

Zur Kenntnis der α - und β -Naphtylphenyl- äther und der α - und β -Naphtylphenole

von

Dr. Otto Hönigschmid.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1902.)

Wie ich schon vor kurzem mittheilte, ist es mir nicht gelungen, das von v. Arx¹ durch Destillation eines Gemisches von α -Naphtol und Phenol mit Bleioxyd dargestellte Phenyl- α -Naphtylenoxyd zu erhalten. Da ich bei dieser Operation stets statt des erwarteten gemischten Oxydes das symmetrische α -Dinaphtylenoxyd erhielt, so habe ich Versuche angestellt, welche die Synthese jener Verbindung zum Zwecke hatten. Mir handelte es sich demnach zuerst darum, bei der beabsichtigten Synthese die Bildung des Binaphtylenoxydes auszuschließen. Dies erschien mir am leichtesten möglich durch Überführung des α -Naphtylphenyläthers oder des β -Naphtyl-*o*-Phenols auf pyrogenem Wege in das gewünschte Oxyd, auf welche Weise ja auch Graebe aus dem Biphenyläther das Biphenylenoxyd erhalten hatte.

Leider blieben meine diesbezüglichen Versuche erfolglos, da mir zu geringe Mengen des genannten Äthers und Phenols zur Verfügung standen. Beim Durchleiten von 18 g des α -Naphtylphenyläthers durch ein mit Bimssteinstückchen gefülltes, glühendes Rohr erhielt ich als Destillat ein braunes schmieriges Öl, dessen Menge zu weiterer Aufarbeitung nicht

¹ Ann., 209, 340.

ausreichte. Da sich jedoch in der Literatur nur sehr dürftige Angaben über die Naphtylphenyläther und die Naphtylphenole vorfinden, so will ich an dieser Stelle die von mir dargestellten Verbindungen näher beschreiben. Zur Darstellung derselben verfuhr ich nach der Patentvorschrift von Hirsch für »die Darstellung von Phenyläther und Oxybiphenyl«,¹ und meine Versuche ergaben, dass Hirsch keine reinen Substanzen in Händen hatte.

α -Naphtylphenyläther.

100 g α -Naphtylamin wurden in gewöhnlicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazolösung sofort mit 300 g verflüssigten Phenols ausgeschüttelt, wobei letzteres sich dunkelviolett färbte. Das Phenol wurde abgelassen und die Diazolösung noch zwei- bis dreimal mit je 100 g Phenol geschüttelt. Die Phenollösung wurde dann in einem Zweiliterkolben auf dem Wasserbade bei circa 80 bis 90° zersetzt, und zwar wurde zuerst nur ein Theil in den Kolben gebracht und eine neue Menge erst dann zugesetzt, wenn die anfangs stürmische Gasentwicklung aufgehört hatte. Das gebildete Wasser wurde entfernt und das Reaktionsgemisch fractioniert. Bis circa 230° geht Phenol über. Von da ab steigt der Quecksilberfaden rasch bis nahe zur Thermometergrenze, weshalb auch die weitere Destillation ohne Thermometer vorgenommen wurde. Das braun gefärbte, ölige Destillat wurde mit wässriger Ätzkalilösung erwärmt, wobei ein Theil mit violetter Farbe in Lösung geht, ein Theil hingegen ungelöst bleibt. Das in Ätzkali unlösliche Öl wurde ausgeäthert und erstarrte nach dem Abdunsten des Äthers zu einer breiigen Masse. Durch Abpressen auf Thon und wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Äther in schönen farblosen Krystallblättchen erhalten, die bei 55° C. schmelzen und in den gangbaren organischen Solventien leicht löslich sind.

¹ D. R. P. Nr. 58.001. Cl. 22. R. Hirsch gibt an dieser Stelle an, dass er den α -Naphtylphenyläther, sowie das *p*-Oxyphenyl- α -Naphtyl durch Zersetzung des Diazo- α -naphtyls mit Phenol erhalten habe; er bestimmt für ersteren den Schmelzpunkt mit circa 50°, den Siedepunkt mit 340° und charakterisiert letzteres als ein zähflüssiges, bei 370° siedendes Öl.

Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator getrocknet.

0·2224 g Substanz gaben 0·7061 g CO₂ und 0·1083 g H₂O.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 87·28 | 86·58 |
| H | 5·38 | 5·41 |

α -Naphtylphenol.

Die alkalische Lösung, welche das Phenol enthielt, wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei sich letzteres als rothbraunes Öl abschied. Dasselbe wurde in Äther aufgenommen, getrocknet und fractioniert. Der größte Theil gieng bei circa 345° über. In Alkohol gelöst und wiederholt mit Thierkohle behandelt, krystallisierte es beim Abkühlen mit Eis in kleinen, glänzenden, farblosen Blättchen, die an der Luft unter Abgabe von Krystallalkohol zerfließen, um nach einiger Zeit wieder fest zu werden. Aus Petroleumäther scheidet sich das Phenol in warzenartig angeordneten Krystallaggregaten ab vom Schmelzpunkte 57° C.

Zur Analyse wurde das aus Petroleumäther krystallisierte Product verwendet.

0·2124 g Substanz gaben 0·6787 g CO₂ und 0·1055 g H₂O.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für C ₁₆ H ₁₂ O | Gefunden |
|---------|--|----------|
| C | 87·28 | 87·15 |
| H | 5·45 | 5·52 |

Die Krystallalkoholbestimmung der aus Methylalkohol umkrystallisierten Substanz wurde in der von G. Goldschmiedt¹ gegebenen Versuchsanordnung ausgeführt und das mit der Substanz beschickte U-Rohr nach der Analyse zurückgewogen.

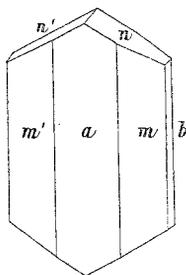
0·3299 g Substanz ergaben einen Gewichtsverlust von 0·045 g und 0·3029 g AgJ.

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 325.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $C_{16}H_{12}O + CH_4O$ | Gefunden |
|-----------------|--|----------|
| CH_4O | 12·7 | 13·79 |
| Verlust . . . | 12·7 | 13·64 |

Bei langsamer Verdunstung der absolut methylalkoholischen Lösung erhält man die Verbindung $C_{16}H_{12}O + CH_4O$ in schön ausgebildeten, glänzenden, bis $\frac{1}{2}$ *cm* langen Prismen, welche Herr Prof. Pelikan krystallographisch zu untersuchen die Güte hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle der Dank ausgesprochen sei. Herr Prof. Pelikan theilte mir Nachstehendes über seine Untersuchung mit:



»Die monosymmetrischen Krystalle sind von den Flächen $a = (100)$, $b = (010)$, dem Prisma m , das als (110) und der Dachflächen n , die als (011) genommen wurden, begrenzt. Der Habitus der Krystalle ist zum Theile säulenförmig und erinnert dann lebhaft an die Form der basaltischen Augite, zum Theile tafelig durch das Vorherrschen der Fläche a bei schmalen m und b .

Die Messungen werden durch die Zerfließlichkeit der Krystalle sehr erschwert; die nachstehend angeführten Werte sind daher nur Mittel aus zahlreichen Schimmermessungen.

$$010 : 110 = 75^\circ 15' - 110 : 100 = 14^\circ 45'$$

$$011 : 0\bar{1}1 = 57^\circ 50'$$

$$\beta \text{ (im Mikroskop gemessen) } 77^\circ 40'$$

$$a : b : c = 0\cdot2695 : 1 : 0\cdot5655.$$

Die Brechungsquotienten sind hoch, die Doppelbrechung ist sehr stark; die Axenebene scheint senkrecht auf der Symmetrieebene zu stehen, und es tritt eine Mittellinie fast senkrecht zu 100 aus.«

Das Benzoylproduct des α -Naphthylphenols, nach der Schotten-Baumann'schen Methode dargestellt, krystallisiert aus Petroleumäther in wohlausgebildeten kleinen Krystallnadeln, die bei 83° C. schmelzen.

β -Naphtylphenyläther.

Derselbe, bisher noch nicht dargestellt, wurde in gleicher Weise bereitet wie das α -Isomere. Nach dem Abtrennen des entsprechenden Phenols bleibt der Äther als Öl zurück, das beim Abkühlen fast vollständig erstarrt. Mehrere Male aus Methyl- oder Äthylalkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiert, wurde er in vollkommen farblosen, derben Krystallnadeln erhalten, die an der Luft rasch verwittern. Er schmilzt bei 93° C.

0.2262 g der bei 78° getrockneten Substanz gaben 0.7218 g CO_2 und 0.1107 g H_2O .

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ | Gefunden |
|--------|---|----------|
| C..... | 87.28 | 87.03 |
| H..... | 5.45 | 5.41 |

 β -Naphtylphenol.

Das Phenol scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung in braunen Flocken ab. Es ist in den meisten organischen Solventien leicht löslich und wird am besten durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt und so in leicht verwitternden, glänzenden Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt des Phenols liegt bei 166 bis 167° C.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° C. im Trockenkasten bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.2143 g Substanz gaben 0.6839 g CO_2 und 0.1037 g H_2O .

In 100 Theilen:

| | Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ | Gefunden |
|--------|---|----------|
| C..... | 87.28 | 87.04 |
| H..... | 5.45 | 5.38 |

Das Acetylderivat krystallisiert aus Petroleumäther in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 128° C.

0·2128 g Substanz gaben 0·6409 g CO₂ und 0·1016 g H₂O.

In 100 Theilen:

| | Berechnet für <u>C₁₈H₁₄O₂</u> | <u>Gefunden</u> |
|---------|---|-----------------|
| C..... | 82·13 | 82·44 |
| H | 5·30 | 5·34 |

Die Ausbeute bei der Darstellung der beschriebenen Äther und Phenole waren keine besonders guten, da die Reinigung derselben sich ziemlich schwer gestaltet und die unreinen öligen Producte kaum zum Krystallisieren zu bringen sind. Am ehesten führt da noch fractionierte Fällung mit Wasser der durch Thierkohle thunlichst entfärbten alkoholischen Lösungen zum Ziele.

Bezüglich der relativen Stellung der Naphtyl- zur Hydroxylgruppe im Benzolkerne der Naphtylphenole haben sich keine Anhaltspunkte ergeben. Hirsch spricht das von ihm dargestellte und mit meinem Product identische α -Naphtylphenol als Para-Verbindung an, offenbar mit Rücksicht auf das bei analoger Reaction aus Anilin gebildete *p*-Oxybiphenyl, dessen Structur bereits feststeht.