

154. Rudolf Pummerer und Emil Cherbuliez:
**Bildung von β -Oxy- α, β -dinaphthyläther durch Dehydrierung
von β -Naphthol.**

(5. Mitteilung¹⁾ über die Oxydation der Phenole.)

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

(Eingegangen am 12. Mai 1919.)

β -Naphthol wird durch saure und neutrale Oxydationsmittel, z. B. Ferrichlorid in Äther oder Kupferacetat in wäßriger Lösung, glatt in ein kernkondensiertes symmetrisches Produkt, das bekannte β, β' -Binaphthol übergeführt. Arbeitet man mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung, so verläuft die Reaktion in ganz anderer Richtung, die Bildung von β, β' -Binaphthol lässt sich dann nicht einmal in geringem Betrage nachweisen.

In stark alkalischer Lösung entstehen mit Ferricyankalium sofort alkaliunlösliche dunkle Produkte, mit einem Äquivalent Alkali und einem Äquivalent des Oxydationsmittels dagegen ein noch alkalilöslicher, kaum gefärbter Niederschlag, dessen Menge genau dem angewandten β -Naphthol entspricht. Das Ausgangsmaterial ist darin aber noch reichlich enthalten, denn offenbar werden die primären Oxydationsprodukte rascher von Ferricyankalium weiteroxydiert, als β -Naphthol selbst in Reaktion tritt.

Die Hauptmenge der blaßgefärbten, alkalilöslichen Reaktionsprodukte, die bei weiterer Oxydation in rote wieder reduzierbare Verbindungen übergehen, hat sich noch nicht aufklären lassen. Als einzigen krystallisierten Bestandteil haben wir in geringer Ausbeute (ca. 1 %) ein Naphthol herausgearbeitet, das sich als identisch mit dem Hinsbergschen β -Oxy- α, β -dinaphthyläther²⁾ erwies (Formel VIII der vorangehenden Mitteilung). Dieser Äther gibt, wie schon Hinsberg erwähnt, und wie wir es bei allen α -substituierten β -Naphtholen beobachtet haben, mit Ferricyankalium eine blaßgelbe, alkaliunlösliche Fällung (mutmaßlich einen Dehydrokörper). Er kann also nicht Zwischenprodukt bei der Bildung der in der Hauptmenge auftretenden Körper sein, sondern muß als Resultat einer Nebenreaktion aufgefaßt werden.

Versuch.

Die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung möglichst wenig stark oxydierter Produkte ergaben sich beim Eintragen einer an β -Naphthol gesättigten Lauge in die dem vorhandenen Alkali ent-

¹⁾ Siehe die vorangehenden Mitteilungen.

²⁾ O. Hinsberg, a. a. O.

sprechende Menge Ferricyankalium in verdünnter, mit Eis versetzter Lösung. Die Isolierung des Oxyäthers wurde durch die Beobachtung erleichtert, daß die Hauptmenge der komplizierteren Oxydationsprodukte Oxoniumsalze gibt.

50 g β -Naphthol werden mit 340 ccm n -Natronlauge (etwas weniger als berechnet) aufgekocht. Die erkaltete und filtrierte Lösung wird unter Umrühren zu einer mit Eis versetzten, auf ungefähr 2 l gebrachten wäßrigen Lösung von 115 g Ferricyankalium gegossen. Der abgesaugte und ausgewaschene Niederschlag wird in kalter 2- n -Natronlauge gelöst, die Lösung von einer geringen Menge beim Filtrieren verschmierender Substanz getrennt und mit verdünnter Säure gefällt. Der rötliche Niederschlag wird in Benzol aufgenommen und die Benzollösung von einem unlöslichen, rotvioletten Körper, der die Bildung von Emulsionen veranlaßt, durch Filtration getrennt. Aus der Benzolschicht wird dann durch mehrmaliges Ausschütteln mit 70-proz. Schwefelsäure (70-proz. Überchlorsäure wirkt ebenso) neben Schmieren die Hauptmenge der komplizierteren Oxydationsprodukte entfernt, nachher wird die Benzollösung mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Man versetzt mit Petroläther, so lange eine Fällung entsteht, filtriert und dampft ein. Der krystallinisch erstarrende Rückstand enthält neben reichlichen Mengen β -Naphthol den Oxyäther, den man, nach der Entfernung des β -Naphthols durch Aufkochen mit Wasser, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol und verdünntem Alkohol in kleinen, konzentrisch gruppierten, farblosen Nadeln vom Schmp. 196° (unkorr., Hinsberg 194°) erhält. Ausbeute ca. 0.5 g.

Die Art der Aufarbeitung mit Schwefelsäure ist nicht etwa wesentlich für die Entstehung des Oxyäthers, man kann die Benzollösung auch direkt mit Petroläther füllen, konzentrieren und nochmals fällen.

0.1648 g Sbst.: 0.5055 g CO₂, 0.0751 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.87, H 4.91.

Gef. > 83.66, > 5.10.

Hr. Hinsberg, dem wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank sagen, hatte die Freundlichkeit, uns ein nach seinem Verfahren dargestelltes Präparat von β -Oxy- α , β' -dinaphthyläther zu überlassen, das nach einmaligem Umkristallisieren bei 193—194° schmolz. Die Mischprobe mit unserem Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Das Acetyl derivat, auf gewöhnliche Weise durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid erhalten, krystallisierte aus Alkohol in feinen, dünnen Nadeln vom Schmp. 113° (Hinsberg: 115°).

Der Hinsbergschen Beschreibung dieser Körper ist nichts hinzuzufügen.