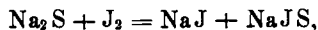


Azide zu oxydieren, nämlich die der Sulfide. Ein Krystall von Natriumsulfid,  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ , in eine mit Jod versetzte Azidlösung geworfen, löst dieselbe Erscheinung aus wie Thiosulfat; es tritt sofort starke Stickstoffentwicklung ein. Nur wird das Bild durch die gleichzeitig erfolgende Schwefelausscheidung etwas getrübt. Die Erklärung im Sinne der obigen Ausführungen würde sein, daß aus Schwefelnatrium und Jod zuerst ein Jodnatriumsulfid entsteht:



das imstande ist, an Azide Jod abzugeben und dabei den einwertigen Rest  $\text{NaS}$  liefert, der als Jodüberträger wirkt.

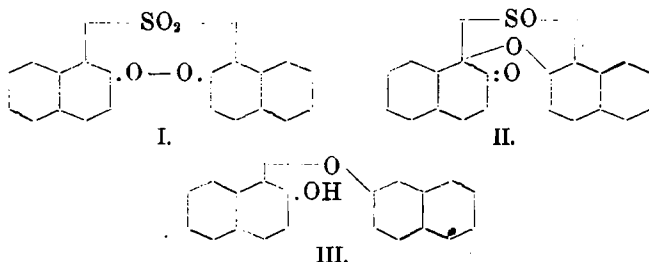
Dagegen zeigen Zinnchlorür, Ferrosulfat und arsenige Säure, die doch auch Jod aufnehmen, das Vermögen, Jod auf Azide zu übertragen, nicht; und auch Bisulfit und neutrales Sulfit weisen nicht die geringste Andeutung davon auf.

## 252. O. Hinsberg:

### Über $\beta$ -Binaphthol und $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläther.

(Eingegangen am 27. November 1915.)

Vor einigen Monaten beschrieb ich im Journal für praktische Chemie<sup>1)</sup> eine bei der Behandlung von Dehydro- $\beta$ -naphtholsulfon (I) mit Zink, Eisessig und Salzsäure als Hauptprodukt entstehende Verbindung vom Schmp.  $197^\circ$  und der Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$ .



Ich teilte ihr auf Grund einer Analyse der Acetylverbindung die Formel eines Binaphthols zu.

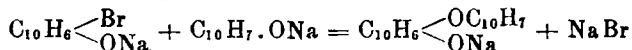
Ein genaueres Studium der Verbindung und namentlich ihrer Acylderivate hat aber ergeben, daß sie nur eine Hydroxylgruppe enthält, und daß das zweite Sauerstoffatom ätherartig gebunden ist. Berücksichtigt man die Entstehung der Verbindung, welche wahr-

<sup>1)</sup> Bd. [2] 91, 307.

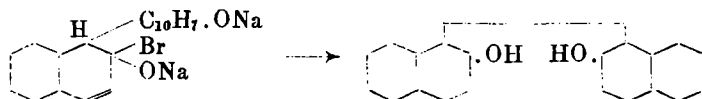
scheinlich — wie anderen Ortes näher begründet werden soll — über ein Anhydrid des Iso- $\beta$ -naphtholsulfons (II) verläuft und aus ihm durch Abspaltung der SO-Gruppe und Aufnahme von Wasserstoff entsteht, so gelangt man ungezwungen zu der Formulierung III eines  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -naphthyläthers, mit welcher auch die chemischen Eigenschaften der Verbindung, z. B. ihre Unfähigkeit, mit Diazobenzolchlorid zu reagieren, übereinstimmen.

Ich habe, als ich zu dieser Formulierung gelangte, versucht, sie durch eine einfache und durchsichtige Synthese, vom  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol ausgehend, zu erhärten. Zunächst wurde festgestellt, daß  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol beim Erhitzen mit Kupferpulver, wie die Theorie es verlangt, in das bekannte  $\beta, \beta$ -Binaphthol vom Schmp. 216° übergeht.

Als dann weiter, um die Reaktion:



zu verwirklichen,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol mit  $\beta$ -Naphthol bei Gegenwart von Alkali erwärmt wurde, zeigte es sich, daß sie nicht in diesem Sinne verläuft. Als Hauptreaktionsprodukt entstand vielmehr wieder  $\beta$ -Binaphthol vom Schmp. 216°. Um den Vorgang zu verstehen, muß man annehmen, daß er ähnlich verläuft, wie die Einwirkung von  $\text{JOH}_3$  auf Natrium-Acetessigester. Die Bestandteile des Brom- $\beta$ -naphthols, Brom und der  $\beta$ -Naphthol-Rest lagern sich an eine Doppelbindung des  $\beta$ -Naphthols an, wobei vorübergehend das Reaktionsprodukt:



entsteht, welches durch Abspaltung von NaBr und Enolisierung in  $\beta$ -Dinaphthol übergeht.

Dabei ist zu bemerken, daß  $\beta$ -Naphtholnatrium mit den Alkylhalogenen stets unter Bildung von Sauerstoff-Äthern reagiert, daß also der hier betrachtete Fall eine Ausnahme von der Regel bildet.

Eine für die Formel III beweisende Synthese ist demnach nicht geglückt; sie ist aber genügend gestützt durch die Art der Bildung und die Eigenschaften der in Frage stehenden Verbindung.

### $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta$ -naphthyläther (III).

Der früher gelieferten Beschreibung<sup>1)</sup> der Verbindung sei noch hinzugefügt, daß sie mit den Reagenzien auf die Carbonylgruppe,

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 91, 320.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin, nicht in Verbindung tritt. Die alkalische Lösung gibt auf Zusatz von Ferricyankalium eine gelbe Fällung.

Acetylverbindung. Der früher gelieferten Beschreibung des Körpers ist nichts hinzuzufügen; nur wurde der Schmelzpunkt neuerdings etwas höher, wie früher angegeben, nämlich bei 115° gefunden.

Die wiederholte Analyse der aus Alkohol oder Essigsäure kristallisierten, im Vakuum getrockneten Verbindung gab wechselnde, aber stets für eine Monoacetyl-Verbindung,  $C_{20}H_{13}O.O.CO.CH_3$ , zu niedrige Zahlen. Es scheint, daß die Verbindung wechselnde Mengen von Lösungsmittel zurückhält, welche beim Trocknen nur langsam und unvollkommen entweichen. Jedenfalls ist sie zu analytischen Zwecken wenig geeignet und der aus einer früheren Analyse gezogene Schluß auf das Vorhandensein von zwei Acetylgruppen ist hinfällig. Sehr wahrscheinlich liegt die Monoacetyl-Verbindung, die, wie gesagt, Lösungsmittel zurückhält, vor.

*m*-Nitro-benzolsulfonyl-Derivat,  $C_{20}H_{13}O.O.SO_2.C_6H_4.NO_2$ .

Erhalten durch Schütteln einer auf 40° erwärmten Lösung des  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläthers in überschüssiger Natronlauge mit *m*-Nitrobenzol-sulfochlorid im Überschuß (ca. 1½ Mol.-Gew.). Das Chlorid wird in kleinen Anteilen eingetragen. Das sich unlöslich abscheidende Reaktionsprodukt kristallisiert aus einer Mischung von Methylalkohol mit wenig Chloroform in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 139°. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

0.1149 g Sbst.: 3.1 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{26}H_{17}O_6SN$ . Ber. N 2.97. Gef. N 3.07.

*p*-Nitro-benzoyl-Derivat,  $C_{10}\overset{\alpha}{H_6}\overset{\beta}{\text{<}}\begin{matrix} O^3.C_{10}H_7 \\ O.CO.C_6H_4.NO_2 \end{matrix}$ .

Eine Auflösung von  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -naphthyläther in überschüssiger 5-prozentiger Natronlauge wird auf 80° erwärmt und nun unter Umschütteln mit kleinen Anteilen von *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn sich der in ihrem Verlauf abscheidende gelbe Niederschlag von *p*-Nitrobenzoyl-oxy-naphthyläther nicht mehr vermehrt. Zur Herstellung der analysenreinen Substanz wird er mehrere Mal aus Eisessig umkristallisiert und so in hellgelben, rosettenförmig angeordneten Nadeln erhalten. Schmp. 154°. Leicht löslich in heißem Eisessig; schwer löslich in Alkohol.

0.1835 g Sbst. (im Vakuum getrocknet): 0.3615 g  $CO_2$ , 0.0467 g  $H_2O$ . — 0.1788 g Sbst.: 5.2 ccm N (25°, 757 mm).

$C_{27}H_{17}O_5N$ . Ber. C 74.48, H 3.90, N 3.22.

Gef. » 73.85, » 3.88, » 3.22.

$\beta,\beta_1$ -Binaphthol aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol und Kupfer.

2 g  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol werden mit 5 g Kupferpulver verrieben im Reagensrohr  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf  $230^\circ$  erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Benzol ausgekocht und der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand aus Alkohol und später aus Eisessig umkrystallisiert.

Das so dargestellte Präparat zeigt den Schmp.  $216^\circ$  und sämtliche Eigenschaften des bekannten  $\beta,\beta_1$ -Binaphthols.

$\beta,\beta_1$ -Binaphthol aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol und  $\beta$ -Naphthol.

2 g  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol werden zusammen mit 1.2 g  $\beta$ -Naphthol in eine Auflösung von 0.4 g Natrium in verdünntem Methylalkohol eingetragen. Man erwärmt die entstandene Lösung eine halbe Stunde lang im Kölbchen auf dem Wasserbad, bringt sie dann in eine Schale und erwärmt, unter Verdunstung des Lösungsmittels weitere 3 Stunden auf dem Wasserbade. Der amorphe, halbfeste Rückstand wird, eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, in Wasser gelöst. Nun fällt man mit Salzsäure aus und krystallisiert den Niederschlag zunächst aus Eisessig, dann aus Methylalkohol um. Die anschließenden, strahlig gruppierten Prismen zeigen den Schmp.  $216^\circ$  und die Eigenschaften des  $\beta,\beta$ -Binaphthols; eine Mischprobe mit reinem, aus anderer Quelle stammenden Binaphthol schmolz ohne Depression.

Die Mutterlaugen der Verbindung enthalten wenig schlecht krystallisierende Substanz, die noch nicht näher untersucht ist.

Behandelt man  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol für sich ohne Zusatz von  $\beta$ -Naphthol in der eben geschilderten Weise — auf 2.3 g Bromnaphthol kamen 0.23 g Natrium, in verdünntem Alkohol aufgelöst, zur Anwendung —, so verläuft die Reaktion ganz anders; sie führt zu einem in Alkali unlöslichen, hellgelb gefärbten Produkt, das übrigens noch nicht näher untersucht ist.

Es sei noch erwähnt, daß  $\beta$ -Binaphthol mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme eine violette Farbenreaktion gibt.

Freiburg i. B.