Schmp. 217° wurden bei 130° getrocknet, mit 2 g Phosphorsäure-anhydrid rasch und innig verrieben und in eine Retorte eingefüllt. Diese, deren Hals senkrecht nach unten gerichtet war, wurde solange erhitzt, bis nichts mehr überging. 3.2 g rohes gelbbraunes Destillat vom Schmp. 145°. Aus Eisessig (Tierkohle) 4-mal umkrystallisiert. 1.2 g reinste, hellgelbe Substanz vom Schmp. 154°. Glitzernde Blättchen und Nadelchen. Die Mischung mit „Dinaphthyl“ W schmolz ohne Depression. Das mit Pikrinsäure in Eisessig erhaltene rote, krystallisierte Pikrat vom Schmp. 158° zeigte beim Schmelzen seiner Mischung mit dem oben erwähnten Pikrat des „Dinaphthyl“ W keine Depression.

Für die spektrophotometrische Aufnahme (Abbild. 3) wurde reinstes Dinaphthylenoxyd vom Schmp. 154° in einer 10⁻⁴ molaren Lösung (0.0027 g in 100 ccm) in Normalbenzin verwendet.

Zahlreiche Chemiker haben das β-Dinaphthylenoxyd dargestellt und seine Eigenschaften untersucht¹⁷⁾. Die angegebenen Schmelzpunkte weisen erhebliche Verschiedenheiten auf und auch die übrigen Eigenschaften sind sehr verschieden beschrieben. Ähnlich steht es mit den Angaben der Eigenschaften, der Zusammensetzung und vor allem mit dem Schmelzpunkt des Pikrats.

¹⁶⁾ L. Roux, *Ann. Chim.* [6] **12**, 350 [1887].

¹⁷⁾ W. Knecht u. J. Unzeitig, *B.* **13**, 1724 [1880]; V. Merz u. W. Weith, *B.* **14**, 200 [1881]; H. Walder, *B.* **15**, 2171 [1882]; O. Hönigschmid, *Monatsh. Chem.* **23**, 829 [1902]; H. Wichelhaus, *B.* **36**, 2942 [1903] u. **38**, 1725 [1905]; O. Eckstein, *B.* **38**, 3660 [1905]; A. Zinke, *Engl. Pat.* 136564 (C. **1921** IV, 1065); E. Briner u. A. A. Bron, *Helv. chim. Acta* **15**, 1234 [1932]; Th. Bahr u. A. J. Petrick, *Brennstoff-Chem.* **14**, 161 [1933].