

Über die Hydrierung des Biphenylenoxydes und der isomeren Binaphtylenoxyde

von

Dr. Otto Hönigschmid.

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

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

Biphenylenoxyd.

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit¹ habe ich gezeigt, dass Biphenylenoxyd bei der Reduction mit Natrium und Alkohol ein Tetrahydroproduct liefert. Obwohl die Versuche damals häufig wiederholt worden waren und auch die Anwendung von Amylalkohol zu demselben Resultate geführt hatte, habe ich doch neuerdings Versuche angestellt, welche den Zweck hatten, festzustellen, ob eine weitere Hydrierung möglich sei. Das constant bei 270° C. siedende, vollkommen reine Tetrahydroproduct wurde zu diesem Behufe einer nochmaligen energischen Behandlung mit Natrium in siedender amyalkoholischer Lösung unterworfen. Der Siedepunkt des in üblicher Weise isolierten Productes blieb unverändert, so dass aus dem Versuche hervorgeht, dass eine weitergehende Hydrierung nicht gelingt; auch die Analyse beweist dies:

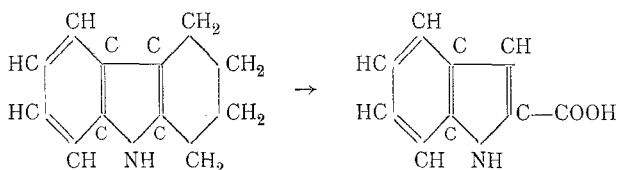
0·1783 g Substanz gaben 0·5458 g CO₂ und 0·1142 g H₂O.

In 100 Theilen:

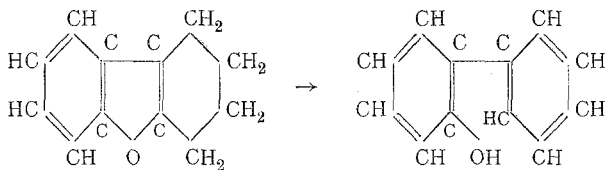
	Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O	Gefunden
C.....	83·74	83·48
H.....	6·97	7·11

¹ Monatshefte für Chemie, 22, 561.

Ich habe schon in meiner früheren Mittheilung die Frage der Structur der neuen Tetrahydroverbindung in Erwägung gezogen und es als wahrscheinlich hingestellt, dass die Addition der Wasserstoffatome in einem Benzolkerne erfolgt, also analog wie es beim Carbazol der Fall ist, obwohl die Wirkung schmelzenden Alkalis einerseits auf Tetrahydrobiphenylenoxyd, andererseits auf Tetrahydrocarbazol eine durchaus verschiedene ist, indem, wie Zanetti¹ gefunden hat, letzteres hierbei Indol- α -Carbonsäure liefert.



während ich bei derselben unter gleichen Umständen verlaufenden Reaction *o*-Oxybiphenyl erhalten hatte.



Um nun die Richtigkeit der bezüglich der Structur des Hydrokörpers ausgesprochenen Vermuthung experimentell zu controlieren, habe ich nochmals die seinerzeit mit nur geringen Mengen ausgeführten Versuche über das Verhalten desselben gegen Brom und der daraus entstandenen Bromproducte gegen alkoholische Ätzkalilösung unternommen. Bei dieser Reaction musste je nach der Vertheilung der additionell aufgenommenen Wasserstoffatome eine verschiedene Art der Einwirkung des Broms zur Beobachtung gelangen:

1. Waren die vier Wasserstoffatome in einen Ring eingetreten, ist dieser demnach vollkommen hydriert, dann durfte beim Behandeln mit Brom keine Addition, sondern nur Substitution stattfinden, wogegen

¹ Ber., 26, 2006.

2. ein symmetrisch in beiden Benzolkernen hydriertes Tetrahydrobiphenylenoxyd wegen des Vorhandenseins je einer doppelten Bindung in jedem Benzolring zwei Atome Brom addieren musste.

Da es mir nun, wie im folgenden näher beschrieben werden soll, gelang, nachzuweisen, dass vom Anfange der Bromeinwirkung an Substitution stattfindet, so glaube ich berechtigt zu sein, mich für die unsymmetrische Hydrierung auszusprechen.

In eine, die einem Molecül entsprechende Menge des Tetrahydrobiphenylenoxydes enthaltende Chloroformlösung wurde unter Kühlung mit Eis und Kochsalz Brom, und zwar gleichfalls in Chloroform gelöst, zutropfen gelassen. Anfangs fand rasche Entfärbung statt, ohne dass Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten gewesen wäre. Nachdem die einem Atome entsprechende Menge Brom zugesetzt war, färbte sich die Reactionsflüssigkeit hellgelb, und Bromwasserstoff machte sich deutlich bemerkbar. Von da ab erfolgte die Entfärbung auch langsamer und hörte ganz auf, als ein Molecül Brom zur Einwirkung gelangt war. Zur Entfernung überschüssigen Broms und des gebildeten Bromwasserstoffes wurde die Chloroformlösung mit sehr verdünnter Sodalösung geschüttelt und das nach dem Verdunsten des Chloroforms resultierende ölige Bromierungsproduct, das auch in Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war, mit alkoholischer Kalilauge zersetzt.

Das abgeschiedene Bromkalium wurde abgesaugt, die alkoholische Lösung stark concentrirt und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus dem mit Wasserdampf übergehenden Öl, das beim Abkühlen zum Theil erstarrte, konnte neben einem zwischen 270 bis 280° siedenden, öligen Producte, welches aber wegen seiner geringen Menge nicht analysenrein zu erhalten war, Biphenylenoxyd isolirt werden. Das nicht mit Wasserdampf übergehende Product stellte ein braunes, stark bromhaltiges Öl dar und dürfte wahrscheinlich aus Bromsubstitutionsproducten des Biphenylenoxydes bestehen.

Die Bildung des Biphenylenoxydes dürfte wohl so zu erklären sein, dass zwei von den addierten Wasserstoffatomen durch Brom ersetzt und durch die alkoholische Ätzkalilösung

dann zwei Moleküle Bromwasserstoff abgespalten werden, während das neben dem Biphenylenoxyd entstehende ölige Product vielleicht als eine Dihydroverbindung anzusehen ist.

Um zu constatieren, ob von Anfang an Substitution stattfindet, habe ich, sobald Bromwasserstoffentwicklung wahrzunehmen war, die Chloroformlösung mit eiskaltem Wasser ausgeschüttelt und die Menge des von diesem aufgenommenen Bromwasserstoffes durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt. Bei Anwendung von 1 g Substanz und 0.44 g Brom erhielt ich 0.3328 g BrAg, entsprechend 0.142 g Brom, d. h. zwei Drittel der theoretisch möglichen Menge. Dass nicht von Anfang der Reaction an Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten ist, hat seinen Grund darin, dass Bromwasserstoff in Chloroform bei Kühlung mit Eis und Kochsalz leicht löslich ist.

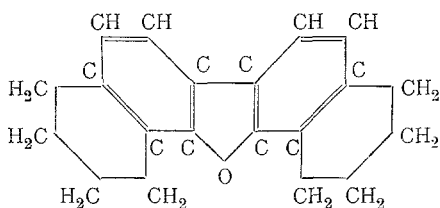
Binaphtylenoxyde.

Wie ich schon in meiner letzten Arbeit¹ zeigte, nimmt das α -Binaphtylenoxyd bei der Hydrierung mit Natrium in amylnalkoholischer Lösung acht Wasserstoffatome additionell auf. Ich habe nun auch das β -Oxyd in dieser Richtung untersucht und gefunden, dass es bei gleicher Behandlungsweise nur vier Wasserstoffatome zu addieren vermag. Dieses verschiedene Verhalten der beiden isomeren Oxyde findet eine Erklärung durch die Beobachtungen, welche Bamberger² bei der Hydrierung der Naphtole gemacht hat. Er zeigte, dass α -Naphtol bei der Einwirkung von Natrium und siedendem Amylnalkohol vier Wasserstoffatome in den nicht substituierten Kern aufnimmt und demnach ein aromatisches Tetrahydro- α -Naphtol liefert, das β -Naphtol hingegen alicyclisch hydriert wird, wobei es ganz den Charakter eines aromatischen Phenols einbüßt.

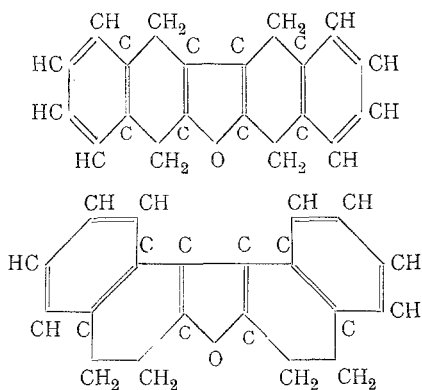
Es liegt nun nahe, anzunehmen, dass auch das α -Binaphtylenoxyd in den nicht substituierten, d. h. nicht an der Furanringbildung beteiligten Kernen Wasserstoff addiert, wobei ein symmetrisches Octohydro- α -Binaphtylenoxyd von folgender Structur entstehen müsste:

¹ L. c.

² Ber., 23, 205, 885.



Das Verhalten des β -Naphthols dagegen würde dann den Schluss gestatten, dass das β -Binaphtylenoxyd in den substituierten Kernen hydriert wird, und daraus würde es sich erklären, dass es nur vier Wasserstoffatome aufzunehmen vermag, wobei dem Tetrahydro- β -binaphtylenoxyd eine der folgenden Structurformeln zukäme, je nachdem die beiden Naphtalinmolecüle in α - oder β -Stellung gebunden werden. Von der dritten denkbaren Formel, in welcher die Bindung unsymmetrisch erfolgt, sei als unwahrscheinlich abgesehen.



Sind diese Annahmen richtig, dann dürfte keines der hydrierten Binaphtylenoxyde Brom addieren und letzteres könnte höchstens substituierend einwirken.

Thatsächlich konnte ich experimentell nachweisen, dass bei der Behandlung der Hydrobinaphtylenoxyde mit Brom nicht Additions-, sondern Substitutionsproducte entstehen, wodurch meine Constitutionsannahmen eine wesentliche Stütze finden.

Hydrierung des β -Binaphtylenoxydes.

Das β -Binaphtylenoxyd wurde in gleicher Weise wie das α -Oxyd in siedender amyalkoholischer Lösung mit Natrium reducirt. Nachdem alles Natrium aufgelöst war, wurde das

Reaktionsgemisch noch heiß in Wasser gegossen, wobei sich das Hydroproduct krystallinisch abschied. Dasselbe wurde abgesaugt und die amyalkoholische Lösung mit angesäuertem Wasser gewaschen, wodurch nahezu vollkommene Entfärbung der anfangs bräunlichgelben Flüssigkeit bewirkt wurde. Aus der durch Abdestillieren des Amylalkohols concentrirten Lösung schieden sich noch erhebliche Mengen des hydrierten Oxydes ab. Es löst sich schwer in siedendem Äthylalkohol und krystallisiert aus concentrirter Lösung in glänzenden Blättchen, aus verdünnter in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 168° C.

Die Verbrennung ergab die Formel $C_{20}H_{16}O$.

0·2201 g Substanz gaben 0·7120 g CO_2 und 0·1166 g H_2O .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{16}O$	Gefunden
C.....	88·24	88·22
H.....	5·88	5·89

Dibromoctohydro- α -Binaphtylenoxyd.

Die Bromierung wurde in Chloroformlösung vorgenommen unter gleichzeitiger Kühlung mit einer Kältemischung, und zwar verwandte ich auf 5 g (1 Molecül) des α -Oxydes 6 g (2 Molecüle) Brom, welches, in Chloroform gelöst, allmählich zerfließen gelassen wurde. Anfangs fand rasche Entfärbung statt, später erfolgte sie langsamer und unter Entwicklung reichlicher Mengen Bromwasserstoff. Als schon fast alles Brom zugesetzt war, schied sich ein krystallinischer Körper ab, der nach Beendigung der Reaction abgesaugt und aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Er ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, aus welchem er in kleinen glänzenden Blättchen krystallisiert. Schmelzpunkt = 251° C.

0·1859 g Substanz gaben bei der Brombestimmung nach Carius 0·1616 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{18}OBr_2$	Gefunden
Br.....	36·86	36·68

Dass nicht Addition von Brom, sondern Substitution, und zwar solche nicht addierter Wasserstoffatome stattgefunden hatte, folgt daraus, dass äthyl- oder amylalkoholische Ätzkali- oder Silbernitratlösung ohne Einwirkung blieb. Wurde nämlich das Dibromproduct mit diesen Lösungen erhitzt, so löste es sich klar auf ohne Abscheidung von Bromkalium oder Bromsilber und krystallisierte beim Abkühlen wieder unverändert aus, was durch die Bestimmung der Schmelztemperatur erwiesen wurde.

Dibromtetrahydro- β -Binaphtylenoxyd.

Das β -Oxyd wurde in gleicher Weise wie das α -Isomere der Einwirkung von Brom ausgesetzt, wobei die Reaction in analoger Weise wie bei jenem verlief. Das resultierende Bromproduct löst sich leicht in Chloroform, weshalb es aus Alkohol umkrystallisiert und so in undeutlichen Krystallen vom Schmelzpunkt 137° C. erhalten wurde.

0·1825 g Substanz gaben 0·1675 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}Br_2$	Gefunden
Br	<u>37·20</u>	<u>39·4</u>

Diese Differenz von 2% dürfte so zu erklären sein, dass gleichzeitig auch in kleiner Menge höher bromierte Producte entstehen. Addition von Brom hat nicht stattgefunden, denn selbst nach längerem Kochen mit amylalkoholischer Ätzkali- oder Silbernitratlösung blieb der Körper unangegriffen.