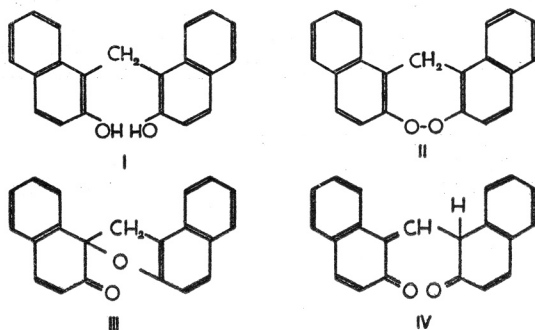


Bilješka o oksidaciji di-(2-hidroksi-1-naftil)-metana s olovnim tetraacetatom

KAZIMIR ŠESTANJ

Prilikom pokušaja oksidacije di-(2-hidroksi-1-naftil)-metana (I) s olovnim tetraacetatom dobivena je žuta tvar s talištem 171° (nekor.). Isti spoj dobio je već Abel¹⁾ oksidacijom s natrijevim hipokloritom. Pummerer i Cherbuliez²⁾ dobili su ga oksidacijom s kalijevim fericijanidom, a Shearing i Smiles³⁾ s natrijevim hipokloritom ili bromom. Dobiveni dehidro-spoj sadrži dva vodikova atoma manje nego izlazna tvar i pripada skupini »dehidro-fenola«. Takovi spojevi dobiju se uvijek, kada se oksidiraju α -supstituirani β -naftoli ili slični fenoli s metilnom skupinom u 6-položaju³⁾. Dehidro-spojevi mogu nastati ili intermolekularno iz dvije molekule na pr. 1-metil-2-naftola ili intramolekularno iz fenola, koji sadrži dvije hidroksilne skupine, kao na pr. I.

Konstitucija tih spojeva diskutirana je od više autora. Za dehidro-I Abel¹⁾ je pretpostavio peroksidnu formulu II t. j. da je došlo do istupa vodikovih atoma iz oba hidroksila. Pummerer i Cherbuliez pokazali su međutim, da spoj ne posjeduje svojstva peroksida (ne reagira s trifenilmetilom) i da se može dokazati jedna karbonilna grupa (daje normalni fenil-hidrazon²⁾). Zbog toga pripisuju spoju strukturu cikličkog kinol-etera III. Pummerer je kod analognih dehidro spojeva uspio dokazati kinol-etersku strukturu⁴⁾, što potvrđuje formulu III. Kohn i Osterstetzer⁵⁾ postavljaju treću, ortokinoidnu formulu (IV), koja se teško može opravdati



¹⁾ J. Abel, Ber., 25 (1892) 3482.

²⁾ R. Pummerer und E. Cherbuliez, Ber., 47 (1914) 2957.

³⁾ E. A. Shearing and Smiles, J. Chem. Soc., 1937, 1931.

⁴⁾ R. Pummerer, Ber., 52 (1919) 1403.

jer spoj premda reagira s metil-magnezijevim jodidom, ne oslobađa metan, kako bi se to iz formule IV moglo očekivati (jedan aktivni vodikov atom), već adira Grignardov reagens^{5, 6}). Shearing i Smiles⁶) također nizom eksperimenata i na temelju analogija sa sličnim spojevima (I, S umjesto CH₂) potvrđuju strukturu III.⁶)

Kako se vidi, sve ove oksidacije vršene su u vodenoj otopini u alkalnom mediju ili s bromom u octenoj kiselini. Pomoću olovnog tetraacetata oksidacija teče vrlo glatko s dobrim iskorištenjem i dobije se odmah vrlo čisti produkt. Dakle olovni tetraacetat djeluje ovdje, kao i u nekim drugim slučajevima⁷), kao sredstvo za dehidrogenaciju i omogućuje rad u neutralnom mediju u organskom otapalu, što može biti pogodno za fenole odnosno njihove produkte dehidrogenacije, osjetljive prema alkalijama.

EKSPERIMENTALNI DIO

1 g I suspendirano je u 20 ml tetraklormetana i dodano postepeno uz miješanje 1,6 g olovnog tetraacetata. Tvar se otopila žutom bojom. Blago je zagrijano i zatim kratko vrijeme zakuhanu do vrenja i filtrirano od izlučenog olovnog acetata. Olovni acetat je iskuhan s još 10 ml tetraklormetana i filtriran. Ohlađenjem je iskristalizirao dehidro-spoj u sitnim žutim kristalima. Iskorištenje 85%. Prekristaliziran iz acetona tali se kod 171° (nekor.). Sa uzorkom pripremljenim prema Pummereru i Cherbuliezu²) ne daje depresije tališta.

Najljepše se zahvaljujem g. prof. dr. ing. V. Hahnu, što mi je omogućio izvođenje nekih pokusa u zavodu za organsku kemiju Tehničkog fakulteta u Zagrebu.

PRIVATNI LABORATORIJ
ZAGREB, DOMAGOJEVA 8/I

Primljeno 19. prosinca 1950.

ABSTRACT

Note on the Oxidation of Di-(2-hydroxy-1-naphthyl)-methane with Lead Tetraacetate

by

KAZIMIR ŠESTANJ

The di-(2-hydroxy-1-naphthyl)-methane (I) is dehydrogenated with lead tetraacetate. 1 g. of it is suspended in 20 ml. of tetrachloromethane and 1,6 g. of lead tetraacetate is successively added. The mixture is heated and lead acetate is filtered off and boiled with another 10 ml. tetrachloromethane. The yellow Cherbuliez²) compound crystallizes during cooling. Its m. p. is 171°C. Pummerer and Cherbuliez²) and later Shearing and Smiles⁶) have shown it to possess the structure III. The compound as obtained has not depressed the melting point when mixed with the compound of Pummerer and Cherbuliez²).

PRIVATE LABORATORY
8. DOMAGOJEVA
ZAGREB, CROATIA

[Received, December 19, 1950]

⁵) M. Kohn und A. Ostersetzer, *Monatsh.*, **39** (1918) 299.

⁶) J. N. Chatterjea daje novi dokaz konstitucije III katalitičkom redukcijom. *Jour. Ind. Chem. Soc.* **27** (1950) 375.

⁷) »Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie« Berlin 1943, str. 23,