

59. A. E. Tschitschibabin:

Ein bequemes Verfahren zur Reduktion von Alkoholen der Diphenyl- und Triphenyl-methan-Reihe.

(Eingegangen am 7. Februar 1911.)

Diphenyl- und Triphenyl-carbinole und ihre Derivate lassen sich meistens sehr leicht reduzieren. In einigen Fällen ist das bloße Kochen der alkoholischen Lösung des Carbinols bei Gegenwart einer kleinen Menge Salzsäure schon genügend, um mit guter Ausbeute einen Kohlenwasserstoff¹⁾ zu liefern. Die gewöhnlichsten Reduktionsmethoden für diese Alkohole sind die Einwirkung von Zinkstaub auf Eisessiglösungen²⁾ oder auch von Zinn und Salzsäure auf alkoholische Lösungen der Carbinole. Vor kurzem wurde ferner die Reduktion mittels Natrium und Alkohol³⁾ vorgeschlagen. In einzelnen Fällen wurden auch Jodwasserstoffsäure mit oder ohne Zusatz von rotem Phosphor, sowie Zink und alkoholische Lauge usw. angewandt.

Trotzdem stellten sich bei allen angeführten Reduktionsverfahren und bei der erwähnten leichten Reduzierbarkeit dieser Carbinole in einigen Fällen der Darstellung der den Carbinolen entsprechenden Reduktionsprodukte nicht unbedeutende Hindernisse entgegen. So gibt Gomberg⁴⁾ für die Reduktion der Halogenderivate des Triphenylcarbinols mit Zink in Eisessig sehr schlechte Ausbeuten an. Schmidlin⁵⁾ teilt in seiner Abhandlung »Über Dinaphthylmethan-Derivate« mit, daß seine Versuche, das α, α -Dinaphthylcarbinol zum Dinaphthylmethan zu reduzieren, erfolglos blieben. Meine vorläufigen Versuche, Haloidderivate des Triphenylcarbinols mit Zink in Eisessig oder auch mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren, gaben ebenfalls keine guten Resultate.

Dagegen habe ich in allen bis jetzt von mir untersuchten Fällen vortreffliche Resultate bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessiglösung erhalten. Schon früher¹⁾ wurde von mir dieses Verfahren zur Reduktion des Glykols $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$ angewandt, doch zeigte ein mehr systematisches Studium dieser Methode in verschiedenen Fällen, auch in solchen, wo andere Methoden schlechte Resultate gaben, ihre sehr große Anwend-

¹⁾ H. Kauffmann, Grombach, B. 38, 2702 [1902]; Kauffmann, Fritz, B. 41, 423 [1908].

²⁾ Herzig, Wengraf, M. 22, 612 [1901]; Bistrzycki, Herbst, B. 35, 3137 [1902].

³⁾ Acree, B. 37, 616 [1904]. ⁴⁾ Klages, B. 39, 2589 [1906].

⁵⁾ Gomberg, B. 39, 2589 [1906]. ⁶⁾ Schmidlin, B. 42, 2378 [1909].

⁷⁾ Tschitschibabin, B. 40, 1818 [1907]; *JK*. 39, 934 [1907].

barkeit. In allen untersuchten Fällen geht die Reaktion schon in der Kälte in kurzer Zeit oder bei kurzem Aufkochen quantitativ vor sich, wobei ebenso wie die Carbinole auch ihre Äther oder Halogenhydrine gleich gut reduziert werden. Die Reinheit der dabei entstehenden Produkte hängt nur von Reinheit der Ausgangsmaterialien ab.

Die Ausführung der Reduktion geschah auf folgende Weise: Die Jodwasserstoff-Eisessiglösung wurde durch Sättigen von Eisessig mit gasförmigem Jodwasserstoff bereitet. Das zu reduzierende Carbinol, sein Äther oder Halogenhydrin wurde in möglichst wenig Eisessig aufgelöst und in der Kälte die Jodwasserstoff-Eisessiglösung im Überschusse zugesetzt. Die Lösung wird dabei sofort durch die Jodbildung dunkelbraun, und zuweilen bildet sich auch ein Niederschlag. Dann wurde gewöhnlich das Reaktionsgemisch noch bis zum beginnenden Aufkochen erwärmt, mit kaltem Wasser schnell abgekühlt und in Wasser gegossen, das mit wenig Natriumbisulfit versetzt war. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Äther aufgenommen; die ätherische Lösung mit Wasser, Alkalilösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid oder Pottasche getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert.

1. 10 g Triphenylcarbinol gaben unter den beschriebenen Verhältnissen 9 g Triphenylmethan vom Schmp. 92°, welches mit Schwefelsäure nicht mehr die für das Carbinol charakteristische Gelbfärbung gab.

2. 10 g Diphenylcarbinol gaben 8.1 g des zwischen 261—262° überdestillierenden Diphenylmethans, das beim Abkühlen völlig zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

3. 5 g Benzilsäure¹⁾ ergaben bei derselben Bearbeitung 4.5 g Diphenyl-essigsäure vom Schmp. 148°. Beim einmaligen Umkrystallisieren aus heißem Wasser bildeten sich bis 3 cm lange Nadeln, die bei derselben Temperatur schmolzen. Schon das rohe Produkt gab nicht mehr die für Benzilsäure charakteristische Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Es war demnach keine unreduzierte Benzilsäure mehr vorhanden.

In den zwei nächstfolgenden Abhandlungen ist die erfolgreiche Anwendung des Reduktionsverfahrens bei der Reduktion der Dinaphthylcarbinole und der Halogenderivate des Triphenylcarbinols beschrieben; in diesen Fällen ergaben andere Methoden schlechte Resultate oder führten gar nicht zum Ziele.

¹⁾ Zur Reduktion der Benzilsäure hat schon Klingemann (A. 275, 84 [1893]) die Jodwasserstoffsäure in Eisessig angewandt. Doch schreibt er dabei das anhaltende Kochen unter Zusatz von rotem Phosphor vor.

Die späteren Untersuchungen sollen die Grenzen der Verwendbarkeit dieser Methode bestimmen.

Moskau, Organisch-chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Technischen Hochschule.

60. A. E. Tschitschibabin: Dinaphthyl-methane und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 7. Februar 1911.)

Die Theorie läßt die Existenz dreier strukturisomeren Dinaphthyl-methane voraussehen. In der Literatur sind mehrere Kohlenwasserstoffe beschrieben worden, denen die Konstitution eines Dinaphthylmethans zugeschrieben wurde. Von diesen hat der Kohlenwasserstoff vom Schmp. 93°, den Richter¹⁾ durch Reduktion des β,β -Dinaphthylketons darstellte, unzweifelhaft die Struktur des β,β -Dinaphthyl-methans. Für die anderen haben die Entdecker die Struktur des α,α -Dinaphthyl-methans angenommen. Hierzu gehört der Kohlenwasserstoff von Grabowsky²⁾ vom Schmp. 109°, welcher durch Kondensation von Methylol und Naphthalin mit Schwefelsäure in Chloroformlösung erhalten wurde. Später haben Wheeler und Jamieson³⁾ durch Kondensation von gechlortem Essigsäuremethylester, $\text{CH}_3\text{.COO.CH}_2\text{Cl}$ und Naphthalin mit Zinkchlorid den Kohlenwasserstoff vom Schmp. 99—100° dargestellt, den sie als identisch mit dem Kohlenwasserstoff von Grabowsky ansahen. Durch Bromieren im Sonnenlicht erhielten die Verfasser das Bromid $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{CHBr}$ vom Schmp. 181—182°. Sie führen jedoch keine Argumente für die Identität der beiden Kohlenwasserstoffe an.

Außerdem haben Claus und Ruppel⁴⁾ noch einen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 137° erhalten, dem sie ebenfalls die Struktur des α,α -Dinaphthylmethans zugeschrieben haben. Der Kohlenwasserstoff wurde nämlich durch folgende Reaktionsreihe erhalten: Durch Kondensation von Acetaldehyd und β -Naphthol mittels Zinkchlorid bildet sich die Verbindung $\text{CH}_3\text{.CH} \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \text{O}$. Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig wurde aus ihr die Verbindung $\text{CO} \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \text{O}$ (Di- β -naphthoxanthon) erhalten. Die Reduktion mit

¹⁾ B. 13, 1728 [1880]. ²⁾ B. 7, 1605 [1874].

³⁾ Am. Soc. 24, 752 [1902]. ⁴⁾ J. pr. [2] 41, 47 [1890].