

rakteristik. Es besaß lufttrocken, seinen Angaben entsprechend, 3 Mol. Krystallwasser.

0.1639 g Sbst.: 0.0313 g H₂O. — 0.2214 g Sbst.: 0.0424 g H₂O (110)^o.

C₁₁H₁₂O₂NCl + 3 H₂O. Ber. H₂O 19.32. Gef. H₂O 19.09, 19.15.

0.1843 g Sbst.: 0.1166 g AgCl.

C₁₁H₁₂O₂NCl. Ber. Cl 15.74. Gef. Cl 15.64.

Leider hat er den Schmelzpunkt des Salzes nicht festgestellt. Es schmilzt wasserfrei bei 208—210^o unter Zersetzung und schäumt bei wenig höherer Temperatur auf.

Außerdem besitzt auch das Pikrat den von Goldschmiedt angegebenen Schmelzpunkt 218—220^o. Die übrigen, von ihm beschriebenen Salze sind weniger für die Identifizierung geeignet.

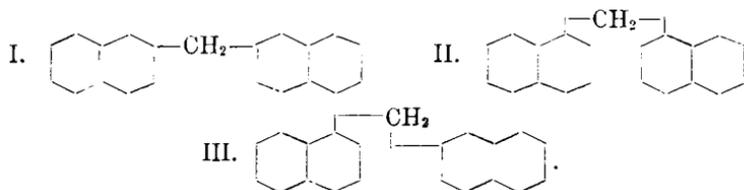
Wir haben auch bereits Versuche zur Einführung des Veratrylrestes in jenes Dimethoxyisochinolin ausgeführt. Indessen ist die Untersuchung noch nicht so weit gediehen, daß uns eine Veröffentlichung bereits jetzt angebracht erschiene.

350. Julius Schmidlin und Paul Massini: Untersuchungen in der Dinaphthyl-methan-Reihe.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909.)

Unsere Kenntnisse über Dinaphthylmethan und dessen Derivate weisen noch zahlreiche Lücken auf. Selbst bei den drei möglichen Stammkohlenwasserstoffen ist die Formulierung noch eine unsichere. Nur für das β,β -Dinaphthyl-methan¹⁾ (Schmp. 92^o, Formel I) steht die Struktur fest, während man zurzeit noch nicht weiß, wie die zwei außerdem existierenden, isomeren Dinaphthyl-methane (Schmp. 100^o²⁾ und 137^o³⁾) auf die beiden übrig bleibenden Formeln des α,α -Dinaphthylmethans (II) und α,β -Dinaphthylmethans (III) zu verteilen sind.



¹⁾ Richter, diese Berichte **13**, 1728 [1880].

²⁾ Grabowski, diese Berichte **7**, 1605 [1874].

³⁾ Claus und Ruppel, Journ. für prakt. Chem. [2] **41**, 53 [1890].

Ein von uns unternommener Versuch, das α, α -Dinaphthylmethan aus α -Naphthylmagnesiumbromid und Brom- α -methylnaphthalin darzustellen, blieb erfolglos, und ebenso führten Reduktionsversuche, welche mit α, α -Dinaphthylcarbinol durchgeführt wurden, noch nicht zum Ziel.

Zu den in der Dinaphthylmethan-Reihe bekannten zwei Ketonen: α, β - und β, β -Dinaphthylketon fügen wir als neu das dritte, α, α -Dinaphthylketon, hinzu.

Wir haben unsere Untersuchungen ausschließlich auf die α, α -Reihe beschränkt und zwar stellten wir zunächst das dem Benzhydrol entsprechende Dinaphthylcarbinol dar, aus Ameisensäureäthylester und überschüssigem α -Naphthylmagnesiumbromid. Bei Verwendung von überschüssigem Ameisensäureester erhält man bei derselben Reaktion nach Gattermann und Maffezzoli¹⁾ den α -Naphthaldehyd.

Das α, α -Dinaphthylcarbinol entspricht in seinem Verhalten dem Benzhydrol und auch dem Triphenylcarbinol. Während sich Benzhydrol nach Nef²⁾ in konzentrierter Schwefelsäure rot färbt, löst sich Dinaphthylcarbinol mit tief grünblauer Farbe, ähnlich gewissen anderen Carbinolen, welche die α -Naphthylgruppe enthalten und die alle, wie z. B. α -Naphthylphenylcarbinol, nach S. F. Acree³⁾ mit konzentrierter Schwefelsäure besonders tiefe Färbungen erzeugen.

Die grüne Schwefelsäurelösung des Dinaphthylcarbinols entfärbt sich nach einigen Stunden, und das Carbinol läßt sich dann im Gegensatz zu frisch bereiteten Lösungen durch Wasserzusatz nicht mehr ausfällen; es ist offenbar in wasserlösliche Sulfo Säuren übergegangen. Auch gegenüber rauchender Salpetersäure zeigt sich Dinaphthylcarbinol im Gegensatz zu Benzhydrol und Trinaphthylcarbinol sehr leicht substituierbar, indem schon in der Kälte ein Tetranitroderivat entsteht.

Das Dinaphthylcarbinol zeigt auch wie Benzhydrol und wie das von Fosse⁴⁾ dargestellte Dinaphthoxanthidrol eine große Beweglichkeit der Hydroxylgruppe. Mit Chlorwasserstoff erhält man quantitativ Dinaphthylchlor-methan, beim Kochen mit Alkohol, der Spuren von Salzsäure enthält, entsteht der Äthyläther des Dinaphthylcarbinols.

Es wurde versucht, diese Beweglichkeit des Hydroxyls für Kondensationen mit Phenolen und aromatischen Aminen zu verwerten; aber nur das Phenol lieferte einen wohl definierten Dinaphthyl-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4152 [1903].

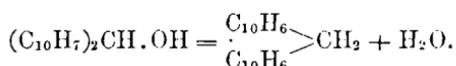
²⁾ Ann. d. Chem. **298**, 241, 250 [1887].

³⁾ Diese Berichte **37**, 625 [1904].

⁴⁾ Compt. rend. **133**, 880 [1901].

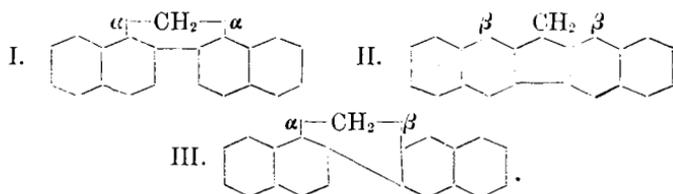
methyl-phenyl-äther, $(C_{10}H_7)_2CH.O.C_6H_5$, während Naphthol und Naphthylamin bei der Kondensation mittels Eisessig zwar gut kristallisierte Körper lieferten, die sich aber keineswegs als die erwünschten Trinaphthylmethanderivate charakterisieren ließen.

Dinaphthylcarbinol wird von Zink und Eisessig allein ebenso wenig angegriffen wie das Benzhydrol. Beim Zusatz geringer Mengen konzentrierter Salzsäure spielen sich aber in beiden Fällen sehr merkwürdige Prozesse ab, die aus dem Benzhydrol Tétraphenyläthan¹⁾ entstehen lassen, beim Dinaphthylcarbinol jedoch unter Wasserabspaltung zu einem sehr stark fluorescierenden Kohlenwasserstoff führen. Dieser erweist sich als das noch unbekanntes α, α -Dinaphthofluoren, entstanden nach der Gleichung:



Dieser neue Kohlenwasserstoff ist isomer dem von Bamberger und Chattaway²⁾ durch Abbau des Picens über Picenchinon und Picylenketon erhaltenen, als »Picylenmethan« bezeichneten Dinaphthofluoren. Für letzteres haben Bamberger und Chattaway feststellen können, daß die beiden Naphthalinkerne durch die β -Stellungen mit einander verknüpft sind. Picenchinon, das in einfachen Beziehungen zum Picylenmethan steht, geht nämlich durch Einwirkung von schmelzendem Kali in Picensäure und diese beim Erhitzen mit Kalk in β, β -Dinaphthyl über.

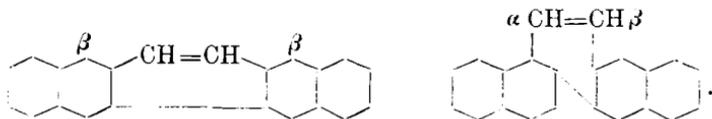
Für das als Picylenmethan bezeichnete Dinaphthofluoren haben Bamberger und Chattaway die folgenden drei Strukturmöglichkeiten in Erwägung gezogen unter besonderer Bevorzugung von Formel I und zwar wegen der bekannten Abneigung des Naphthalins zur Bildung von β -Derivaten.



Da nun das neue, von uns dargestellte Dinaphthofluoren nur der Formel I entsprechen kann, so kommen für das Picylenmethan von Bamberger und Chattaway fortan nur noch die Formeln II und III in Betracht.

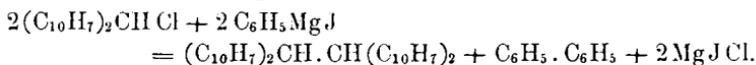
¹⁾ Ann. d. Chem. **164**, 176 [1876]. ²⁾ Ann. d. Chem. **284**, 70 [1894].

Diese Reduktion der drei Formulierungsmöglichkeiten auf zwei überträgt sich notwendigerweise auch auf das Picen selber, für das man künftig nur noch zwischen folgenden zwei Formeln zu entscheiden haben wird:



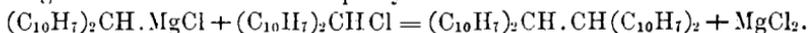
Beim Behandeln von Dinaphthylchlormethan mit molekularem Silber erhält man in fast quantitativer Ausbeute Tetranaphthyläthan. Bei der Einwirkung des Silberpulvers beobachtet man zuweilen, daß die Benzollösung eine ziemlich dunkle, rotviolette Färbung annimmt, die beim Erhitzen oder bei Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht rasch wieder verschwindet. Man könnte versucht sein, diese Färbung einem intermediär auftretenden, dem Triphenylmethyl ähnlichen Zwischenprodukt der fortschreitenden Dehalogenierung zuzuschreiben. Aber es wurde umsonst versucht, durch Verwendung unzureichender Silbermengen dieses gefärbte Zwischenprodukt in größerer Menge zu erhalten. Es mag hier nicht unerwähnt bleiben, daß manche reinen Halogenverbindungen beim Behandeln mit Silber Färbungen ergeben, und zwar vorübergehende oder dauernde, ohne daß man dabei das Auftreten von dem Triphenylmethyl ähnlichen Substanzen immer annehmen darf.

Das Dinaphthylchlormethan verhält sich gegenüber Phenylmagnesiumjodid anomal und erinnert darin an das Triphenylchlormethan. Dieses letztere setzt sich mit Phenylmagnesiumjodid ausschließlich zu Triphenylmethyl¹⁾ und Diphenyl um, und ebenso entstehen bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumjodids auf Dinaphthylchlormethan ausschließlich Tetranaphthyläthan und Diphenyl:



Auch bei Anwendung von Naphthylmagnesiumbromid erhält man statt des erhofften Trinaphthylmethans Tetranaphthyläthan.

Trotz der ausgesprochenen Neigung des Dinaphthylchlormethans in Tetranaphthyläthan überzugehen, gelingt es dennoch, in geringem Betrage die Magnesiumverbindung wenigstens nachzuweisen, indem man bei gleichzeitiger Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd die Dinaphthyl-essigsäure erhält. Die Hauptreaktion führt allerdings auch hier zum Tetranaphthyläthan:



¹⁾ Noch nicht veröffentlichte Beobachtung.

Die Dinaphthylessigsäure erinnert stark an die Triphenylessigsäure. Beide Säuren spalten bei etwa 260° Kohlendioxyd ab. Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Dinaphthylessigsäure vollzieht sich eine allgemeine Reaktion, die von Bistrzycki¹⁾ eingehend an tertiären und sekundären arylierten Säuren studiert worden ist. Es entweichen Ströme von Kohlenoxyd, und die Lösung zeigt die charakteristische, tief grünblaue Färbung des Dinaphthyl-carbinols in Schwefelsäure.

Das Chlorid der Dinaphthyl-essigsäure erinnert an Triphenylacetylchlorid. Beim Schmelzpunkt spaltet es ebenfalls Kohlenoxyd ab, während sich das Halogenatom ungewöhnlich fest gebunden zeigt und kochendem Wasser gegenüber noch ziemlich resistent ist. Es liegt also eine ähnliche bemerkenswerte Hattfestigkeit des Halogenatoms in einem Säurechlorid vor, wie sie zuerst von Viktor Meyer²⁾ beim Chlorid der symmetrischen Trinitrobenzoesäure und kürzlich von Schmidlin und Hodgson³⁾ am Triphenylacetylchlorid beobachtet wurde.

α,α-Di-naphthyl-carbinol, (C₁₀H₇)₂CH.OH.

50 g α-Bromnaphthalin werden in 150 ccm mit Natrium sorgfältigst getrocknetem Äther⁴⁾ gelöst und mit 7.5 g Magnesiumpulver⁵⁾ nebst einigen Körnchen Jod auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt bis zum Beginn der Reaktion. Alsdann läßt man den Kolben gerade so tief in kaltes Wasser eintauchen, daß die Flüssigkeit recht lebhaft siedet. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man nachher noch während 1 Stunde auf dem Wasserbad. Es bilden sich hierbei oft zwei nicht mischbare Flüssigkeitsschichten. Nach dem Verdünnen mit 100 ccm trockenem Äther filtriert man die noch heiße Flüssigkeit durch ein wenig Glaswolle vom größten Teil des überschüssigen Magnesiums ab. Das α-Naphthylmagnesiumbromid wird darauf, indem man den Kolben äußerlich kühlt, allmählich mit 7.5 g Ameisensäureäthylester, in trockenem Äther

¹⁾ Bistrzycki und Siemiradzki, diese Berichte 39, 51 [1906].

²⁾ Diese Berichte 27, 3154 [1894]. ³⁾ Diese Berichte 41, 438 [1908].

⁴⁾ Die Verwendung eines besonders sorgfältig getrockneten Äthers ist zum Gelingen speziell dieser Reaktion unbedingt erforderlich.

⁵⁾ Das Magnesiumpulver wird stets vorher in einem Kölbchen über freier Flamme erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Wir verwenden bei allen Grignardsehen Reaktionen im Gegensatz zu manchen anderen Forschern einen doppelten bis dreifachen Überschuß an Magnesium und verfolgen damit den doppelten Zweck, das Halogenalkyl rasch und möglichst quantitativ zusetzen, und andererseits durch eine möglichst große Reaktionsgeschwindigkeit die Nebenreaktion, die zur Bildung von Kohlenwasserstoffen führt, nach dem Schema $\text{RMgX} + \text{XR} = \text{R.R} + \text{MgX}_2$ möglichst zu unterdrücken.

gelöst, versetzt. Das Reaktionsprodukt erhitzt man dann noch während 1 Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad, wobei man Sorge trägt, daß durch häufiges kräftiges Durchschütteln der entstandene Niederschlag nicht anbake, weil er sich sonst überhitzt und zur Bildung von Zersetzungsprodukten Veranlassung gibt.

Man zersetzt das Reaktionsprodukt unter Kühlung mit Wasser und löst hernach in verdünnter Salzsäure. Die ätherische Schicht ergibt nach dem Waschen, Trocknen mit Chlorcalcium und Eindampfen einen schwach gelb gefärbten Krystallbrei, der durch Waschen mit ganz wenig Äther farblos wird. Zur weiteren Reinigung wird aus Äther unkrystallisiert, und man gewinnt aus 50 g Bromnaphthalin durchschnittlich 23 g Dinaphthylcarbinol vom Schmp. 142°.

Man erhält oft, namentlich wenn der Äther nicht sorgfältigst getrocknet war, das Rohprodukt in Form eines harzigen Rückstandes, den man erst nach längerem Behandeln mit kaltem und kochendem Petroläther aus Äther umkrystallisieren kann.

α, α -Dinaphthylcarbinol bildet farblose Nadeln vom Schmp. 144—145° (korr. 146—147°). Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt eine tief grünblau gefärbte Lösung, die nur beim sofortigen Versetzen mit Wasser das Carbinol wieder abscheidet. Nach längerem Stehen entfärbt sich die grüne Schwefelsäurelösung und bleibt hernach auch beim Versetzen mit Wasser klar.

Dinaphthylcarbinol ist schwer löslich in Petroläther und Ligroin, selbst in heißem Ligroin löst es sich ziemlich schwer. Von kaltem Alkohol wird sie schwer, ziemlich leicht dagegen von heißem Alkohol aufgenommen. Auch in heißem Eisessig ist die Substanz ziemlich gut löslich; leicht löst sie sich ferner in Äther und Benzol, besonders leicht in Aceton, Äthylacetat und Chloroform.

0.2019 g Stbst.: 0.6568 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.73, H 5.63.

Gef. » 88.72, » 5.61.

α, α -Di-naphthylmethyl-äthyl-äther, (C₁₀H₇)₂CH.O.C₂H₅.

Dieser Äther wurde ganz zufälligerweise in quantitativer Ausbeute erhalten bei einem Versuch, Dinaphthylcarbinol, dem noch von der Zersetzung her etwas Salzsäure anhaftete, aus Alkohol umzukrystallisieren. Dabei wurde ziemlich lange mit Alkohol erhitzt, so daß sich dieser Äther bilden konnte, während reines Dinaphthylcarbinol sich aus Alkohol, bei nur kurzem Erhitzen, unverändert umkrystallisieren läßt. Beim Kochen mit starker Salzsäure wird der Äther wieder leicht in Dinaphthylcarbinol und Äthylalkohol gespalten. Das Gleiche scheint konzentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte zu bewirken, indem sich der Äther mit derselben blaugrünen Farbe löst, wie das Carbinol.

α, α -Dinaphthylmethyl-äthyl-äther bildet farblose Blättchen vom Schmp. 134° (korr. 136°). Es löst sich schwer in Petroläther und Ligroin, leichter in heißem Ligroin, wenig in kaltem, leicht dagegen in heißem Alkohol und heißem Eisessig. Die Substanz ist mäßig löslich in Äthylacetat, leicht löslich in Aceton, besonders in Benzol und Chloroform.

0.2012 g Sbst.: 0.6500 g CO_2 , 0.1169 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$. Ber. C 88.43, H 6.41.

Gef. » 88.11, » 6.45.

α, α -Di-naphthyl-chlor-methan, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CHCl}$.

2.5 g Dinaphthylcarbinol werden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst, und in die Lösung wird während zwei Stunden trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Zuletzt setzt man das Einleiten von Chlorwasserstoff noch während einer halben Stunde auf dem Wasserbad fort und verdampft die filtrierte Lösung im Vakuum zur Trockne. Durch längeres Verweilen des gepulverten Eindampfrückstandes neben Kali im Vakuum werden die letzten Reste anhaftender Salzsäure entfernt, und die geruchlose Substanz wird durch Umkrystallisieren aus trockenem Benzol gereinigt. Aus 2.5 g Carbinol wurden 2 g Chlorid vom Schmp. 178° erhalten.

α, α -Dinaphthylchlormethan krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 184 — 185° (korr. 188 — 189°). Schon beim Schmelzpunkt beginnt Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man im Gegensatz zum Carbinol und dessen Äthyläther nur eine ganz schwache Grünfärbung, die bei einigem Stehen an Intensität zunimmt. Bei Verwendung rauchender Schwefelsäure tritt die Färbung sofort in der gleichen Stärke wie beim Carbinol auf. Dinaphthylchlormethan wird also von konzentrierter Schwefelsäure schwerer zersetzt, als Triphenylchlormethan. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich beim Verhalten gegen Wasser. Kaltes Wasser wirkt nur langsam auf Dinaphthylchlormethan ein, kochendes Wasser verwandelt es rasch in Dinaphthylcarbinol.

Das Chlorid ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Ziemlich leicht löst es sich in Benzol, Aceton und in heißem Alkohol, heißem Eisessig und Äthylacetat; in Chloroform ist es sehr leicht löslich.

0.2553 g Sbst.: 0.1234 g AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Ber. Cl 11.74. Gef. Cl 11.96.

Tetra- α -naphthyl-äthan, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$.

5 g Dinaphthylchlormethan wurden in so viel warmem, trockenem Benzol gelöst, daß sich beim Erkalten nichts mehr ausscheidet. Diese Lösung wurde in einer gut verschlossenen Flasche mit 10 g gut getrocknetem, molekularem

Silber während fünf Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbte sich violettrot. Die Lösung wurde filtriert und eingedampft; dabei verschwand die Farbe vollständig. Irgendwelche wichtige Schlußfolgerungen lassen sich aus dieser Farberscheinung kaum ziehen, schon deshalb nicht, weil die färbende Substanz einen ganz geringen Bruchteil des dehalogenierten Produktes ausmacht. Die Vermutung, daß die Färbung von einem Zwischenprodukt bei der Dehalogenierung herrühren könnte, bestätigte sich nicht, da Lösungen des Chlorids, mit einer unzureichenden Silbermenge behandelt, überhaupt keine Färbung zeigten.

Die mit Silber behandelten Lösungen hinterlassen einen harzigen Rückstand, der zunächst mit kaltem und hernach mit heißem Petroläther extrahiert wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt die Substanz bei 277°. Der größte Teil hat sich aber auf dem Silber abgeschieden, und man kocht deshalb den abfiltrierten Silberrückstand wiederholt mit Benzol aus. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten das Tetranaphthyläthan vom Schmp. 277° aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Tetranaphthyläthan entsteht auch bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid oder von Naphthylmagnesiumbromid auf Dinaphthylchlormethan.

Setzt man zu einer aus 4 g α -Bromnaphthalin bereiteten Lösung von Naphthylmagnesiumbromid unter äußerer Kühlung allmählich 3 g Dinaphthylchlormethan in fein gepulvertem Zustande hinzu, so erfolgt sehr lebhaft Reaktion. Nach dem Zersetzen mit Salzsäure hinterbleibt ein unlösliches Pulver, das sich als Tetranaphthyläthan erweist. Die eingedampfte, ätherische Lösung ergibt beim Aufarbeiten mit Petroläther als einzig krystallisierbaren Körper ausschließlich Tetranaphthyläthan, und zwar erhielt man aus 3 g Dinaphthylchlormethan 1 g reines Tetranaphthyläthan, das durch die Schmelzpunkt-Mischprobe identifiziert wurde. Ebenso wurde bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid nur Tetranaphthyläthan erhalten. Auch bei der Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Dinaphthylchlormethan bildet sich größtenteils dieser Kohlenwasserstoff.

Tetranaphthyläthan krystallisiert aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 277—278° (korr. 285—286°). Es ist in Petroläther, Ligroin und Alkohol unlöslich; selbst in heißem Ligroin und heißem Alkohol, sowie in Äther ist der Kohlenwasserstoff sehr wenig löslich. Von heißem Benzol und heißem Chloroform wird es ziemlich leicht aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder fast vollständig ab. Auch Aceton, Eisessig und Äthylacetat haben kein großes Lösungsvermögen.

0.2003 g Sbst.: 0.6884 g CO₂, 0.1055 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 0.4985 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.6900 g CO₂, 0.1056 g H₂O.

C₄₂H₃₀. Ber. C 94.38,

H 5.62.

Ge¹. » 93.73, 93.89, 94.09, 94.10, » 5.85, 5.97, 5.87, 5.91.

Molekulargewichtsbestimmungen:

a) Siedepunktserhöhung im Beckmannschen Apparat: 0.095° bei Einwurf von 0.4776 g Sbst. in 18.81 g Benzol. Konstante nach Beckmann¹⁾ = 26.1 .

$C_{12}H_{30}$. Mol.-Gew. Ber. 562. Gef. 698.

b) Siedepunktserhöhung im Lehnertschen Apparat nach der Methode von Landsberger: 0.100° bei Einwurf von 0.4600 g Sbst. in 17.07 g Benzol. Konstante nach Lehner²⁾ = 26.7 .

$C_{12}H_{30}$. Mol.-Gew. Ber. 562. Gef. 719.

c) Gefrierpunktserniedrigung: 0.126° bei Einwurf von 0.1001 g Sbst. in 18.66 g Phenol; 0.121° bei Einwurf von 0.1004 g Sbst. in 19.28 g Phenol. Konstante für Phenol = 72 .

$C_{12}H_{30}$. Mol.-Gew. Ber. 562. Gef. 313, 310.

Das Molekulargewicht beträgt somit in Benzollösung das Doppelte des in einer Lösung von Phenol bestimmten Molekulargewichtes. Ob hier irgend ein Zerfall des Moleküls angenommen werden könnte, soll noch näher untersucht werden.

 α, α -Di-naphthyl-essigsäure, $(C_{10}H_7)_2CH.CO_2H$.

8.5 g Dinaphthylchloroform werden in etwas mehr als der zur völligen Lösung gerade hinreichenden Menge von trockenem Benzol aufgelöst. Die Lösung wird mit 400 ccm absolut trockenem Äther verdünnt und mit 9 g Magnesiumpulver und 1 g Jod versetzt. Man erhitzt dann unter Rückfluß auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Jodfarbe, worauf man mit dem Einleiten von trockenem Kohlendioxyd beginnt, während man weiter erhitzt. Nach anderthalb Stunden fügt man noch 1 g Jod hinzu und setzt das Erhitzen und Einleiten von Kohlendioxyd noch anderthalb Stunden fort.

Die ätherische Lösung wird vom ungelösten Rückstand, der hauptsächlich aus überschüssigem Magnesium besteht, abgossen und für sich mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Der Rückstand wird mit Benzol überschichtet und separat mit Salzsäure vollständig in Lösung gebracht. Die Lösungen werden dann vereinigt und die Benzol-Äther-Schicht mit Wasser im Scheidetrichter gut ausgewaschen. Die Trennungszone zwischen der Benzol-Äther-Schicht und der wäßrigen Schicht enthält zumeist einen Niederschlag von Tetranaphthyläthan, den man auf der Nutsche abfiltriert; hernach wird die Benzol-Äther-Schicht abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der schwach gelb gefärbte Rückstand wird fein pulverisiert und mit heißer, fünfprozentiger Natronlauge mehrmals ausgekocht, bis weitere Auszüge mit Salzsäure keinen Niederschlag von Dinaphthyl-essigsäure mehr erzeugen. Die alkalischen Auszüge werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt und für kurze Zeit auf den Siedepunkt erhitzt zum Zweck der leichteren Filtrierbarkeit des Niederschlages. Aus 8.5 g Dinaphthyl-

¹⁾ Ztschr. f. physik. Chem. **18**, 473 [1893].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1109 [1903].

chlormethan konnten auf diese Weise 5 g Dinaphthylessigsäure vom Schmp. 217—220° gewonnen werden. Die Menge des aus der Benzol-Äther-Lösung direkt abgeschiedenen Tetranaphthyläthans betrug 1 g, und man erhielt außerdem aus dem Rückstand der alkalischen Auszüge noch 1 g von diesem Kohlenwasserstoff.

α, α -Dinaphthylessigsäure krystallisiert aus Eisessig oder Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 223° (korr. 228.5°). Bei 260° tritt Abspaltung von Kohlendioxyd ein. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, bleiben die Krystalle anfangs farblos; erst nach und nach färben sie sich grün, und erst beim Erhitzen tritt völlige Lösung ein. Rauchende Schwefelsäure bewirkt sofortige lebhaftige Abspaltung von Kohlenoxyd, und gleichzeitig tritt die intensive Grünfärbung der Lösung von Dinaphthylcarbinol in Schwefelsäure auf.

In Petroläther, Ligroin und Alkohol ist die Säure selbst in der Hitze sehr wenig löslich. Etwas größer ist die Löslichkeit in heißem Eisessig. Aceton, Benzol und Chloroform lösen leicht. In starker Natronlauge ist das Natriumsalz der Säure fast unlöslich; man kann es daher durch Zusatz von Natronlauge in Form feiner Nadeln ausfällen. Nur in schwach alkalischen Lösungen zeigt das Salz eine genügende Löslichkeit; verdünnt man aber allzu stark, so tritt Hydrolyse ein, und die sehr schwache Dinaphthylessigsäure fällt aus.

Das Silbersalz entsteht, indem man eine Lösung von Dinaphthylessigsäure in konzentriertem Ammoniak mit Silbernitrat versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich die weißen Nadeln des Silbersalzes ab, die bei 205° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmelzen.

Beim Zutropfen einer Kupfersulfatlösung zu einer ammoniakalischen Lösung der Dinaphthylessigsäure fällt das Kupfersalz sofort in hellblauen Nadelchen aus, die bei 205° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung schmelzen.

0.2000 g Sbst.: 0.6176 g CO₂, 0.0931 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.6188 g CO₂, 0.0928 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.61, H 5.12.

Gef. » 84.21, 84.38, » 5.17, 5.15.

α, α -Dinaphthyl-acetylchlorid, (C₁₀H₇)₂CH.COCl.

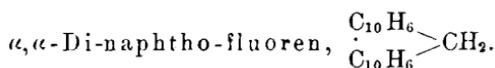
3 g Dinaphthylessigsäure werden in 20 g Acetylchlorid gelöst, mit 8 g Phosphorpentachlorid versetzt und während einer Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach zwölfstündigem Stehen haben sich große Krystalle vom Schmp. 168° abgeschieden. Sie werden auf Ton gepreßt, mit etwas Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Die ursprüngliche Acetylchlorid-Mutterlauge wird im Vakuum eingedampft. Der Rückstand liefert nach dem Behandeln mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Benzol noch eine weitere Menge von Dinaphthylacetylchlorid, so daß die Ausbeute fast quantitativ wird.

Dinaphthyllessigsäurechlorid bildet größere, farblose Krystalle; sie schmelzen bei 164—166° (korr. 167—169°) unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Das Chloratom erweist sich gegen Wasser, Alkalien und gegen Silber als schwer abspaltbar.

Das Säurechlorid ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin, in Alkohol und Äther, dagegen ziemlich löslich in heißem Alkohol und Ligroin und ebenso in heißem Acetylchlorid und Eisessig; leichter löst sich die Substanz in Benzol, besonders in Chloroform.

0.1605 g Sbst.: 0.0698 g AgCl.

$C_{22}H_{15}OCl$. Ber. Cl 10.74. Gef. Cl 10.75.



4 g Dinaphthylcarbinol werden in 80 ccm Eisessig gelöst und während vier Stunden auf dem Sandbade mit 8 g granuliertem Zink unter oftmaligem Zufügen einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure gekocht. Zuweilen scheidet sich dabei das Dinaphthofluoren als weißes Pulver aus. Die Lösung wird noch heiß filtriert und das Filtrat stark mit Wasser verdünnt und dann im Scheidetrichter mit Benzol geschüttelt, so daß alles in Lösung geht. Die Benzollösung wird mit Wasser und dann mit wenig alkalischer Lösung gewaschen, wieder mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren zur Krystallisation eingedampft. Es erfolgt beim Abkühlen eine reichliche Abscheidung perlmutterglänzender Blättchen vom Schmp. 230°. Das ungelöste Zink, auf welchem sich zumeist ebenfalls etwas Dinaphthofluoren abgeschieden hat, wird mit Benzol ausgekocht, und diese Tösenden geben nach dem Waschen und Trocknen beim Einengen weitere Mengen von dem schwer löslichen Kohlenwasserstoff. Aus 4 g Dinaphthylcarbinol erhielten wir 2.5 g Dinaphthofluoren.

Der Kohlenwasserstoff bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 236° (korr. 242.5°). Die Lösungen in Benzol fluorescieren sehr stark violettrot, und zwar ist die Fluorescenz noch bei ziemlich starker Verdünnung sichtbar.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Äther, Alkohol. Auch in Eisessig, Äthylacetat und Chloroform ist sie in der Hitze in mäßigem Betrage löslich. Ebenso ist auch die Löslichkeit in heißem Benzol eine mäßige zu nennen; etwas mehr löst sich in siedendem Xylol.

Der Kohlenwasserstoff ist durch den Schmelzpunkt und seine Fluorescenz verschieden von dem isomeren, von Bamberger und Chattaway¹⁾ beschriebenen Picylenmethan vom Schmp. 306°.

¹⁾ Ann. d. Chem. **284**, 70 [1894].

0.1923 g Subst.: 0.6673 g CO₂, 0.0901 g H₂O.

C₂₁H₁₄. Ber. C 94.74, H 5.26.

Gef. » 94.64, » 5.21.

0.4665 g Subst. ergaben in 17.17 g Benzol im Beckmannschen Apparat eine Siedepunktserhöhung von 0.28°. Konstante für Benzol 26.7.

C₂₁H₁₄. Mol.-Gew. Ber. 266. Gef. 259.

Tetranitro- α -dinaphthyl-carbinol, [C₁₀H₅(NO₂)₂]₂CH.OH.

2 g pulverisiertes Dinaphthylcarbinol werden allmählich in 40 ccm gut gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Die entstandene rote Lösung wurde mit Eis verdünnt, bis der Nitrokörper vollständig in Flocken ausgefallen war. Der rohe Nitrokörper wurde nach dem Auswaschen mit Wasser mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert.

Tetranitro-dinaphthylcarbinol bildet ein braungelbes Pulver, das bei 186—189° (korr. 190—193°) unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmilzt. Es ist unlöslich in Ligroin, Alkohol und Äther, kaum löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig. Nur in Aceton ist das Nitroderivat leicht löslich.

Beim Versetzen einer Eisessiglösung des Nitrokörpers mit Zinkstaub tritt eine tief dunkelbraune Färbung auf. Die Reduktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

0.1543 g Subst.: 0.2872 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1532 g Subst.: 17.6 ccm N (20°, 724.5 mm).

C₂₁H₁₂O₉N₄. Ber. C 54.31, H 2.58, N 12.07.

Gef. » 50.76, » 2.63, » 12.45.

α , α -Dinaphthyl-ke-ton, (C₁₀H₇)₂CO.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Naphthylmagnesiumbromid auf das Chlorid der Naphthoesäure entsteht, wie in nachfolgender Mitteilung beschrieben wird, das Trinaphthylcarbinol. Um uns von dem normalen Verlauf dieser Reaktion zu überzeugen, wurde auch das notwendig dabei auftretende Zwischenprodukt dargestellt durch Einwirkung von überschüssigem Naphthoylechlorid auf Naphthylmagnesiumbromid.

20 g Bromnaphthalin werden mit 3.5 g Magnesiumpulver in Reaktion gebracht. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird die ätherische Lösung durch wenig Glaswolle filtriert und zu einer Lösung von 18.5 g Naphthoesäurechlorid allmählich hinzugesetzt. Nach einstündigem Erhitzen der dunkelroten Lösung auf dem Wasserbade zersetzt man erst mit Wasser, dann mit Salzsäure. Die aufschwimmende ätherische Schicht wird gewaschen, getrocknet und nach dem Einengen durch Zusatz von etwas Tierkohle entfärbt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther erhielt man das Keton rein. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 103° (korr. 104°).

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine orangerote Färbung. In Petroläther und Ligroin ist es nur in der Hitze etwas löslich. Auch in kaltem Alkohol löst es sich wenig, gut dagegen beim Erwärmen. In Äther ist das Keton ziemlich gut löslich, auch in heißem Eisessig. Von Benzol und besonders von Chloroform wird es sehr leicht aufgenommen.

0.1076 g Subst.: 0.3523 g CO₂, 0.0490 g H₂O.

C₂₁H₁₄O. Ber. C 89.36, H 4.97.

Gef. » 89.29, » 5.06.

0.1128 g Subst. gaben in 17.18 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.128°. Konstante für Benzol 50.

C₂₁H₁₄O. Mol.-Gew. Ber. 282. Gef. 257.

Im Verlauf unserer Arbeit wurde auch eine Synthese des α, α -Dinaphthylmethans versucht, ausgehend von Naphthylmagnesiumbromid und α -Naphthylmethylbromid.

α -Naphthyl-methylbromid, C₁₀H₇.CH₂Br.

In einem Kölbchen mit eingeschliffenem Tropftrichter und Rückflußkühler werden 30 g α -Methylnaphthalin im Ölbad auf 200° erhitzt; dann läßt man allmählich 34 g Brom zutropfen. Die dunkel gefärbte Flüssigkeit wird im Vakuum destilliert; man erhält so das bei 183° und 18 mm Druck konstant siedende α -Naphthylmethylbromid in einer Menge von 38 g aus 30 g Methylnaphthalin.

Das noch nicht beschriebene α -Naphthylmethylbromid bildet ein farbloses Öl vom Sdp. 183° bei 18 mm Druck. Es erzeugt auf der Haut ein brennendes Gefühl, und die Dämpfe greifen die Schleimhäute ziemlich stark an.

0.2554 g Subst.: 0.2228 g AgBr.

C₁₁H₉Br. Ber. Br 36.20. Gef. Br 37.11.

Einwirkung von Naphthylmagnesiumbromid auf Naphthylmethylbromid.

Beim Zusammenbringen der beiden Reagenzien trat keine Erwärmung auf, und es wurde deshalb die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. Im Destillat erhielt man einen aus Alkohol krystallisierenden Kohlenwasserstoff vom Schmp. 144°. Es war aber nicht das erwartete α, α -Dinaphthylmethan, sondern, wie die Analyse und die Schmelzpunkt-Mischprobe mit dem nach den Angaben von Smith¹⁾ bereiteten α, α -Dinaphthyl zeigten, mit diesem letzteren Kohlenwasserstoff identisch.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **35**, 225.

0.1933 g Sbst.: 0.6690 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

Dinaphthyl, C₂₀H₁₄. Ber. C 94.48, H 5.52.

Gef. » 94.35, » 5.67.

Kondensationsversuche mit α, α -Dinaphthylcarbinol.

Es gelingt nicht, das Dinaphthylchlormethan mit Ammoniak in irgend einer Form zur Umsetzung zu bringen: weder in wäßrigem, konzentriertem Ammoniak, noch in Benzollösung läßt sich das Chlor abspalten, und selbst beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 150° erhält man stickstofffreie Produkte. Wir haben sodann versucht, Dinaphthylcarbinol mit Phenol, Naphthol, Anilin und Naphthylamin zu kondensieren, und haben aber nur bei dem Versuch mit Phenol ein genauer bestimmbares Produkt erhalten.

α, α -Dinaphthylmethyl-phenyl-äther, (C₁₀H₇)₂CH.O.C₆H₅.

3 g Dinaphthylcarbinol werden in 20 g Eisessig gelöst und mit 7 g Phenol während 6 Stunden auf dem Sandbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, das abfiltriert und mit Wasser ausgekocht wird. Das Rohprodukt zeigt den Schmp. 198°; es wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol weiter gereinigt. Aus 3 g Dinaphthylcarbinol erhielt man 2.5 g von dem Körper.

Der Dinaphthylmethyl-phenyl-äther schmilzt bei 212—214° (korr. 217—219°); er ist in Alkali vollkommen unlöslich. Die Substanz ist in Petroläther, Ligroin, Alkohol und Äther fast unlöslich, ziemlich leicht löst sie sich dagegen in Benzol, sehr leicht in Aceton und Chloroform.

0.1739 g Sbst.: 0.5716 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.5339 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₂₇H₂₀O. Ber. C 90.00, H 5.55.

Gef. » 89.64, 89.63, » 5.63, 5.64.

0.0992 g Sbst. gaben in 20.27 g Phenol eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.090°. — 0.1001 g Sbst. gaben in 20.27 g Phenol eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.101°. Konstante für Phenol 72.

C₂₇H₂₀O. Mol.-Gew. Ber. 360. Gef. 390, 350.

Kondensation mit α -Naphthol.

Aus 3 g Dinaphthylcarbinol und 7 g α -Naphthol wurde beim Kochen in Eisessig eine Substanz erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 271—272° (korr. 278.5—279.5°) schmolz. Sie ist ganz unlöslich in Alkalien, unlöslich in Ligroin, Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, Aceton, Äthylacetat; selbst in Benzol ist die Substanz nur in der Hitze genügend löslich. Der Dinaphthylmethyl-naphthyl-äther kann nicht vorliegen; die Analysen und das Molekulargewicht würden für eine Formel C₂₂H₁₆O sprechen.

0.1643 g Sbst.: 0.5348 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 0.4049 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₂₂H₁₆O. Ber. C 89.19, H 5.40.
Gef. » 88.77, 88.83, » 5.36, 5.48.

0.0972 g Sbst. gaben in 20 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.16°. — 0.0958 g Sbst. gaben 14.99 g Dimethylanilin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.160°. Konstante für Phenol 72, für Dimethylanilin 58.

C₂₂H₁₆O. Mol.-Gew. Ber. 296. Gef. 203, 232.

Kondensation mit Anilin.

Aus 12 g Dinaphthylcarbinol und 17 g salzsaurem Anilin entsteht nach 6-stündigem Erhitzen in Eisessig eine Substanz, die erst nach oft wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig einen annähernd konstanten Schmelzpunkt zeigt. Sie bildet farblose Nadeln vom Schmp. 227—232° (korr. 233—238°); sie ist unlöslich in Säuren, unlöslich in Ligroin, ebenso in Alkohol, Äther sehr schwer löslich. Auch kaltes Benzol löst wenig, leichter in der Hitze. Von Aceton und Chloroform wird die Substanz leicht aufgenommen. Jedenfalls ist sie nicht das gewünschte Aminophenyldinaphthylmethan und ebensowenig das Phenylaminodinaphthylmethan, sondern die Analyse ergibt eine Formel C₂₇H₂₁NO.

0.1000 g Sbst.: 0.3158 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 4.0 ccm N (20°, 727 mm)

C₂₇H₂₁NO. Ber. C 86.40, H 5.60, N 3.73.
Gef. » 86.13, » 6.00, » 3.93.

0.1054 g Sbst. gaben in 19.07 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.143°. — 0.1057 g Sbst. gaben in 19.07 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.140°. Konstante für Phenol 72.

C₂₇H₂₁NO. Mol.-Gew. Ber. 375. Gef. 278, 285.

Kondensation mit α-Naphthylamin.

10 g Dinaphthylcarbinol und 15 g α-Naphthylamin wurden während 6 Stunden in Eisessiglösung gekocht. Durch Auskochen des Reaktionsprodukts mit Wasser wurden erhebliche Mengen von Acetnaphthalid entfernt. Der Rückstand wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Die ausfallenden, mikroskopischen, farblosen Nadelchen enthalten große Mengen von Krystallbenzol; ein Versuch ergab einen Gehalt von 50.8% Benzol. Beim Erhitzen im Vakuum oder auch beim Aufbewahren im Vakuum wird das Krystallbenzol nach längerer Zeit vollständig abgegeben. Die zurückbleibende benzolfreie Substanz schmilzt bei 210° (korr. 215°); sie ist unlöslich in Säuren, fast unlöslich in Ligroin, Alkohol, Äther, schwer löslich in kaltem Benzol und Aceton; sie löst sich mäßig in Chloroform, heißem Benzol und heißem Aceton.

Das Produkt dieser Kondensation gibt Analysenwerte, die sehr beträchtlich von dem erwarteten Aminotrinaphthylmethan oder Naphthylaminodinaphthylmethan abweichen, insbesondere durch einen geringen Sauerstoffgehalt.

0.1759 g Sbst.: 0.5682 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 0.4502 g CO₂, 0.0742 g H₂O. — 0.1137 g Sbst.: 4.05 ccm N (20°, 733 mm).

C₃₁H₂₃N. Ber. C 90.95, H 5.63, N 3.42.
Gef. » 88.09, 88.07, » 5.71, 5.91, » 3.82, O 2.38.

0.1042 g Sbst. gaben in 20.13 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.123°. — 0.1018 g Sbst. gaben in 20.07 g Phenol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.118°. Konstante für Phenol 72.

C₃₁H₂₃N. Mol.-Gew. Ber. 409. Gef. 291, 310.

351. Julius Schmidlin und Paul Massini: Untersuchungen in der Trinaphthyl-methan-Reihe.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des Schweiz. Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 3. Juni 1909.)

Der Grund, warum unsere Kenntnisse in der Trinaphthylmethan-Reihe ganz spärliche sind, ist darin zu suchen, daß die Friedel und Craftssche Reaktion, die uns die Triphenylmethan-Reihe erschlossen hat, hier zumeist versagt.

Versuche in dieser Richtung hat wohl zuerst Elbs¹⁾ unternommen. Elbs behandelte Naphthalin und Chlorpikrin mit Aluminiumchlorid und erhielt ein bräunlichgelbes Pulver, das bei 180° zusammenbackte und erst bei 270° völlig geschmolzen war. Diese Substanz wird als Trinaphthylcarbinol in der Literatur aufgeführt; sie ist auf jeden Fall nicht einheitlich, und ihr Schmelzpunkt stimmt weder mit dem des von uns dargestellten α, α, α -, noch mit dem des α, α, β -Trinaphthylcarbinols überein. Gombert²⁾ hat sodann neuerdings versucht, aus einer mit Aluminiumchlorid behandelten Lösung von Naphthalin und Tetrachlorkohlenstoff in Schwefelkohlenstoff das Trinaphthylcarbinol zu gewinnen; das erhaltene Rohprodukt konnte aber nicht gereinigt werden.

Merkwürdigerweise hat die Friedel und Craftssche Reaktion Noeltzing und Demant³⁾ zur Entdeckung eines Farbstoffs geführt, der seiner Entstehung nach zu schließen, ein Trinaphthylmethanderivat sein kann, nämlich Triäthyl- α -aminonaphthyl-carbinol, entstanden aus Äthyl- α -naphthylamin, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid.

Am besten begründet erscheint die Auffassung als Derivat des Trinaphthylmethans für einen Körper, den schon Rousseau⁴⁾ bei der Übertragung der Tiemann-Reimerscheu Reaktion auf das

¹⁾ Diese Berichte 16, 1275 [1883]. ²⁾ Diese Berichte 37, 1638 [1904].

³⁾ Diese Berichte 37, 1917 [1904]. ⁴⁾ Ann. chim. phys. [5] 28, 151.