

153. Rudolf Pummerer: Über die Konstitution der Dehydro-naphthole und die Darstellung von Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthol].

(4. Mitteilung<sup>1)</sup> über die Oxydation der Phenole.)

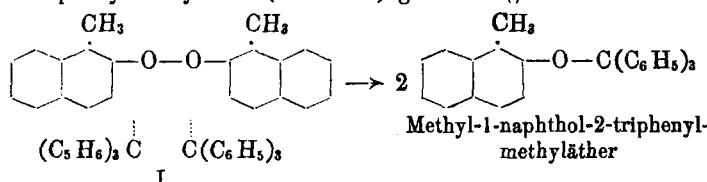
[Aus dem Chem. Laborat. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. Mai 1919.)

Theoretischer Teil.

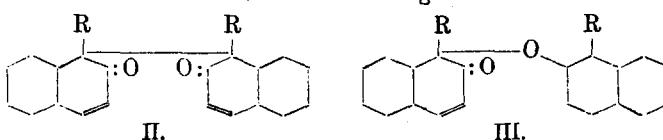
A) Dehydro-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -naphthol].

Die Konstitutionsbestimmung der bisher untersuchten Dehydro-naphthole wurde durch Widersprüche in der Reaktionsweise dieser Verbindungen erschwert. So reagiert z. B. Dehydro-[methyl-1-naphthol-2]-in heißer Benzollösung mit Triphenylmethyl nach der Formel eines aromatischen Peroxyds (I.) unter glatter Bildung von Methyl-1-naphthol-2-triphenylmethyläther (s. 2. Mitt.) gemäß folgender Formulierung:



Trotzdem ist die Peroxydformel (I.) für den Dehydrokörper schwerlich zutreffend, sowohl wegen der schwefelgelben Farbe der Verbindung wie wegen der prompten Entfärbung von Permanganat<sup>2)</sup>, die auch ihre bei -40° bereitete Acetonlösung noch zeigt, wo eine Zersetzung durch Abspaltung von Methylen-chinon oder Bildung oxydabler Radikale höchst unwahrscheinlich ist.

Damit tritt die Peroxydformel für Dehydro-methylnaphthal in den Hintergrund, es kommen die Diketoformel II und die unsymmetrische Chinolätherformel III in die engere Wahl:



Phenylhydrazin ist bei den offenen Dehydro-phenolen<sup>3)</sup> zur Entscheidung zwischen II und III unbrauchbar, da es als Reduktions-

<sup>1)</sup> 1. Mitt.: R. Pummerer und F. Frankfurter, B. 47, 1472 [1914]; 2. Mitt.: R. Pummerer und E. Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914]; 3. Mitt.: Dieselben, dieses Heft S. 1392. Die 3., 5. und 6. Mitt. berichten über Versuche, die noch vor dem Krieg ausgeführt worden sind.

<sup>2)</sup> Der zum Vergleich heranzuziehende Methyl-naphthol-triphenylmethyläther ist gegen Permanganat in Aceton ganz beständig.

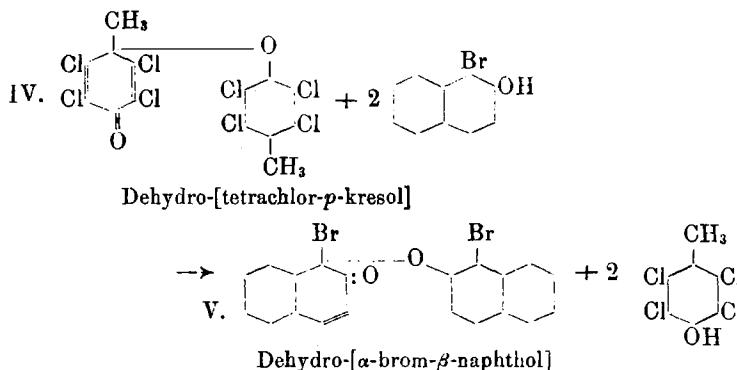
<sup>3)</sup> Bei den cyclischen Dehydrophenolen (s. 2. und 3. Mitt.) entstehen Monophenylhydrazone.

mittel wirkt (z. B. unter Bildung von Methyl-naphthol). Auch sonst war bisher keine einfache experimentelle Entscheidung zwischen den beiden Formeln möglich.

Dagegen mußte sich bei einem  $\alpha$ -halogensubstituierten Dehydro- $\beta$ -naphthol ( $R = \text{Halogen}$ ) leicht feststellen lassen, ob gemäß Formel II zwei Halogenatome nicht aromatisch, also locker gebunden sind, oder gemäß Formel III nur eines.

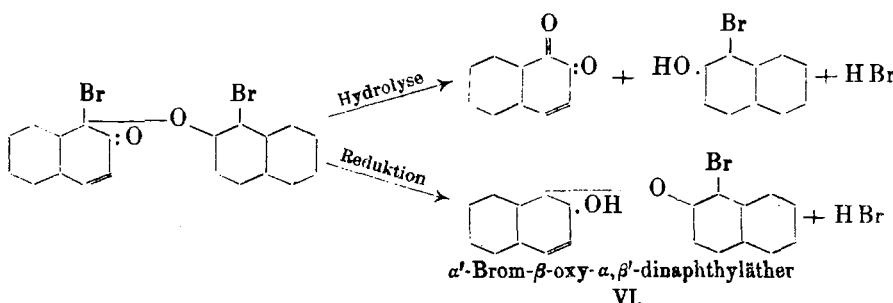
### B) Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthol] (V.).

Zur Klärung der Konstitutionsfrage war daher die Darstellung des Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthols] erwünscht. Mit dem üblichen Mittel — Ferricyankalium in wäßrig-alkalischer Lösung — wurden jedoch aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol keine einheitlichen Oxydationsprodukte erhalten, der entstehende gelbe Niederschlag verliert sehr leicht durch Hydrolyse Bromwasserstoff. Dagegen führt hier eine neue Methode zur Darstellung von Dehydrophenolen im indifferenten Mittel zum Ziel: Man setzt ein Molekül der Dehydroverbindung mit dem höchsten Oxydationspotential, das ist zurzeit Dehydro-[tetrachlor-p-kresol (IV.)<sup>1</sup>], mit je zwei Molekülen  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol um. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Das auf diesem Wege in guter Ausbeute (über 60 % der berechneten Menge) erhältliche Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthol] ähnelt äußerlich sehr dem Dehydro-[methyl-1-naphthol-2], ist jedoch etwas tiefer, citronengelb, gefärbt. Die Verbindung entspricht dem unsymmetrischen Formeltypus III, ist also ein Vertreter der bisher nicht bekannten aromatischen Chinoläther. Denn sie enthält nur ein reaktionsfähiges Bromatom, das durch Hydrolyse wie Reduktion sehr leicht herausgenommen wird gemäß folgenden Formelbildern:

<sup>1</sup> s. 2. und 3. Mitt.



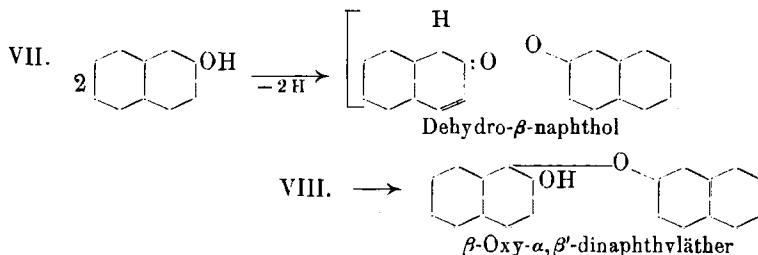
Die hydrolytische Spaltung des Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthols] erfolgt schon beim Eintragen in heißen 70-proz. Alkohol, wird aber zum Schutz des entstehenden  $\beta$ -Naphthochinons gegen den gleichfalls entstehenden Bromwasserstoff zweckmäßig in Gegenwart säurebindender Mittel vorgenommen. Man verreibt z. B. mit einer Spritlösung von Anilin, wobei man das  $\beta$ -Naphthochinon als Anilid zur Abscheidung bringt, während sich  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol, das andere Spaltstück, aus den Laugen in ca. 70 % der erwarteten Menge isolieren läßt.

Die Reduktion des Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthols] läßt sich mit salzsaurer Zinnchlorürlösung oder mit angesäuerter Jodkaliumlösung in Aceton glatt und rasch durchführen. Die Titration des ausgeschiedenen Jods ergibt, daß, wie sonst bei den Dehydrophenolen, zwei Atome Wasserstoff pro Molekül Dehydrokörper aufgenommen werden. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Fällen wird hier aber bei der Reduktion nicht das Ausgangsnaphthol zurückgewonnen, sondern von den beiden in der  $\alpha$ -Stellung des Chinolkerns stehenden Resten wird das Bromatom durch Wasserstoff ersetzt. Nach seiner Bildungsweise besitzt der entstehende Oxykörper mit größter Wahrscheinlichkeit die oben angegebene Konstitution eines  $\alpha'$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\alpha, \beta'$ -dinaphthyläthers (VI.). Daß die  $\alpha$ -Stellung neben der Hydroxylgruppe wirklich noch besetzt, also nicht etwa eine bei Chinolen häufige Wanderung des Substituenten eingetreten ist, geht aus dem Verhalten der alkalischen Lösung des Oxykörpers gegen Phenylazoniumchlorid hervor, das keinen Azofarbstoff, sondern eine blaßfleischfarbene Fällung erzeugt. In dieser Reaktion wie gegen Ferricyankalium, das eine blaßgelbe Fällung liefert, verhält sich die neue Verbindung genau wie ihre bromfreie Stammsubstanz, der von Hinsberg gelegentlich einer Spaltungsreaktion erhaltene  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \beta'$ -dinaphthyläther<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> O. Hinsberg, J. pr. [2] 91, 307 [1915]; B. 48, 2092 [1915].

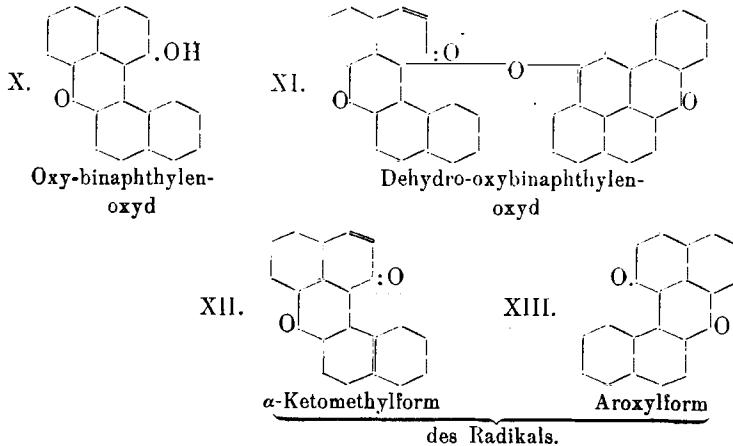
**C) Dehydro- $\beta$ -naphthol oder  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ , $\beta'$ -dinaphthyläther (VIII.).**

Dieser  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ , $\beta'$ -dinaphthyläther entsteht neben noch nicht aufgeklärten Produkten in geringer Menge auch durch Dehydrierung von  $\beta$ -Naphthol in alkalischer Lösung mittels Ferricyankalium, wie ich gemeinsam mit Hrn. Dr. E. Cherbuliez gefunden habe. Die Einzelheiten darüber werden in der nächsten Arbeit<sup>1)</sup> mitgeteilt. In Analogie zu der Bildung des Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthols] kann man annehmen, daß die Dehydrierung des  $\beta$ -Naphthols zunächst zum Dehydro- $\beta$ -naphthol (VII.) führt, das aber im Gegensatz zu den  $\alpha$ -substituierten Produkten als Ketoform nicht beständig ist, sondern sofort in die zugehörige Enolform (VIII.), eben den  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ , $\beta'$ -dinaphthyläther, übergeht gemäß folgender Formulierung:



Die Bildung eines aromatischen Oxyäthers bei der dehydrierenden Oxydation eines einfachen Phenols ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Sie bietet deshalb für sich wie als Analogie zu längst bekannten Erscheinungen bei aromatischen Aminen (»Zusammenoxydation« zu Amino-diphenylaminen) ein gewisses Interesse.

**D) Dehydro-oxy-binaphthyleneoxyd (XI.).**



<sup>1)</sup> 5. Mitt., dieses Heft, S. 1414.

Beim Studium der Dehydrierung des  $\beta$ -Binaphthols habe ich gemeinsam mit F. Frankfurter<sup>1)</sup> zunächst Oxy-binaphthyleneoxyd (X.) und daraus dessen Dehydroverbindung (XI.) erhalten. Diese braungelbe, äußerst reaktionsfähige Verbindung ist, ähnlich den Hexaaryläthanen, in ihren mehr oder weniger violett gefärbten Lösungen zum Teil in Radikale (XII. und XIII.) gespalten, wie durch Molekulargewichtsbestimmungen und qualitative colorimetrische Versuche dargetan worden ist. Zu der Frage nach der Konstitution der undissoziierten Verbindung tritt hier also noch die damit eng verbundene nach der Konstitution der entstehenden Radikale.

### a) Reaktionen der undissozierten Verbindung.

1. Permanganat-Empfindlichkeit bei  $-40^\circ$ . Für die undissoziierte Verbindung kommen wie bei den anderen Dehydro-naphtholen drei Verbindungstypen in Frage. Die Formulierung als aromatisches Peroxyd (Typus I) ist wie bei Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] abzulehnen, weil Dehydro-[oxy-binaphthyleneoxyd] selbst beim Auflösen in Aceton von  $-40^\circ$  noch Permanganat entfärbt. Dabei zeigt die äußerst empfindliche spektroskopische Probe an, daß wegen der tiefen Temperatur in dieser Lösung keine Spur des violetten oxydablen Radikals enthalten ist, daß also wirklich die undissozierte Verbindung gegen Permanganat empfindlich ist. Die Diketoformel (Typus II) muß aus früher erläuterten Gründen für die schwer zu reinigende, fast farblose Verbindung reserviert bleiben, die durch direkte Einwirkung von drei Molekülen Ferricyankalium auf  $\beta$ -Binaphthol entsteht<sup>2)</sup>. Somit bleibt für den Dehydrokörper bloß die unsymmetrische Chinolätherformel (XI. analog Typus III) übrig. Mit dieser Auffassung steht die intensiv gelbbraune Farbe der Verbindung, ihre Permanganat-Empfindlichkeit sowie eine weitere Reaktion, die auf Anlagerung von Sauerstoff beruht, in bestem Einklang.

### 2. Bildung eines ( $\beta$ )-Peroxyds mittels Benzoylperoxyds.

Unter Bedingungen, die der undissozierten Substanz die besten Reaktionsmöglichkeiten bieten, ist es mir gemeinsam mit Hrn. Dr. Frankfurter — s. übernächste (6.) Mitt.<sup>3)</sup> — gelungen, mittels Benzoylperoxyds in guter Ausbeute ein Anlagerungsprodukt von zwei Atomen Sauerstoff an Dehydro-[oxy-binaphthyleneoxyd] zu fassen, das zum Unterschied von dem früheren, mittels Sauerstoffgases erhaltenen,  $\alpha$ -Peroxyd (XIV.)<sup>4)</sup> als  $\beta$ -Peroxyd (XV.) bezeichnet werden möge. Dieses krystallisiert im Lauf einiger Tage aus, wenn man den festen De-

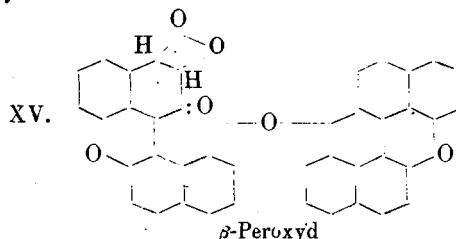
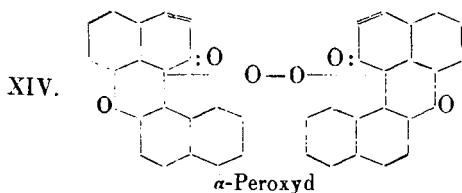
<sup>1)</sup> 1. Mitt.

<sup>2)</sup> 1. Mitt.

<sup>3)</sup> dieses Heft, S. 1416.

<sup>4)</sup> 1. Mitt.

hydrokörper mit einer konzentrierten Benzollösung von Benzoylperoxyd stehen läßt.

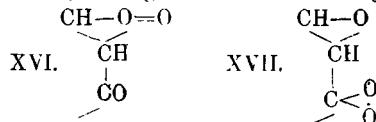


Beide Peroxyde zersetzen sich unter Umständen unter Bildung von violettem Radikal, das sehr zersetzbare  $\alpha$ -Derivat schon in kaltem Benzol, das  $\beta$ -Derivat erst beim Kochen in Eisessig. Beide Peroxyde liefern ferner beim Eintragen in kochendem Eisessig + Zinkstaub wie der Dehydrokörper Oxybinaphthyleneoxyd, das  $\alpha$ -Derivat in 80 % der berechneten Menge, das  $\beta$ -Derivat quantitativ.

Dagegen unterscheidet sich das  $\beta$ -Derivat in zwei wesentlichen Punkten von der  $\alpha$ -Verbindung: es ist gegen Permanganat in Pyridinlösung<sup>1)</sup> beständig und es zeigt wie alle  $\beta$ -Derivate des Oxybinaphthyleneoxyds intensiv citronengelbe Farbe, während die  $\alpha$ -Derivate (z. B.  $\alpha$ -Peroxyd) nur blaß bräunlich gefärbt sind. Deshalb läßt sich das  $\beta$ -Peroxyd ungezwungen nur von der Chinolätherformel des Dehydrooxybinaphthyleneoxyds ableiten, wenn man annimmt, daß die ursprünglich permanganatempfindliche Stelle des Chinolkerns zwei Atome Sauerstoff angelagert hat, wie das etwa in Formel XV angedeutet ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Brauchbarkeit von Pyridin als Lösungsmittel für schwerlösliche Substanzen bei der Permanganatprobe habe ich schon früher gelegentlich erwähnt: B. 46, 2387 [1913].

<sup>2)</sup> Dabei soll unentschieden bleiben, ob wirklich ein Glykol-peroxyd (XVI.) oder ein Moloxyd (XVII.) oder ein Äthylen-oxyd mit benachbarter Ketonperoxydgruppe (XVIII.) vorliegt. Denn die Wirkungsweise des Benzoyl-



peroxyds als Oxydationsmittel im indifferenten Solvens ist noch so gut wie

### b) Reaktionen der Radikale.

#### 1. Bildung des $\alpha$ -Peroxyds.

Das  $\beta$ -Peroxyd läßt sich nur aus festem Dehydrokörper, also unter den günstigsten Bedingungen für die Reaktion der undissoziierten Substanz, erhalten. Ihre Lösungen, auch konzentrierte, werden von Benzoylperoxyd sehr rasch entfärbt, ohne daß das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht zu übersehende  $\beta$ -Peroxyd zur Abscheidung kommt. In dem so entstehenden Gemisch von Oxydationsprodukten ist auch jenes früher beschriebene  $\alpha$ -Peroxyd (XIV.) enthalten, das bei der Einwirkung von gasförmigem Sauerstoff auf die Lösung ausschließlich entsteht. Die Bildung des  $\alpha$ -Peroxyds spricht nicht etwa gegen die Chinolätherformel des Dehydrokörpers, denn hier handelt es sich um eine ausgesprochene Radikalreaktion des  $\alpha$ -Ketomethyls (XIII.), analog der Bildung von Triphenylmethylperoxyd aus Triphenylmethyl. Als valenzchemisch interessant wurde beim  $\alpha$ -Ketomethyl bereits früher der Einfluß der  $\alpha$ -ständigen elektronegativen Ketogruppe auf die Eigenschaften des dreiwertigen Kohlenstoffs hervorgehoben: die typische Luftempfindlichkeit ist so verringert, daß sie präparativ vernachlässigt werden kann. Nur beim Schütteln mit Sauerstoffgas läßt sich das  $\alpha$ -Peroxyd fassen.

#### 2. Oxydationswirkungen.

Handelt es sich hier nur um einen graduellen Unterschied zwischen dem  $\alpha$ -Ketomethyl und den vorher bekannten Radikalen mit dreiwertigem Kohlenstoff, so besteht ein prinzipieller bei seinen Oxydationswirkungen. Dimethyl-anilin reduziert den Dehydrokörper glatt zu Oxy-binaphthyleneoxyd, wobei es selber in die Leukoverbindung eines blauvioletten Farbstoffs (nicht Leuko-methylviolett) übergeht<sup>1)</sup>. Hydrochinon wird unter bestimmten Reaktionsbedingungen in geringem Betrag zu Chinon oxydiert<sup>2)</sup>. Diese Oxydationswirkung ist ebensowenig wie die Addition von Triphenylmethyl etwa typisch für undissoziierte Chinoläther-Moleküle. Denn Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] ist in kalter Benzollösung stundenlang gegen diese Rea-

uneforscht. Eine ältere Arbeit über die Einwirkung auf Amylen hatte kein klares Ergebnis, s. E. Lippmann, M. 5, 562 [1884]. Oxydation mit Benzopersäure führt zu Oxyden, s. Prileshajew, C. 1911, I 1279. Die Abwesenheit des Benzoylrestes im  $\beta$ -Peroxyd wurde durch einen besonderen Versuch erwiesen.

<sup>1)</sup> Die in der 1. Mitt. geäußerte Vermutung, daß hier eine Kupplungsreaktion des Radikals vorliegt, trifft nicht zu. <sup>2)</sup> 2. Mitt.

genzien beständig, während es bei Siedebitze wegen der wahrscheinlichen Spaltung in Radikale äußerst prompt reagiert.

### E) Die Hypothese der Tautomerie von $\alpha$ -Ketomethyl und Aroxyl.

Die Oxydationswirkungen des Radikals aus Oxy-binaphthylenoxyd, die an ganz bestimmte Lösungsmittel und Versuchsbedingungen gebunden sind<sup>1)</sup>, sowie die Addition von Triphenylmethyl an Dehydro-[methyl-1-naphthol-2] unter ausschließlicher Bildung eines  $\mathcal{O}$ -Derivats (s. Abschnitt A), haben mich schon früher zu folgender Hypothese geführt: die bei der Dissoziation der Dehydrophenole auftretenden Radikale können nicht nur als Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff ( $\alpha$ -Ketomethyle XII.), sondern auch als solche mit einwertigem Sauerstoff (Aroxyle XIII.) reagieren, denen starke Oxydationswirkung zukommt.

Diese Hypothese hat sich im weiteren Verlauf der Arbeiten durchaus bewährt. In der Tat scheint die Bildung nicht nur symmetrischer<sup>2)</sup>, sondern auch unsymmetrischer Verbindungen, wie der aromatischen Chinoläther, bei der Dehydrierung der Naphthole am leichtesten verständlich zu werden, wenn man als primäre Dehydrierungsprodukte die Radikale Aroxyl bzw. Ketomethyl annimmt, die sich wechselseitig ineinander umlagern können und nach Maßgabe ihrer Beständigkeitssverhältnisse unsymmetrisch oder symmetrisch zu den Endprodukten der Dehydrierung zusammentreten.

Die Widersprüche in der Reaktionsweise der Dehydronaphthole werden ebenfalls durch Annahme der obigen Tautomeriehypothese sehr gut erklärt<sup>3)</sup>. Dehydrooxybinaphthylenoxyd kann bei der Bildung des  $\alpha$ -Peroxyds restlos als Radikal nach der  $\alpha$ -Ketomethylform reagieren; Dehydromethylnaphthol kann sich mit Triphenylmethyl als Radikal restlos nach der Aroxylform umsetzen; trotzdem kann den beiden undissoziierten Stoffen, wofür andere Reaktionen sprechen, die Chinolätherformel zukommen, womit die Analogie zum Dehydro- $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthol und zu den cyclischen Dehydronaphtholen gewahrt wird.

Für die Durchführung dieser und der folgenden Arbeiten standen mir Mittel aus der Koenigs'schen Adolf-von-Baeyer-Jubiläums-

<sup>1)</sup> s. 1. Mitt.

<sup>2)</sup> Die Bildung von symmetrischen Produkten, wie  $\beta$ -Binaphtol, Dianthron u. a. ist ja längst bekannt.

<sup>3)</sup> Für die Tautomerie der undissoziierten Verbindungstypen I, II, III unter sich haben sich bisher keine Andeutungen ergeben.

stiftung zur Verfügung, für deren Überlassung ich der Bayr. Akademie der Wissenschaften ehrerbietigen Dank sage.

*Versuche.*

I. Dehydro-[ $\alpha$ -brom- $\beta$ -naphthol] (Formel V).

Darstellung. 2 g Dehydro-[tetrachlor-p-kresol] werden mit einer lauwarmen Auflösung von 2 g  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -naphthol in 85 ccm trocknen Äther in einer Pulverflasche übergossen und bis zur völligen Lösung einige Minuten kräftig geschüttelt. Ist diese eingetreten, wird sofort von einigen Flocken durch ein gehärtetes Filter rasch abgesaugt und abgekühlt. Es scheiden sich die blaßgelben, langgestreckten, rechteckigen oder vorne zugespitzten dünnen Täfelchen des Dehydrobromnaphthols manchmal sternförmig vereinigt aus. Die Ausbeute beträgt ca. 1 g. Wenn man, was für präparative Zwecke genügt, konzentrierter arbeitet (25 ccm), am Wasserbad fünf Minuten erhitzt und auf Filtration verzichtet, wird noch etwas mehr erhalten (1.3 g, entsprechend 65 % der ber. Menge).

Zur Trennung etwa entstehender Isomerer wurde die obige Krystallisation in zwei Fraktionen vorgenommen und nach erfolgter Hauptkrystallisation (0.9 g) bei Zimmertemperatur abgegossen und in Eis gekühlt. Es schieden sich noch 0.1 g derselben Krystalle vom Schmp. 119—120° (korrig.) ab, während die Hauptfraktion im allgemeinen den Schmp. 111—112° zeigt. 0.4 g der Hauptfraktion wurden zur Reinigung in 8 ccm heißem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen langsam mit 2 ccm Petroläther versetzt<sup>1)</sup>. Die Krystallisation schmilzt scharf bei 115—116° (korrig.), der Schmelzpunkt wird durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr erhöht, eher manchmal erniedrigt (z. B. bei Verwendung von Benzin, das auch in der Hitze schwer löst). Auch das Rohprodukt der analogen Darstellung in heißem Benzin, das meistens bei 98—99° scharf schmilzt und in kurzen, gelben Spießchen krystallisiert<sup>2)</sup>, liefert beim Umlösen aus Benzol und Fällen mit Petroläther dasselbe Endprodukt vom Schmp. 115—116°. Alle Schmelzpunktsproben wurden im Röhrchen nochmals getrocknet, da die Substanz sehr hygroskopisch ist und sich z. B. an der Luft allmählich orange färbt.

Dehydro-[brom-naphthol] scheidet beim Schütteln seiner Benzollösung mit Quecksilber sofort Quecksilberbromür ab unter Bildung einer noch bromhaltigen, blaßgelben Verbindung, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

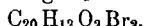
Analysen. Benzinprodukt (I aus einer Mittelfaktion, Schmp. 98°), höchst schmelzendes Ätherprodukt (II Schmp. 119—120°) und normales End-

<sup>1)</sup> Der Körper lässt sich auch aus etwa der 10—12-fachen Menge kochendem Benzol umkrystallisieren, das heiß sehr leicht, kalt mäßig löst. Es ist aber vorteilhaft, ihn möglichst rasch wieder zur Abscheidung zu bringen.

<sup>2)</sup> Vielleicht liegt Dimorphismus vor, die Frage ist noch nicht ganz geklärt.

produkt der Benzol-Petroläther-Reinigung (III Schmp. 115—116°) gaben übereinstimmende Analysenwerte<sup>1)</sup>:

I. 0.1521 g Sbst.: 0.3025 g CO<sub>2</sub>, 0.0421 g H<sub>2</sub>O. — II. 19.560 mg Sbst.: 38.805 mg CO<sub>2</sub>, 5.010 mg H<sub>2</sub>O. — III. 19.930 mg Sbst.: 39.565 mg CO<sub>2</sub>, 5.405 mg H<sub>2</sub>O. — 20.390 mg Sbst.: 17.520 mg Ag Br.



Ber. C 54.54, H 2.73, Br 36.04.  
Gef. » I. 54.24, II. 54.11, III. 54.14, » I. 3.09, II. 2.86, III. 3.03 » 36.56.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (K = 50).

0.1999 g bzw. 0.3629 g Sbst. (III) in 24.40 g Benzol: 0.104° bzw. 0.181° Depr.



Jodometrische Titration. 0.2832 g bzw. 0.2417 g Sbst. wurden eingetragen in eine Mischung von 30 ccm gekühltem, mit Permanganat gereinigtem Aceton, 2 ccm 50-proz. wäßriger Jodkaliumlösung und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Das ausgeschiedene Jod wurde nach vorsichtigem (Kühlung!) Verdünnen mit dem gleichen Volumen gekühlten Wassers mit Thiosulfat titriert, bis die Flüssigkeit mehrere Minuten hindurch farblos blieb. Verbraucht wurden 12.53 bzw. 10.81 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat, entsprechend 159.1 mg bzw. 137.7 mg J, während sich bei Verbrauch von zwei Molekülen Jodwasserstoff auf ein Mol. Dehydrokörper 162.0 mg bzw. 138.2 mg J berechnen. Die gefundenen Jodzahlen betragen somit 98.2 bzw. 99.3 % der Theorie.

Spaltung mit alkoholischer Anilinlösung. 0.3 g Dehydro-[brom-1-naphthol-2] wurden mit 9 ccm Sprit, die 0.3 g Anilin enthielten, kalt verrieben, wobei die Farbe über blau und grünbraun nach rot überging. In der Kältemischung krystallisierten 0.07 g Anilido- $\beta$ -naphthochinon aus, die durch Alkalilöslichkeit, Bildung des gelben Chlorhydrats und Zersetzungspunkt (ab 236°, nach dem Umkrystallisieren ca. 248° korrig.) identifiziert wurden. Die Lauge wurde durch Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gefällt. Die Rohfällung (0.2 g) wurde zur Oxydation von vorhandenem Leukanilido- $\beta$ -naphthochinon in Aceton aufgenommen und an der Luft verdunstet. Durch fünfmaliges Extrahieren des Rückstandes mit warmem Petroläther, Ausziehen der Extrakte mit Natronlauge, Fällen der alkalischen Lösungen und Aufarbeitung der Fällungslösungen wurden schließlich 0.103 g Brom-1-naphthol-2 (ber. 0.15 g) in langen Nadeln aus Wasser krystallisiert erhalten (Schmp. 82—84°, Mischprobe 83—84° korrig.)

## II. $\alpha'$ -Brom- $\beta$ -oxy- $\alpha$ , $\beta$ '-dinaphthyläther (Formel VI).

Die Reduktion des Dehydrokörpers zu dem gebromten Oxykörper wird am besten mit Zinnchlorür ausgeführt. 0.5 g

<sup>1)</sup> Die Mikroanalysen wurden vom Chem. Laborat. Dr. H. Weil, hier, ausgeführt.

Substanz werden in eine Mischung von 30 ccm Aceton und 15 ccm salzsaurer Zinnchlorürlösung (27.6 mg Sn im ccm<sup>1)</sup>) eingetragen, wobei sofort Lösung und Entfärbung eintritt. Nach dem Absaugen des Acetons im Vakuum bei 30—50° wird das abgeschiedene klebrige oder ölige Reaktionsprodukt von der Zinnchlorürlösung mechanisch oder durch Aufnehmen in Äther getrennt und nach dem Abdestillieren des Äthers kurz im offenen Gefäß mit Wasser aufgekocht. Beim Abkühlen geht es dann in den krystallinischen Zustand über. Aus Ligroin, das heiß leicht, bei 0° ziemlich schwer löst, krystallisiert die Verbindung in derben Prismen oder parallelogrammförmigen, langgestreckten, manchmal nach Pinselform gruppierten Platten vom Schmp. 135.5—136.5 (korrig.). Die Ausbeute beträgt 0.35 g (ca. 85 % der ber. Menge). Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird der Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Die üblichen organischen Solventien lösen schon in der Kälte sehr leicht.

19.870 mg Sbst.: 47.788 mg CO<sub>2</sub>, 7.000 mg H<sub>2</sub>O. — 21.350 mg Sbst.: 11.045 mg AgBr.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 65.75, H 3.56, Br 21.92.  
Gef. » 65.59, » 3.94, » 22.02.

In *n*-Natronlauge ist die Verbindung in der Wärme leicht löslich, auf Zusatz von konzentrierter Lauge wird ein Natriumsalz gefällt. Beim Kochen der Benzollösung des Oxyäthers mit Bleiperoxyd tritt zum Unterschied von  $\beta$ -Binaphthol keine Braufärbung ein.

Die Acetylierung des gebromten Oxykörpers mit kochendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ergab ein Produkt, das aus verdünntem Alkohol in unregelmäßig (selten sechseckig) begrenzten Platten sehr träge krystallisierte und nach vorherigem Sintern (ab 90°) bei 94° (korrig.) schmolz, Zweimalige Wiederholung der Reinigung gestaltete den Schmelzpunkt nicht schärfer. Die Mikroanalyse ergab einen Kohlenstoffwert von 65.04 % (ber. für Monoacetat C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Br 64.86 % C). Ein Diacetat, das bei der angenommenen Konstitution unmöglich wäre, würde 64.14 % C verlangen. Der Wasserstoffwert gestattet keine Unterscheidung und lag um 0.6 % über der für Monoacetat berechneten Zahl (4.27 % statt 3.68 %).

---

<sup>1)</sup> Dies war die Konzentration der verwendeten Lösung, die aber nicht wesentlich sein dürfte.

---