

148. A. E. Tschitschibabin: α, α, α -Trinaphthyl-methan.

(Eingegangen am 18. April 1911.)

Das vor kurzem von mir ausgearbeitete Verfahren zur Reduktion von Alkoholen der Diphenyl- und Triphenylmethan-Reihe ¹⁾ gab gute Resultate auch in einigen Fällen, wo andere Methoden nur zu negativen Resultaten führten. Deswegen schien es von besonderem Interesse, diese Methode zur Reduktion des α, α, α -Trinaphthylcarbinols anzuwenden. Bei den Versuchen von Schmidlin und Massini ²⁾, dieses Carbinol mit Zink und Essigsäure oder Salzsäure, wie auch mit Natrium in wasserhaltigem Äther oder Benzol zu reduzieren, blieb alles Carbinol unverändert.

Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei Wasserbad-Temperatur erhielten dieselben Verfasser eine Substanz, welcher sie die Zusammensetzung des Dihydrotrinaphthylcarbinols zuschrieben, wobei sie annehmen, daß in dieser Substanz das Hydroxyl des Trinaphthylcarbinols noch unverändert bleibt, und daß die beiden Wasserstoffatome an irgend einem der drei Naphthalinkerne angelagert sind. Nach den Versuchen von Schmidlin und Massini kann man ferner vermuten, daß das Hydroxyl des α, α, α -Trinaphthylcarbinols überhaupt schwer beweglich ist, da es den Verfassern weder durch die Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid, noch sogar mittels Phosphorpentachlorid gelang, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen.

Die Anwendung meiner Methode gab auch in diesem Falle günstige Resultate, wenn auch die Reduktion hier dem Anschein nach weniger glatt, als in anderen Fällen verläuft, da das Reduktionsprodukt bei der Anwendung auch eines sehr großen Überschusses von Jodwasserstoff immer noch unverändertes Carbinol enthielt. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wird das gesuchte Trinaphthylmethan erhalten.

5 g α, α, α -Trinaphthylcarbinol vom Schmp. 165° wurden in einer möglichst kleinen Menge heißen Eisessigs aufgelöst. Zur noch warmen Lösung wurde ein großer Überschuß von gesättigter Jodwasserstoff-Eisessiglösung zugesetzt und dieses Gemisch fünf Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen mit Wasser wurde die Flüssigkeit in bisulfithaltiges Wasser eingegossen, wobei das Produkt sich als ein Pulver ausschied. Dann wurde es in Benzol aufgenommen; die benzolische

¹⁾ B. 44, 441, 443, 450 [1911]; *J.R.* 43, 147, 149, 158 [1911].

²⁾ B. 42, 2392 [1909].

Lösung wurde abgetrennt, mit Wasser, Natronlauge und nochmals mit Wasser gewaschen, in einen trocknen Scheidetrichter abfiltriert und zum Abscheiden des unveränderten Carbinols zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt.

Die abgetrennte benzolische Lösung wurde einige Zeit über Pottasche stehen gelassen, dann abfiltriert und das intensiv fluorescierende Filtrat auf einem Wasserbade stark eingeengt. Dann wurde es in eine Glasschale eingegossen und auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand (3.2 g) stellte ein bläulich-grüliches Pulver vor, welches schon keine Färbung mehr mit Schwefelsäure gab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester wurden 2.2 g des Kohlenwasserstoffs erhalten, welcher glänzende, bei 191° schmelzende, kurze Prismen vorstellte, die einen schwachen bläulichen Stich besaßen. Der geschmolzene Kohlenwasserstoff, wird wie es scheint, leicht vom Luftsauerstoff oxydiert, da er von der Oberfläche an bald rot und dann braun wird. Dagegen schmilzt er beim Erwärmen in zugescholzener Capillare in Kohlendioxyd-Atmosphäre zu einer fast ungefärbten Flüssigkeit, welche stark blau fluoresciert. Die bläuliche Farbe der Trinaphthylmethan-Krystalle bleibt auch nach mehrfachen Krystallisationen unverändert. Es kann sein, daß diese Farbe von der Fluorescenz der Krystalle herrührt.

0.0884 g Sbst.: 0.3067 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 0.6215 g CO₂, 0.0845 g H₂O.

C₃₁H₂₂. Ber. C 94.42, H 5.58.
Gef. » 94.62, 94.26, » 5.32, 5.23.

Der Kohlenwasserstoff löst sich gut in Benzol, und beim langsamen Verdampfen des Benzols kann er in großen, schön ausgebildeten Prismen erhalten werden. In Äther, kaltem Alkohol und Eisessig ist er wenig löslich, etwas mehr in heißem Alkohol und noch mehr in heißem Eisessig und Essigester. Die beiden letzteren Lösungsmittel können zum Umkrystallisieren des Kohlenwasserstoffs verwendet werden.

Die Lösungen des Trinaphthylmethans, besonders in Benzol, besitzen eine schöne, intensive, blaue Fluorescenz. Mit starker Schwefelsäure gibt es keine Färbung und löst sich in ihr nicht. Beim Stehen mit Schwefelsäure löst es sich langsam, wie es scheint, infolge von Sulfurierung, wobei die Schwefelsäure eine starke blaue Fluorescenz erhält; beim anhaltenden Stehen färbt sich die Schwefelsäure schmutzig blau.

Sehr interessant ist der Umstand, daß der Kohlenwasserstoff am Licht eine Veränderung erleidet, wobei er an der Oberfläche bräunlich-gelb wird. Diese Veränderung wird, wie es scheint, von einer Oxy-

ation durch den Luftsauerstoff unter Bildung des Carbinols begleitet, da der gelb gewordene Kohlenwasserstoff beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure ihr eine den Lösungen des Carbinols eigene bräunlichrote Farbe verleiht.

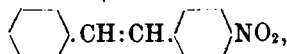
Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs wird fortgesetzt.

Moskau, Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

149. P. Pfeiffer und S. Sergiewskaja: *p*-Amino-stilben.

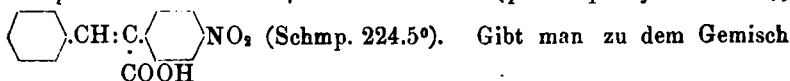
(Eingegangen am 3. April 1911).

Es soll hier zunächst über das *p*-Nitro-stilben,

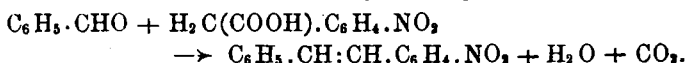


berichtet werden; dann folgen nähere Angaben über sein Reduktionsprodukt, das Amin $\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{NH}_2$.

Erhitzt man ein Gemenge von *p*-Nitrophenylessigsäure und Benzaldehyd im Rohr auf 205°, so entsteht nach Walther und Wetzlich¹⁾ die *p*-Nitro-stilben- μ -carbonsäure (*p*-Nitrophenyl-zimtsäure),



der beiden Komponenten Piperidin hinzu, so setzt schon bei 150–160° eine lebhafte Reaktion ein. Hierbei bildet sich aber statt der obigen Nitrostilben-carbonsäure das bisher noch unbekannte *p*-Nitrostilben, indem außer Wasser noch Kohlendioxyd abgespalten wird:



Es ist von vornherein wahrscheinlich, daß bei diesem Prozeß als Zwischenphase die Nitrostilben-carbonsäure von Walther und Wetzlich auftritt, die dann sekundär unter Abgabe von Kohlendioxyd in das *p*-Nitrostilben übergeht; denn *p*-Nitrotoluol, das Kohlensäure-Abspaltungsprodukt der *p*-Nitrophenyl-essigsäure, läßt sich unter den angewandten Bedingungen nicht mit Benzaldehyd kondensieren.

Walther und Wetzlich haben versucht, aus der Nitrostilben-carbonsäure durch Erhitzen auf 260° Kohlendioxyd abzuspalten, aber ohne Erfolg; es trat weitgehende Zersetzung ein. Fügt man aber zur

¹⁾ J. pr. [2] 61, 181 [1900].