

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. G omberg²⁾ 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 Noelting 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.

β -Naphthol erhalten, aber irrtümlicherweise als einen Dinaphthylalkohol aufgefaßt hatte. R. Fosse¹⁾ zeigte, daß in dieser Substanz höchst wahrscheinlich ein Oxynaphthyl-dinaphthoxanthen, also ein Trinaphthylmethanderivat von folgender Konstitution vorliege:

$$\text{O} \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}.$$
 Fosse zergliederte die von Rousseau durchgeführte Reaktion in ihre einzelnen Phasen, indem er Chloroform und β -Naphthol zunächst zum Oxynaphthaldehyd und letzteren sodann nach der Baeyerschen Methode mittels Schwefelsäure mit β -Naphthol zum Oxynaphthyl-dinaphthoxanthen kondensierte.

Bis jetzt sind nur Carbinole mit einem Naphthalinkern bekannt geworden. S. F. Acree²⁾ hoffte, aus α -Naphthylmagnesiumbromid und Benzoylchlorid das Phenyl-di- α -naphthylcarbinol zu gewinnen; die Reaktion blieb jedoch beim Phenyl- α -naphthylketon stehen.

Wir haben durch Einwirkung eines Überschusses von α -Naphthylmagnesiumbromid auf das Chlorid der α -Naphthoesäure das α, α, α -Trinaphthyl-carbinol erhalten und stellten auf analoge Weise auch das α, α, β -Trinaphthyl-carbinol dar. Die Ester der Naphthoesäure scheinen für diese Reaktion nicht geeignet zu sein, indem die Reaktion bei einem Versuch, das Trinaphthylcarbinol direkt aus Chlorkohlensäureester und einem großen Überschuß von α -Naphthylmagnesiumbromid darzustellen, beim Naphthoesäureäthylester stehen blieb. Von dem normalen Verlauf der Synthese des Trinaphthylcarbinols überzeugten wir uns noch dadurch, daß wir auch das als notwendiges Zwischenprodukt auftretende α, α -Dinaphthylketon isolierten, das wir in der voranstehenden Mitteilung beschrieben haben.

Wie bei fast allen Grignardschen Reaktionen, so entsteht auch hier als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von α -Naphthoesäurechlorid auf überschüssige α -Naphthylmagnesiumverbindung nicht fertiges Trinaphthylcarbinol selber, sondern eine in Äther gelöst bleibende komplexe Äther-Magnesiumverbindung des Trinaphthylcarbinols: $[(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{Mg} \text{Br} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_x$.

Man beobachtet nun die höchst merkwürdige Erscheinung, daß, je nachdem man die Zersetzung mit Wasser bei der Siedetemperatur des Äthers oder unter Eiskühlung vornimmt, zwei verschiedene Substanzen entstehen, und zwar erhält man in der Hitze reines Trinaphthylcarbinol, während in der Kälte der Ätherkomplex nicht losgelöst wird, sondern mit dem Carbinol verbunden bleibt. Werden die anderthalb Moleküle Krystalläther, die ziemlich fest haften und im Vakuum erst nach zwei Monaten völlig entfernt sind, durch Er-

¹⁾ Compt. rend. **132**, 695 [1901]; Chem. Zentralbl. **1901**, I, 894; Bull. Soc. chim. [3] **27**, 496 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 625 [1904].

wärmen ausgetrieben, so ist das zurückbleibende Carbinol nicht mehr befähigt, Krystalläther aufzunehmen.

Die frisch dargestellte Krystalläther-Verbindung erhält sich bei Gegenwart von überschüssigem Äther vollkommen unverändert, sie zeigt aber die weitere merkwürdige Erscheinung, daß sich beim Lösen in Benzol der Krystalläther durch Krystallbenzol verdrängen läßt. Die aus der Benzollösung ausgeschiedenen Krystalle spalten beim Erhitzen reines Benzol ab. Das einmal vom Benzol befreite Trinaphthylcarbinol ist aber ebensowenig wie die vom Äther befreite Ätherverbindung fähig, wiederum Krystallbenzol oder Krystalläther aufzunehmen.

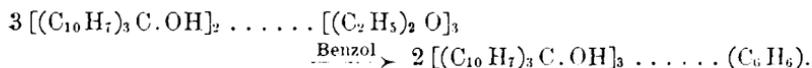
Es scheint aus den vorliegenden Beobachtungen hervorzugehen, daß dem α, α, α -Trinaphthylcarbinol zwei Modifikationen zugrunde liegen, deren eine, sagen wir durch eine Nebervalenz, befähigt ist, Krystalllösungsmittel zu binden, während die andere Modifikation durch das Erhitzen diese Fähigkeit eingebüßt hat. Diejenige Form also, welche der Krystalläther-Verbindung zugrunde liegt, erscheint daher als die weniger stabile, und sie kann offenbar als ein Zwischenprodukt, als ein noch nicht ganz fertiges Trinaphthylcarbinol aufgefaßt werden.

Noch leichter verständlich werden diese Ergebnisse bei der Überlegung, daß die Grignardschen Reaktionen jedenfalls viel komplizierter verlaufen, als es die üblichen Gleichungen darstellen. So wissen wir, daß das bei unserer Reaktion verwendete α -Naphthylmagnesiumbromid in Wirklichkeit in Form einer komplexen Ätherverbindung vorhanden ist: $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}] \dots [(C_2H_5)_2O]_x$. Wir haben nun allen Grund anzunehmen, daß sich dieser Ätherkomplex bei der Reaktion mit α -Naphthoesäurechlorid auf die entstehende komplexe Magnesiumverbindung des Trinaphthylcarbinols überträgt: $[(C_{10}H_7)_3C.O.MgBr]_2 \dots [(C_2H_5)_2O]_3$.

Es ist leicht verständlich, daß es durch möglichst gelinde Einwirkung von Wasser und verdünnter Salzsäure, also bei Eiskälte, gelingt, das Magnesium aus dem Komplex herauszuschälen, ohne die Nebenvaleuzbindung des Äthers zu verletzen; man erhält so die Krystalläther-Verbindung des Trinaphthylcarbinols, das Nebenvaleuzen betätigt: $[(C_{10}H_7)_3C.OH]_2 \dots [(C_2H_5)_2O]_3$. Diese aus dem Magnesiumkomplex hervorgehende labile Zwischenform wird jedoch beim Erhitzen zerstört, und man erhält das stabile Trinaphthylcarbinol, welchem keine Affinitätsbeträge mehr für die Bildung von Additionsverbindungen verbleiben.

Eine Bestätigung dieser Auffassung zeigt die Fähigkeit der labilen Zwischenform des Carbinols, ihre Nebenvaleuzen auch gegen-

über anderen Lösungsmitteln zu betätigen und Äther gegen Benzol einzutauschen, und zwar ist hier ein Molekül Benzol vierundeinhalb Moleküle Äther gleichwertig:



Das Trinaphthylcarbinol und ebenso die Krystalläther- und die Krystallbenzol-Verbindung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit nicht von einander. So lösen sich alle drei Substanzen in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach orangeroter Farbe, während alle übrigen Naphthylreste enthaltenden Carbinole, wie das Dinaphthylcarbinol, tief blaugrüne Färbungen erzeugen. Auch die Trinaphthylcarbinollösung in Schwefelsäure läßt sich nach längerem Stehen nicht mehr mit Wasser ausfällen. Ebenso läßt sich das Trinaphthylcarbinol im Gegensatz zum Triphenylcarbinol leicht nitrieren; es nimmt sechs Nitrogruppen auf, das Dinaphthylcarbinol nimmt deren vier auf.

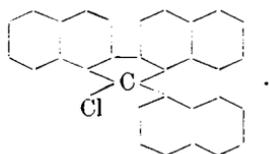
Hinsichtlich des Verhaltens der Hydroxylgruppe fällt nun das α, α, α -Trinaphthylcarbinol aus der ganzen Reihe der so zahlreichen Carbinole mit leicht beweglicher Hydroxylgruppe heraus und stellt sich in den schroffsten Gegensatz zum Triphenylcarbinol, Diphenylcarbinol und auch Dinaphthylcarbinol, die sich wie Basen verhalten und sich mit konzentrierter Salzsäure leicht in die Carbinolchloride verwandeln lassen.

Die starre Unbeweglichkeit der Hydroxylgruppe machte uns die Reduktion zum Trinaphthylmethan unmöglich. Gelinde wirkende Reduktionsmittel waren ohne Einfluß, während kräftigere, wie Jodwasserstoff und Phosphor, zwar schon bei Wasserbadtemperatur Wasserstoff addierten, aber die Hydroxylgruppe intakt ließen; es entstand ein Dihydro-trinaphthylcarbinol.

Ganz denselben Schwierigkeiten begegneten unsere Bemühungen, Chlor an Stelle des Hydroxyls einzuführen. Die verschiedenen Chloride des Phosphors, ferner Thionylchlorid blieben bei Verwendung molekularer Mengen wirkungslos, und bei Anwendung von viel überschüssigem Phosphorpentachlorid scheint bereits eine Addition stattzufinden, während die Hydroxylgruppe unangegriffen bleibt; es entsteht Dichlorid des Trinaphthylcarbinols.

Wir machten sodann die Beobachtung, daß bei Verwendung von Phosphoroxychlorid, das an der Luft etwas Feuchtigkeit angezogen hatte, ein Ersatz des Hydroxyls durch Chlor sich bewerkstelligen läßt, zugleich findet jedoch unter diesen Bedingungen die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen statt. Auf Analogiegründe gestützt, die auf die Bildung eines Derivates des Dinaphthofluorens hinweisen, be-

trachten wir das entstandene, merkwürdigerweise gelb gefärbte Chlorid als α, α -Dinaphthylen- α -naphthyl-chlormethan oder α -Naphthyl-chlor-di- α -naphthofluoren:



Dieses Chlorid ist auffallenderweise citronengelb gefärbt, und es ist bisher nicht gelungen, diese Färbung durch Behandeln mit Tierkohle zu entfernen oder durch oftmaliges Umkrystallisieren auch nur abzuschwächen. An eine chinoide Konstitution als Ursache der Färbung glauben wir deswegen nicht, weil eine ganz starke Farbvertiefung, nämlich von hellgelb in dunkelgrün, durch Entziehung des Halogens erfolgt, und weil wir, wenn überhaupt eine chinoide Formulierung zur Erklärung der Farbe herbeigezogen werden kann, sie wohl eher für die starke Farbvertiefung beim Übergang des Chlorids in den tief gefärbten, dem Triphenylmethyl ähnlichen Kohlenwasserstoff als Erklärung vorbehalten möchten.

Dazu kommt noch eine Überlegung, die sich aus den Untersuchungen von Hartley ¹⁾ ergibt. Beim Benzol, Naphthalin, Anthracen zeigt es sich, daß mit zunehmender Anellierung und dichter Verknüpfung der Kohlenstoffringe die ultravioletten Absorptionsbanden immer mehr nach dem violetten Ende des sichtbaren Spektrums vorrücken. So wäre es zu erwarten, daß besonders komplizierte, hochmolekulare Kohlenstoffkomplexe allein schon vermöge ihrer Anellierung die Absorptionsbanden bereits ins äußerste Violett verlegt haben, dem eine grünlichgelbe Färbung entspricht. Ob in unserem citronengelben Dinaphthylennaphthylchlormethan ein dieser Theorie entsprechender Körper vorliegt, ist immerhin noch zweifelhaft, da bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln Entfärbung eintritt.

Charakteristisch für das gelbe Chlorid ist die intensive Blaufärbung, welche es konzentrierter Schwefelsäure erteilt, und die in der Aufsicht tief dunkelgrüne, in der Durchsicht violettrote Färbung, welche seine Lösungen beim Behandeln mit Silber annehmen. Die entstehenden gefärbten Lösungen zeigen bei der Molekulargewichtsbestimmung, daß sich das Molekül des Chlorids bei der Entziehung des Halogens verdoppelt. Es liegt also hier wohl ein dem Triphenylmethyl ähnlicher, tief dunkelgrün gefärbter Kohlenwasserstoff, ein

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **39**, 153 [1881]; Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, 166 [1905].

Dinaphthylen-naphthyl-methyl, vor, das aber gegen den Luft-sauerstoff sehr beständig ist.

α, α, α -Tri-naphthyl-carbinol, $(C_{10}H_7)_3C.OH$.

60 g über Chlorcalcium getrocknetes α -Bromnaphthalin werden in 200 ccm absolut trockenem Äther gelöst und mit 9 g Magnesium und etwas Jod in Reaktion gebracht. Um einen allzu stürmischen Reaktionsverlauf zu verhindern, reguliert man ihn durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen des Kolbens so, daß der Äther in möglichst lebhaftem Sieden erhalten bleibt. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man noch während 1 Stunde auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden und filtriert die heiße Lösung über wenig Glaswolle in einen Kolben hinein. Etwas mitgerissenes Magnesiumpulver schadet nichts, es soll nur die Hauptmenge des überschüssigen Magnesiums zurückgehalten werden. Die in einem Rundkolben befindliche, filtrierte Lösung, die gewöhnlich zwei nicht mischbare Schichten bildet, wird unter Kühlung mit einer Lösung von 17 g α -Naphthoesäurechlorid im fünffachen Volumen Äther versetzt. Die rotgefärbte Lösung wird hierauf noch während 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt.

Hierauf erfolgt die Zersetzung zunächst mit Wasser, unter Beobachtung der absolut notwendigen Bedingung, nur sehr wenig zu kühlen, so daß beim Zutropfen des Wassers der Äther fortwährend lebhaft siedet. Durch Zusatz von Salzsäure unter geringer Kühlung bringt man den entstandenen Niederschlag wieder in Lösung. Die aufschwimmende, ätherische Schicht wird gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und an der Luft eingedunstet. Der zurückbleibende Krystallbrei ist von einem gelben Öl bedeckt; dieses, zum größten Teil aus Naphthalin bestehend, wird der Masse zuerst durch Behandeln mit kaltem und sodann mit heißem Petroläther und Ligroin (Sdp. $50-80^\circ$) entzogen. Die fest gewordene, aber noch etwas harzige Masse wird dann mit 50—100 ccm Äther überschichtet, wobei die harzigen Klumpen zu einem farblosen, krystallinischen Pulver zerfallen, das abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und wiederholt aus Benzol umkrystallisiert wird. Die Ausbeuten aus 60 g Bromnaphthalin und 17 g Naphthoesäurechlorid schwanken zwischen 5 und 14 g reinem Carbinol.

α, α, α -Trinaphthylcarbinol scheidet sich aus Benzollösung in ziemlich großen, farblosen Prismen ab, die bei $165-166^\circ$ (korr. $168-169^\circ$) schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Carbinol mit orangeroter Farbe. Nur bei sofortigem Wasserzusatz läßt sich das Carbinol aus der Lösung in Schwefelsäure wieder ausfällen; nach längerem Stehen bewirkt Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr. Das Carbinol ist in Petroläther und Ligroin, sowie in Alkohol fast unlöslich, auch in Äther ist es sehr wenig löslich. In kaltem Benzol ist die Substanz mäßig löslich, leichter in heißem Benzol, in heißem Eisessig oder Äthylacetat. Leicht löslich ist sie auch in warmem Aceton oder Chloroform.

0.2000 g Sbst.: 0.6644 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.2001 g Sbst.: 0.6654 g CO₂, 0.0972 g H₂O.

C₃H₂₂O. Ber. C 90.73, H 5.37.
Gef. » 90.59, 90.69, » 5.47, 5.40.

0.2142 g Sbst. ergaben in 18.81 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.159°. Konstante für Benzol = 50.

C₃₁H₂₂O. Mol.-Gew. Ber. 410. Gef. 358.

Äther-Verbindung des α, α, α -Tri-naphthyl-carbinols,
2(C₁₀H₇)₃C.OH, 3(C₂H₅)₂O.

Aus dem vorstehend beschriebenen α, α, α -Trinaphthylcarbinol läßt sich durch Umkrystallisieren aus Äther keine Krystallätherverbindung erhalten, sondern das Carbinol scheidet sich stets unverändert, frei von Lösungsmitteln, aus. Die Ätherverbindung des Carbinols wurde stets beim Zersetzen des Einwirkungsprodukts von Naphthoesäurechlorid und α -Naphthylmagnesiumbromid erhalten, wenn die Zersetzung unter Eiskühlung vorgenommen wurde. Es konnten auch gelegentlich, wenn die Kühlung nicht ausreichend war, ätherhaltiges und ätherfreies Carbinol neben einander erhalten werden.

Die ätherische Lösung des genau wie im vorstehend beschriebenen Versuch erhaltenen Reaktionsprodukts von α -Naphthoesäurechlorid und α -Naphthylmagnesiumbromid wird durch Eintauchen des Kolbens in Eis und Wasser gekühlt und unter häufigem Umschütteln allmählich durch Einwerfen von Eisstückchen zersetzt, das abgeschiedene Magnesiumhydroxyd bringt man durch Zusetzen von etwas Salzsäure in Lösung. Noch ehe man die ätherische Schicht von der wäßrigen Schicht trennen kann, fällt gewöhnlich gleich nach dem Ansäuern die Ätherverbindung des Carbinols als schneeweiß, krystallinischer Niederschlag aus, der auf der Nutsche abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. Aus 60 g Bromnaphthalin und 17 g Naphthoesäurechlorid wurden 25 g Ätherverbindung erhalten. Dieselbe läßt sich aus sehr viel Äther umkrystallisieren.

Sie bildet Nadelchen, die bei 102—103° (korr. 103—104°) unter Aufschäumen schmelzen. Beim Liegen an der Luft gibt sie allmählich Äther ab, jedoch äußerst langsam, so daß die Substanz nach Monaten im Vakuum Gewichtskonstanz nicht erreichte. Dabei färbte sich das weiße Pulver erst grau, dann gelblich.

Zur vollständigen Zerlegung der Verbindung ist es nötig, auf 140—160° längere Zeit zu erhitzen; die Dämpfe werden im Kältegemisch kondensiert, sie bestehen ausschließlich aus Äther; irgendwelche brennbaren Gase treten bei der Erhitzung nicht auf.

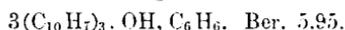
1.0406 g Ätherverbindung erlitten beim Erhitzen auf 160° im Ölbad einen Verlust von 0.2161 g Äther, entsprechend 20.76 %.

2(C₁₀H₇)₃C.OH, 3(C₂H₅)₂O. Ber. 21.3 % Äther.

Benzol-Verbindung des α, α, α -Tri-naphthyl-carbinols,
 $3(C_{10}H_7)_3C.OH, C_6H_6$.

Bei ganz frisch dargestellter Ätherverbindung des Trinaphthyl-carbinols gelingt es, durch Umkrystallisieren aus kaltem Benzol oder auch durch Fällen der Benzollösung mit Petroläther das Carbinol in Form einer gut kystallisierenden Krystallbenzol-Verbindung abzuscheiden. Sie bildet Nadeln, die bei 122° (korr. 123°) unter schwachem Aufschäumen schmelzen. An der Luft verliert die Substanz das Benzol noch langsamer, wie die Ätherverbindung ihren Äther; dementsprechend dauert es auch länger, bis das weiße Krystallpulver sich gelb färbt. 1.1739 g Sbst. verlieren an der Luft nach 4 Tagen 0.0039 g Benzol; nach 4 Monaten beträgt der Verlust 0.0323 g, nach 7 Monaten 0.0425 g; nach 16 Monaten waren insgesamt 0.0684 g Benzol abgegeben worden, und es wurde damit annähernd Konstanz erreicht. Der Verlust entspricht einem Benzolgehalt von 5.32 %. Eine andere Probe wurde während 3 Stunden auf $80-170^\circ$ erhitzt.

8.1099 g Benzolverbindung erleiden einen Gewichtsverlust von 0.4201 g Benzol, entsprechend 5.18 % der angewandten Substanz.



Die beim Erhitzen entweichenden Dämpfe wurden im Kältegemisch kondensiert, und es wurde reines Benzol nachgewiesen; irgend ein brennbares Gas trat beim Erhitzen nicht auf, wovon man sich durch Überleiten eines den Erhitzungskolben und das Kältegemisch durchstreichenden Luftstroms durch einen mit den Absorptionsapparaten versehenen Verbrennungsofen überzeugte. Die entstandene Kohlensäure entsprach nur einem geringen Bruchteil eines Kohlenstoffatoms des angewandten Trinaphthylcarbinols.

Umwandlung der Äther- und Benzol-Verbindung in
 α, α, α -Tri-naphthyl-carbinol.

Die Äther- und die Benzolverbindung geben beim Erhitzen auf 160° das Lösungsmittel ab, und es hinterbleibt eine amorph erstarrende Schmelze, die sich nach öfterem Ausziehen mit Petroläther in ein fast farbloses Pulver verwandeln läßt, das bei 120° unter Aufschäumen schmilzt. Aus Benzol erhält man Krystalle vom Schnmp. 130° , und es konnte durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisieren der Schmelzpunkt nicht höher als bei 131° erhalten werden; die Mischprobe mit Trinaphthylcarbinol schmolz bei $132-137^\circ$ und das vollkommen reine Trinaphthylcarbinol bei 164° . Die Schmelzpunktsdepression des durch Erhitzen dargestellten Carbinols beruht entweder auf nicht ganz vollständiger Zerlegung der Äther- oder Benzolverbindung oder auf Spuren einer Verunreinigung, die beim Erhitzen entstanden ist. Ab-

gesehen vom Schmelzpunkt, ist das durch Zerlegung der Äther- oder Benzolverbindung gewonnene Produkt in allen übrigen Eigenschaften identisch mit dem reinen Carbinol.

0.2257 g Sbst.: 0.7500 g CO₂, 0.1123 g H₂O.

C₃₁H₂₂O. Ber. C 90.73, H 5.37.

Gef. » 90.63, » 5.53.

0.1740 g Sbst. ergaben in 10.63 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.213°. Konstante für Benzol = 50.

C₃₁H₂₂O. Mol.-Gew. Ber. 410. Gef. 384.

α, α, β-Tri-naphthyl-carbinol, (C₁₀H₇)₃C.OH.

60 g *α*-Bromnaphthalin werden mit 9 g Magnesiumpulver und etwas Jod in ätherischer Lösung in Reaktion gebracht. Die durch Glaswolle filtrierte Lösung wird mit 17 g *β*-Naphthoesäurechlorid versetzt und genau in derselben Weise behandelt, wie bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des *α, α, α*-Trinaphthylcarbinols. Nach dem Zersetzen der komplexen Magnesiumverbindung ohne Kühlung, wird die ätherische Schicht eingedunstet, wobei sich eine geringe Menge krystallisierter Substanz abscheidet. Nach vorangehender Reinigung mit Petroläther und Waschen mit wenig Äther erhält man 20 g pulverförmiges Rohprodukt vom Schmp. 181°. Erst nach sehr oftmaligem, verlustreichem Umkrystallisieren aus Benzol erreicht man Schmelzpunktskonstanz bei 256°.

α, α, β-Trinaphthylcarbinol bildet kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 256—257° (korr. 263—264°). Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich orange-gelb, wie das *α, α, α*-Trinaphthylcarbinol.

In Ligroin, Alkohol und Äther ist die Substanz sehr schwer löslich, selbst Benzol, Aceton, Chloroform und Äthylacetat lösen wenig in der Kälte, ziemlich gut dagegen in der Hitze.

0.2000 g Sbst.: 0.6628 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.6617 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₃₁H₂₂O. Ber. C 90.73, H 5.37.

Gef. » 90.38, 90.23, » 5.33, 5.33.

Hexanitro-*α, α, α*-tri-naphthyl-carbinol, [(NO₂)₂C₁₀H₅]₃C.OH.

2 g *α, α, α*-Trinaphthylcarbinol werden in 40 ccm stark gekühlter, rauchender Salpetersäure allmählich eingetragen. Durch Verdünnen der rotgefärbten Lösung mit Eis wird der Nitrokörper ausgefällt, der nach dem Auswaschen und Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert wurde.

Hexanitro-trinaphthylcarbinol bildet ein gelbes Pulver, das bei 230—235° (korr. 236—241°) unter Aufschäumen und Schwarzfärbung sich zersetzt.

Unlöslich in Ligroin, Alkohol und Äther, kaum löslich in Benzol und Chloroform, löst sich der Nitrokörper leicht in Aceton und mäßig leicht in heißem Eisessig.

0.1271 g Sbst.: 0.2598 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.1290 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 723 mm).

C₃₁H₁₆O₁₃N₆. Ber. C 54.71, H 2.35; N 12.35.
Gef. » 55.75, » 3.04, » 12.13.

Dihydro- α, α -tri-naphthyl-carbinol, (C₁₀H₇)₃.[H₂].C.OH.

Nachdem sich eine Reihe von Reduktionsmitteln beim Trinaphthylcarbinol völlig wirkungslos gezeigt hatte, wie Zink, Eisessig und Salzsäure, ferner Natrium in feuchtem Äther und Benzol, wurde beobachtet, daß beim Behandeln mit Jodwasserstoff und Phosphor bei Wasserbadtemperatur bloße Anlagerung von Wasserstoff stattfindet, ohne Entfernung der Hydroxylgruppe. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor im Einschmelzrohr bei 150° scheint das Carbinol weitgehende Veränderung zu erleiden. Es gelang nicht, dieses Reaktionsprodukt zum Krystallisieren zu bringen, auch war es den Resultaten einer Analyse zufolge immer noch sauerstoffhaltig.

20 g Trinaphthylcarbinol wurden in 250 ccm Benzol gelöst, mit 80 g konzentrierter Jodwasserstoffsäure und 8 g rotem Phosphor während zwei Tagen unter öfterem Umschütteln behandelt und während 12 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die vom Phosphor abfiltrierte, mit Wasser und etwas Natronlauge geschüttelte Benzollösung ergab beim Eindampfen 15 g krystallisiertes Rohprodukt, das nach dem Umkrystallisieren ganz geringe Mengen von Jod enthielt. Das Halogen wurde durch Kochen mit Zink und Eisessig, unter Zusatz von etwas Salzsäure, entfernt, die Eisessiglösung durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol wird die Substanz gereinigt.

Das Dihydro-trinaphthylcarbinol bildet farblose Nadeln vom Schmp. 157—158° (korr. 160—161°). Die Mischprobe mit Trinaphthylcarbinol schmilzt bei 137°, während reines Trinaphthylcarbinol bei 164° schmilzt. Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, besonders leicht beim Erwärmen.

0.2014 g Sbst.: 0.6649 g CO₂, 0.1055 g H₂O. — 0.1950 g Sbst.: 0.6430 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₃₁H₂₄O. Ber. C 90.29, H 5.82.
Gef. » 90.03, 89.93, » 5.82, 5.90.

Dichlorid des α, α -Tri-naphthyl-carbinols, (C₁₀H₇)₃.[Cl₂].C.OH.

Molekulare Mengen von Phosphorpentachlorid wirken auf Trinaphthylcarbinol nicht ein; erst durch einen größeren Überschuß von Pentachlorid erreicht man die Aufnahme von zwei Halogenatomen, jedoch ohne Abspaltung der Hydroxylgruppe.

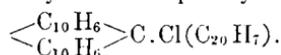
2 g Trinaphthylcarbinol werden in 55 g Acetylchlorid gelöst und unter Zusatz von 12 g Phosphorpentachlorid längere Zeit gekocht. Die zuerst rot- und zum Schluß dunkelbraun gefärbte Lösung wird im Vakuum verdampft, der rotbraune schmierige Rückstand mit Petroläther ausgezogen und das zerreibliche Pulver durch Waschen mit Äther entfärbt und aus Benzol umkristallisiert.

Das Dichlorid bildet farblose Nadeln, die bei 232—233° (korr. 238—239°) unter Zersetzung und Schwarzfärbung schmelzen. Beim Kochen mit Kalilauge findet nur teilweise Abspaltung des Chlors statt; die Chloratome sind viel fester gebunden wie in den Carbinolchloriden oder in dem nachstehend beschriebenen gelb gefärbten Chlorid. Beim Schütteln mit Silber wird kein Halogen abgespalten, und es tritt keine Färbung auf. In Ligroin, Alkohol und Äther und Alkohol ist das Dichlorid unlöslich, auch in kaltem Benzol, Aceton und Äthylacetat ist es ziemlich wenig löslich, etwas leichter löst es sich in Chloroform.

0.1530 g Sbst.: 0.4316 g CO₂, 0.0619 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 0.3886 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1481 g Sbst.: 0.4213 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.2010 g Sbst.: 0.1359 g AgCl.

C₃₁H₂₂Cl₂O. Ber. C 77.33, H 4.57, Cl 14.76.
Gef. » 76.93, 76.91, 77.58, » 4.49, 4.64, 4.58, » 16.72.

α, α -Di-naphthylen- α -naphthyl-chlormethan,



Nur unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen läßt sich in guter Ausbeute dieses gelb gefärbte Carbinolchlorid erhalten, nämlich bei Verwendung von molekularen Mengen eines Phosphoroxychlorids, das sich durch Anziehen von Feuchtigkeit bereits teilweise zersetzt hat. Aber auch dann sind, trotz zahlreicher Versuche über die Wirkung verschiedener Katalysatoren, noch nicht alle Faktoren bestimmt, die bei der Entstehung des gelben Chlorids mitwirken, denn nur etwa 10% der vorschrittmäßig durchgeführten Versuche führen zum gewünschten Erfolg.

1 g reines Trinaphthylcarbinol wird in 50 ccm Acetylchlorid gelöst und mit 0.5 g feuchtem Phosphoroxychlorid während vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die rotgefärbte Lösung wird im Vakuum eingedampft, wobei sich von einem Öl bedeckte Krystalle ausscheiden. Durch oftmaliges Ausziehen mit kaltem Petroläther wird das anhaftende Phosphoroxychlorid entfernt. Der pulverisierte Rückstand wird in heißem Benzol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach längerem Stehen schießen aus der gelb gefärbten, filtrierten Lösung citronengelb gefärbte Krystalle an. Die gelbe Farbe ist wohl dem entstandenen Chlorid eigen, denn weder wiederholtes Kochen mit Tierkohle, noch öfteres Umkristallisieren vermag die Farbe erheblich abzuschwächen;

die Farbe wird zwar nach öfterem Umkrystallisieren etwas heller, aber sie wird dabei bloß leuchtender, reiner, während das Rohprodukt infolge geringer, braun färbender Verunreinigungen eine schmutziggelbe Färbung zeigt. Aus 1 g Carbinol werden 0.7 g gelbes Chlorid erhalten. Die meisten Versuche ergeben aber chlorfreies, unverändertes Carbinol, das sich beim Verdampfen der Acetylchloridlösung nicht krystallisiert abscheidet und das nach öfterem Ausziehen des Eindampfrückstands mit Petroläther als farbloses Pulver hinterbleibt, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löst.

Das Gelingen der Reaktion wird durch die äußerst intensiv tiefblau gefärbte Lösung angezeigt, die beim Übergießen einer kleinen Probe des gereinigten Reaktionsprodukts mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht. Beim Zufügen von Wasser entfärbt sich die Schwefelsäurelösung, aber es bildet sich kein Niederschlag, wohl infolge der Entstehung von Sulfosäuren.

Fügt man zu der gelben Lösung des Chlorids in Eisessig etwas Zink hinzu, so erfolgt eine langsame Aufbellung der Farbe, bei Zusatz von Salzsäure tritt sofortige Entfärbung ein. Durch Verdünnen mit Wasser läßt sich das halogenfreie Reduktionsprodukt abscheiden. Dasselbe färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr blau, wie das Chlorid, sondern es geht mit orangegelber Farbe in Lösung.

Dinaphthylen-naphthyl-chlormethan bildet citronengelbe Krystallblättchen, die bei 226—227° (korr. 233—234°) unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Äthylacetat in der Kälte, mäßig löslich in der Wärme. Ein größeres Lösungsvermögen zeigen Benzol, Chloroform und besonders Aceton. Das Chlorid erinnert an Triphenylchlormethan. Beim Kochen mit Wasser erfolgt leicht die Abspaltung des Halogens, ebenso beim Schütteln mit Silber, dabei erfolgt Farbvertiefung von gelb in dunkelgrün; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tiefblaue Färbung.

Wie aus der Analyse deutlich hervorgeht, entsteht das gelbe Chlorid aus dem Trinaphthylcarbinol nicht allein durch Ersatz von Hydroxyl gegen Chlor, sondern unter gleichzeitiger Abspaltung zweier Wasserstoffatome, indem das Chlorid eines α -Naphthyl- α , α -naphthofluorens oder Dinaphthylen-naphthyl-chlormethan entsteht.

0.1483 g Sbst.: 0.4722 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 0.4808 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1425 g Sbst.: 0.4544 g CO₂, 0.0567 g H₂O. — 0.1624 g Sbst.: 0.0531 g AgCl.

C₃₁H₁₉Cl. Ber. C 87.22, H 4.45, Cl 8.32.
Gef. » 86.83, 86.44, 86.90, » 4.49, 4.49, 4.42, » 8.12.

0.1692 g Sbst. ergaben, in 16.03 g Benzol gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.129°. Konstante für Benzol 50.

C₃₁H₁₉Cl Mol.-Gew. Ber. 426.5. Gef. 409.

Di-naphthylen-naphthyl-methyl, $\left[\langle \text{C}_{10}\text{H}_6 \rangle \text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2 \right]$.

Beim Eintragen von molekularem Silber in die gelbe Lösung von Dinaphthylen-naphthyl-chlormethan entsteht eine in der Aufsicht tief dunkelgrün, in der Durchsicht rot gefärbte Flüssigkeit. Diese Farbvertiefung erinnert an die Bildung von Triphenylmethyl und analogen Körpern, die beim Behandeln von Carbinolchloriden mit Silber entstehen. Diese grüne Lösung des entsprechenden Dinaphthylen-naphthyl-methyls ist aber gegen Luftsauerstoff ganz beständig, so daß sich nach dem Verdampfen der Lösung im Vakuum und Umkrystallisieren aus heißem Ligroin der halogenfreie Kohlenwasserstoff als dunkelgrünes, krystallinisches Pulver gewinnen läßt, das gegen 180° unter Schwarzfärbung und Zersetzung schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht mehr mit blauer Farbe wie das Chlorid, sondern mit intensiv carminroter Farbe löst. Die grüne Lösung des Kohlenwasserstoffs entfärbt sich auf Zusatz von Zink und Salzsäure augenblicklich.

Eine vorläufige Ermittlung des Molekulargewichts ergab, daß auch das Dinaphthylen-naphthyl-methyl wahrscheinlich zum Teil ein verdoppeltes Molekül besitzt.

0.1692 g Dinaphthylen-naphthyl-chlormethan, entsprechend 0.1551 g Dinaphthylen-naphthyl-methyl wurden im Gefrierapparat in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Benzol gelöst, während 8 Tagen mit 3.9 g molekularem Silber behandelt, bis eine konstante Gefrierpunktserniedrigung von 0.195° eintrat.

$\text{C}_{31}\text{H}_{19}$.	Mol.-Gew.	Ber. 391.		
($\text{C}_{31}\text{H}_{19}$) ₂ .	»	» 782.	Gef. 544.	

352. K. Auwers und F. von der Heyden: Dichlor-cyclohexenone und Cyclohexadiene aus *o*-Kresol.

(Eingegangen am 14. Juni 1909.)

Vor ungefähr einem Jahr¹⁾ hat der eine von uns in Gemeinschaft mit M. Hessenland über eine Reihe dreifach methylierter Cyclohexenone berichtet, die als Pulenenderivate bezeichnet wurden, da sie ungesättigte Abkömmlinge des bekannten Pulemons darstellten. Gleichzeitig²⁾ wurde gezeigt, daß man aus diesen Substanzen hydroaromatische Kohlenwasserstoffe gewinnen könne, von

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1790 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1816, 1828 [1908].