

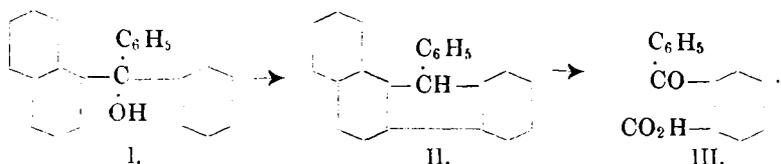
389. Fritz Ullmann und Anna Mourawiew-Winigradoff<sup>1)</sup>:  
 Ueber Phenyl-chrysofluoren.

[Mitth. aus d. Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochsch. zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juni 1905.)

Gelegentlich der Versuche, die angestellt wurden, um das Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol mittels salzsauren Anilins in Aminotriphenyl-naphthylmethan<sup>2)</sup> überzuführen, wurde die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen einer essigsauren Lösung der Componenten ein farbloser, schön krystallisirender Körper sich alsbald ausscheidet. Derselbe enthält weder Chlor noch Stickstoff. Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen führten uns zu der Ansicht, dass wir es mit einem Kohlenwasserstoff zu thun hatten, der aus dem Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol durch Austritt eines Moleküls Wasser entsteht. Weitere Versuche bestätigten unsere Ansicht und überzeugten uns, dass nur die Salzsäure des salzsauren Anilins als Condensationsmittel wirkt, da der gleiche Kohlenwasserstoff sich bildet, wenn man eine essigsaure Lösung des Carbinols mit etwas rauchender Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink erhitzt. Der Kohlenwasserstoff addirt weder Brom noch Jod, ist also gesättigter Natur. Um nun Aufschluss über seine Constitution zu gewinnen, oxydirten wir denselben mit Natriumbichromat in essigsaurer Lösung. Dabei erhielten wir neben geringen Mengen eines gelben, bei 151° schmelzenden Körpers, dessen Constitution vorläufig noch nicht aufgeklärt ist, hauptsächlich *o*-Benzoyl-benzoësäure als Abbauproduct. Hiermit war es auch möglich, uns ein Bild von der Constitution des Kohlenwasserstoffs zu machen.

Dem Umwandlungsproduct des Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinols (I) kommt Formel II zu; denn nur dann war die Bildung von Benzoyl-benzoësäure (III) verständlich.

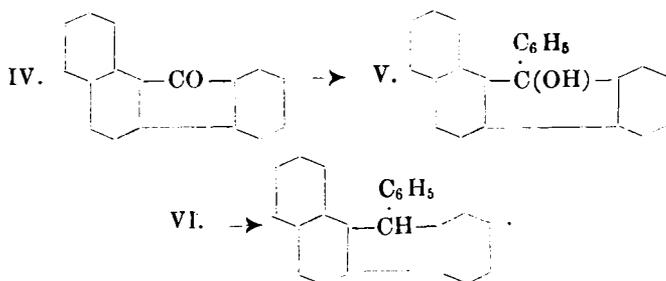


Der neue Kohlenwasserstoff ist also ein Phenylen-naphthylen-phenylmethan, oder wie man ihn zweckmässiger nennen wird, Phenyl-chrysofluoren.

<sup>1)</sup> Eingereicht als Dissertation an der Universität Genf.

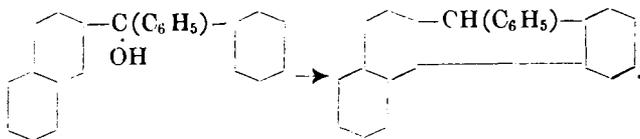
<sup>2)</sup> Vergl. F. Ullmann und A. Münzhuber, diese Berichte 36, 404 [1903], sowie F. Ullmann und C. Schlaepfer, diese Berichte 37, 2001 [1904].

War diese Auffassung richtig, so musste sich der Kohlenwasserstoff aus seiner Stammsubstanz, dem Chrysofluoren, darstellen lassen. Dies war in der That der Fall. Das sich vom Chrysofluoren ableitende Chrysofluorenon (IV) giebt beim Behandeln mit Brombenzolmagnesium Phenylchrysofluorenol (V), und dieses Carbinol liefert bei der Reduction Phenylchrysofluoren (VI).



Der so gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich völlig identisch mit dem aus Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol gewonnenen Product.

Auf dieselbe Art und Weise lässt sich auch das Diphenyl- $\beta$ -naphthyl-carbinol in das isomere  $\beta$ -Naphtylen-phenylen-phenylmethan überführen. Die Bindung dürfte, Analogiefällen nach zu schliessen, in  $\alpha$  stehen, jedoch ist die zweite  $\beta$ -Stellung nicht ausgeschlossen.



Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-carbinol,  $\begin{matrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{matrix} \text{C.OH.}$

Diese Substanz wurde bereits von Acree <sup>1)</sup> durch Einwirkung von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromidlösung auf Benzophenon erhalten. Sie bildet sich auch mit gleich guter Ausbeute, wenn man  $\alpha$ -Phenylnaphthylketon mit Brombenzolmagnesium condensirt.

0.1250 g Sbst.: 0.4073 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 89.03, H 5.80.

Gef. • 88.86, » 5.82.

Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit Acree bei 134° gefunden. Das Diphenylnaphthylcarbinol löst sich leicht in Aether und Benzol und wird von Ligroin und Alkohol nur in der Siedehitze aufgenommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 627 [1904].

Erhitzt man 1 g des Carbinols mit 15 ccm Eisessig und 2 g Zinkstaub zum Sieden, so färbt sich nach Zusatz eines Tropfens Platinchloridlösung die Lösung unter lebhafter Wasserstoffentwicklung erst braun und ist nach einer Stunde völlig entfärbt. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich 0.7 g Diphenyl-naphtyl-methan aus, die bei 147° schmelzen. Durch Krystallisation aus Eisessig steigt der Schmelzpunkt auf 150°. Das Product ist identisch mit der von Lehne<sup>1)</sup> aus Benzhydrol und Naphtalin dargestellten Substanz.

0.1001 g Sbst.: 0.3433 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.87, H 6.13.

Gef. » 93.61, » 6.17.



Das Diphenyl- $\alpha$ -naphtyl-carbinol verliert, wie im theoretischen Theil bereits erläutert wurde, sehr leicht ein Molekül Wasser und geht in Phenylchrysofluoren über.

a) Erhitzt man eine Lösung von 1 g Carbinol und 2 g salzsaurem Anilin in 10 ccm Eisessig unter Rückfluss zum Sieden, so färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann schwach roth, und nach einstündigem Erhitzen scheiden sich lange, farblose Nadeln aus, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Ausbeute 0.6 g. Schmp. 192°.

b) Fügt man zu einer siedenden Lösung von 1 g Carbinol in 10 ccm Eisessig 3 Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die anfangs grüne Lösung allmählich hellbraun, und nach einer halben Stunde scheiden sich 0.5 g Phenylchrysofluoren aus, das bei 184° schmilzt.

c) Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht, wenn man gleiche Theile Carbinol und Chlorzink mit der 5-fachen Menge Eisessig zum Sieden erhitzt. Die Ausbeute beträgt hierbei 50 pCt. der Theorie.

d) Erhitzt man ein Gemisch von 0.5 g Carbinol, 7 ccm Aethylalkohol und 6 g Chlorzink während 30 Minuten zum Sieden, so erhält man 0.32 g bei 186° schmelzendes Phenylchrysofluoren.

Die besten Ausbeuten werden aber erhalten, wenn man zu einer Lösung von 2 g Carbinol in 20 ccm Eisessig in der Siedehitze 2 ccm rauchende Salzsäure hinzufügt. Die Flüssigkeit wird zuerst dunkelgrün und nach kurzem Kochen braun. Zu gleicher Zeit scheiden sich farblose Nadeln aus (1.33 g = 70 pCt. der Theorie), die bei 192° schmelzen.

Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man schöne, lange, glänzende Nadeln, die scharf bei 195.5° schmelzen. Aether und Benzol lösen dieselben leicht auf. Schüttelt man die Benzollösung mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 358 [1880].

Schwefelsäure, so färbt sich Letztere nicht. 1000 Theile Alkohol lösen 1 Theil Phenylchrysofluoren bei gewöhnlicher Temperatur und ungefähr 5 Theile in der Siedehitze. Kochender Eisessig dagegen löst reichliche Mengen auf.

0.2300 g Sbst.: 0.7960 g CO<sub>2</sub>, 0.1150 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.46, H 5.54.  
 Gef. » 94.41, » 5.55.

Molekulargewichtsbestimmung.

I. Phenol 51.08 g Sbst.: 0.5095 g; Gefrierpunktniedrigung 0.405°.  
 II. Nitrobenzol 10.80 g » : 0.2092 g; » 0.490°.  
 Mol.-Gew. Ber. 292. Gef. 291, 280.

Erhitzt man 0.5 g Phenylchrysofluoren mit 12 cem Eisessig und 3 g Natriumbichromat zum Sieden, so geht der Kohlenwasserstoff innerhalb drei Stunden in Lösung, und die Flüssigkeit färbt sich grün. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich eine gelbe Substanz aus, die beim Trocknen auf dem Wasserbade erst schmilzt, hierauf wieder fest wird und dann einen Schmelzpunkt von 140° zeigt. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man schöne, gelbe Prismen, die bei 151° schmelzen. Dieselben sind schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe. Dieselbe Farbe tritt auch auf, wenn man die essigsäure Lösung mit etwas rauchender Salzsäure versetzt.

0.1118 g Sbst.: 0.3360 g CO<sub>2</sub>, 0.0434 g H<sub>2</sub>O. — 0.1283 g Sbst.: 0.3835 g CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 81.68, H 4.19.  
 Gef. » 81.96, 81.52, » 4.31, 4.11.

Da die gleiche Substanz auch aus dem später beschriebenen Phenylchrysofluorenol sich bildet, so dürfte dieselbe wohl ein chinonartiges Derivat dieses Alkohols sein.

Nach Abscheidung der gelben, bei 151° schmelzenden Substanz lässt sich aus der verdünnten, essigsäuren Lösung durch Ausziehen mit Aether eine Säure isoliren, die bei 93° schmilzt. Trocknet man dieselbe bei 110°, so verliert sie ein Molekül Krystallwasser und schmilzt dann bei 127°.

0.1325 g Sbst.: 0.0102 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.38. Gef. H<sub>2</sub>O 7.69.

0.1168 g Sbst.: 0.3179 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.3, H 4.5.  
 Gef. » 74.2, » 4.4.

Die Eigenschaften und Analysen dieser Säure stimmen völlig mit denjenigen der *o*-Benzoyl-benzoësäure überein. Durch Behandeln mit Schwefelsäure liess sich die Säure leicht in Anthrachinon verwandeln.



Fügt man zu einer aus 19.6 g Brombenzol und 2.4 g Magnesium dargestellten ätherischen Brombenzoldmagnesiumlösung 11 g feingepulvertes Chrysofluorenol<sup>1)</sup> hinzu, so löst sich das Keton zuerst auf, und nach 1 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erwärmen scheidet sich die organische Magnesiumverbindung als graues Pulver ab. Dieselbe wird nach dem Filtriren und Waschen mit Aether mittels Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die flüchtigen Bestandtheile mit Dampf abgeblasen. Hierbei hinterbleibt das Phenylchrysofluorenol (13 g = 88 pCt. der Theorie) als graue Krystallmasse, die bei 142° schmilzt. Durch Lösen in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff und fractionirtes Fällen mit Petroläther erhält man das Carbinol in grossen, glänzenden, schwachgelben Prismen, die bei 149.5° schmelzen.

Dieselben sind gut löslich in Aether und Benzol, schwierig in siedendem Alkohol und wenig in Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure löst mit intensiv violetter Farbé.

0.1200 g Sbst.: 0.3956 g CO<sub>2</sub>, 0.0547 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 89.53, H 5.19.

Gef. » 89.91, » 5.09.

Behufs Ueberführung des Carbinols in Phenylchrysofluoren wurden 2 g Phenylchrysofluorenol in 30 ccm Eisessig gelöst, 2 ccm reine rauchende Salzsäure hinzugefügt und hierauf 1.5 g Zinkstaub. Beim Erhitzen unter Rückfluss färbt sich die Flüssigkeit erst grün, dann braun und wird schliesslich nahezu farblos. Zu gleicher Zeit scheidet sich das gebildete Phenylchrysofluoren in langen Nadeln aus. Dieselben werden abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Es hinterbleiben 1.8 g Kohlenwasserstoff (96 pCt. der Theorie), der bei 192—193° schmilzt. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man farblose, bei 195.5° schmelzende Nadeln. Der Schmelzpunkt ändert sich auch nicht beim Vermischen mit der aus Diphenyl- $\alpha$ -naphthylcarbinol dargestellten Substanz. Auch die anderen Eigenschaften, sowie die Oxydationsproducte sind bei dem nach verschiedenen Methoden dargestellten Kohlenwasserstoff völlig identisch.

0.1160 g Sbst.: 0.4025 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.46, H 5.54.

Gef. » 94.63, » 5.46.

<sup>1)</sup> Graebe, Ann. d. Chem. 335, 122 [1904].



Erhitzt man eine Lösung von 0.5 g Chrysofluorenol und 0.7 g salzsaurem Anilin in 10 ccm Eisessig zum Sieden, so scheiden sich aus der gelbbraunen Flüssigkeit alsbald lange, bei 260° schmelzende Nadeln von salzsaurem Aminodiphenylchrysofluoren aus (0.35 g).

0.3400 g Sbst.: 1132 g AgCl.

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N.HCl}$ . Ber. Cl 8.44. Gef. Cl 8.23.

Die daraus gewonnene Base bildet kleine farblose Kryställchen, die bei 215° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, schwer in Alkohol, und werden von Aether und Eisessig gut aufgenommen.

0.1212 g Sbst.: 0.4042 g  $\text{CO}_2$ , 0.0585 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. C 90.81, H 5.53.

Gef. » 90.95, » 5.36.



Diphenyl- $\beta$ -naphtyl-carbinol,  $\text{C}_{10}\text{H}_7.\dot{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

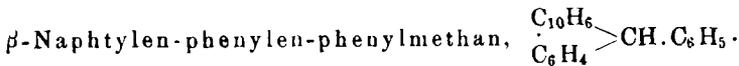
Versucht man vorstehende Verbindung aus  $\beta$ -Naphthoësäuremethyl-ester und Brombenzolz magnesium darzustellen, so erhält man nur ein öliges Reactionsproduct. Lässt man dagegen Brombenzolz magnesium auf  $\beta$ -Phenylnaphtylketon einwirken, so kann man das gebildete rohe Diphenyl- $\beta$ -naphtylcarbinol aus einem Gemisch von Aether und Ligroin in grossen, glänzenden Prismen erhalten, die bei 115.5° schmelzen.

Dieselben lösen sich leicht in Benzol und Alkohol, schwierig in Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure löst mit trüber, rothbrauner Farbe.

0.1208 g Sbst.: 0.3960 g  $\text{CO}_2$ , 0.0638 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 89.03, H 5.80.

Gef. » 89.40, » 5.86.



Für die Herstellung dieses Kohlenwasserstoffes kann man gleiche Theile rohes, flüssiges Diphenyl- $\beta$ -naphtylcarbinol und rauchende Salzsäure mit der 10-fachen Menge Essigsäure während einiger Stunden unter Rückfluss kochen. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, mit Benzol extrahirt und die Benzollösung so lange mit concentrirter Schwefelsäure gewaschen, als sich Letztere noch färbte. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleiben farblose, bei 131° schmelzende Krystalle von  $\beta$ -Naphtylenphenylephenylmethan.

0.1151 g Sbst.: 0.3970 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.46, H 5.54.

Gef. » 94.07, » 5.37.

Bedeutend bessere Ausbeuten und ein reineres Product erhält man wenn man eine Lösung von 1 g krystallisirtem Diphenyl- $\beta$ -naphthyl-carbinol in 12—15 ccm Eisessig mit 1 ccm concentrirter Salzsäure während 3 Stunden unter Rückfluss kochte. Die Flüssigkeit wird erst braun und ist am Schluss schwach röthlich gefärbt. Beim Erkalten scheiden sich schwach gelbe Krystalle von  $\beta$ -Naphthylenphenylenphenylmethan aus (0.7 g), die bei 133° schmelzen. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man farblose Blättchen, die bei 137° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

0.1198 g Sbst.: 0.4134 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 94.46, H 5.54.

Gef. » 94.11, » 5.48.

### 390. August Klages: Hrn. C. Hell zur Erwiderung (II).

(Eingegangen am 31. Mai 1905.)

Im Jahre 1902 habe ich das *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, durch Reduction des *p*-Propionylanisols dargestellt und dafür folgende Constanten angegeben:

Sdp. 141—142° bei 16 mm, d<sub>170</sub> = 1.042.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.47, H 7.86. (Fanto.)

Gef. » 74.16, » 7.86.

Phenylurethan, Schmp. 74°.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. N 4.93. Gef. N 4.7.

Acetat, Sdp. 156° bei 20 mm, d<sub>16°</sub> = 1.005.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.23, H 7.69.

Gef. » 69.01, » 8.03.

Inzwischen hat Hr. C. Hell<sup>1)</sup> nach der Grignard'schen Reaction das Carbinol gewonnen und fand dafür, in Uebereinstimmung mit meinen Beobachtungen, dieselben analytischen Daten und denselben Siedepunkt.

Sdp. 140—143° bei 16 mm.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 74.01, » 7.59.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4191 [1904].