

**415. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banùs:
Phenyl-biphenyl-naphthyl-methyl.**

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Triaryl-methan-Derivate mit asymmetrischem Methankohlenstoffatom und deren Zerlegung in die optisch-aktiven Komponenten verdienen großes Interesse, nicht allein wegen des daraus darstellbaren Triaryl-methyls, sondern auch wegen der bei den Triaryl-carbinolen sich besonders leicht vollziehenden Substitutionsreaktionen.

p-Biphenyl- α -naphthyl-keton, $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_{10}H_7$.

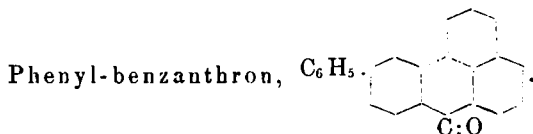
Das nötige Naphthoesäurechlorid wird dargestellt, indem man 100 g α -Naphthoesäure in einem Kolben im Ölbad auf 220° erhitzt, während ein trockner Luftstrom durchgeleitet wird. Nachdem die Säure geschmolzen ist, erwärmt man noch 15 Minuten und zieht dann den Kolben aus dem Ölbad heraus. Sobald der Inhalt auf etwa 100° abgekühlt ist, beginnt man mit dem Eintragen von 200 g Phosphorpentachlorid in Portionen von 15 g, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade, kühlt rasch ab und filtriert durch Glaswolle direkt in einen Vakuumdestillierkolben. Bei 10 mm Druck erhält man bei 163° 110 g Säurechlorid.

In einen 3 l fassenden Kolben bringt man 1000 g Schwefelkohlenstoff, 450 g Biphenyl und 110 g α Naphthoesäurechlorid und erwärmt, bis alles gelöst ist. Dann werden innerhalb 30 Minuten 200 g Aluminiumchlorid in Portionen von 30 g ohne äußere Wärmezufuhr hinzugesetzt. Zur Beendigung der Reaktion erwärmt man die rotgefärbte Flüssigkeit noch eine Stunde auf dem Wasserbade und gießt sie dann auf ein Gemisch von 2 kg zerkleinertem Eis und 1 kg konzentrierter Salzsäure. Die unten sitzende, dickliche Schwefelkohlenstoff-Lösung wird zweimal mit säurehaltigem Wasser ausgewaschen und dann durch Wasserdampfdestillation vom Schwefelkohlenstoff und überschüssigen Biphenyl befreit. Der Rückstand erstarrt nach dem Ausgießen in eine Schale, er wird getrocknet, pulverisiert und dreimal mit je einem Liter Petroläther (Sdp. 50—80°) ausgekocht. Man erhält 320 g Keton vom Schmp. 130—133° als unlöslichen Rückstand. Nach dem Umkrystallisieren aus 1300 g Benzol erhält man 200 g reines Keton vom Schmp. 140°, die Mutterlauge liefert noch 35 g vom Schmp. 135—140°.

Biphenyl- α -naphthyl-keton krystallisiert aus Benzol in großen, glänzenden, fächerartig gruppierten spitzigen Lamellen vom Schmp. 140° (korr. 142°). Es ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich selbst in warmem Äther, löst sich dagegen ziemlich leicht in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Keton orangefarben.

0.1486 g Sbst.: 0.4908 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.1617 g Sbst.: 0.5310 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₂₃H₁₆O. Ber. C 89.61, H 5.19.
Gef. » 89.56, 90.06, » 5.30, 5.11.



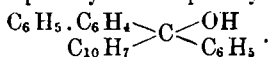
Mit einigen Abänderungen wurde das Verfahren von Scholl¹⁾ zur Darstellung des Benzanthrone aus Phenyl- α -naphthyl-keton mittels Aluminiumchlorid auf das Biphenyl- α -naphthyl-keton übertragen. Die Ausbeuten scheinen bei letzterem Keton besser zu sein als beim Phenyl- α -naphthylketon.

30 g gepulvertes Biphenyl- α -naphthyl-keton werden mit 120 g pulverisiertem Aluminiumchlorid innig vermischt und die sich rot färbende Masse wird in einem großen Reagensglas im Ölbad bei 140–145° während vier Stunden mittels mechanischer Rührvorrichtung durchgemischt. Die schwarzrot gefärbte Schmelze wird mit 500 g konzentrierter Salzsäure und 500 g zerkleinertem Eis verrührt. Das zurückbleibende gelbgrüne Pulver wird im Soxhlet-Apparat mit Petroläther (Sdp. 50–80°) mehrere Tage hindurch extrahiert. Im Kolben haben sich dann etwa 10 g gelbe Krystallkrusten abgeschieden, die aus Benzol umkrystallisiert auch nach der Behandlung mit Tierkohle ihre Farbe beibehalten.

Phenyl-benzanthron bildet intensiv goldgelbe, glänzende, rosettenartig gruppierte Lamellen vom Schmp. 174–175° (korr. 178–179°). Sie sind sehr schwer löslich in Petroläther, nur wenig löslich in Äther, werden aber von Benzol leicht aufgenommen. Die Substanz löst sich mit intensiv roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, die Lösung zeigt rosafarbene Fluoreszenz. Mit Wasser läßt sich der Körper unverändert abscheiden.

0.1813 g Sbst.: 0.5972 g CO₂, 0.0748 g H₂O.
C₂₃H₁₄O. Ber. C 90.19, H 4.57.
Gef. » 89.84, » 4.61.

Phenyl-*p*-biphenyl- α -naphthyl-carbinol,



In einem 2½ l fassenden Kolben werden 64 g Magnesiumpulver, 0.5 g Jod und 1 l absoluter Äther mit 180 g Jodbenzol, das man

¹⁾ R. Scholl, D. R.-P. 239761 (C. 1911, II, 1498).

tropfenweise zufließen läßt, in Reaktion gebracht. Man erhitzt noch eine Stunde auf dem Wasserbad und filtriert in einen 3 l fassenden Kolben hinein, der 64 g fein pulverisiertes Biphenyl- α -naphthylketon enthält. Der Äther beginnt zu sieden und färbt sich intensiv grün. Nach einstündigem Sieden auf dem Wasserbade ist alles Keton gelöst. Man zersetzt hierauf unter Kühlung vorsichtig tropfenweise mit 100 ccm Wasser, fügt dann noch 75 ccm Eisessig in 30 ccm Wasser und noch 500 ccm Äther hinzu. Nach oftmaligem Waschen mit Wasser trocknet man mit geglühtem Natriumsulfat und dampft zur Krystallisation ein. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit 100 ccm Petroläther (Sdp. 50—80°) ausgekocht. Es hinterbleiben 40 g Carbinol vom Schmp. 150—156°. Aus viel warmem Äther umkrystallisiert erhält man die Krystalläther-Verbindung, kleine Prismen, die bei 114—115° (korr. 115—116°) unter Abgabe von Äther schmelzen.

2.3041 g der Krystalläther-Verbindung verloren im Vakuum nach 7 Tagen 0.0014 g, nach weiteren 27 Tagen im Vakuum noch 0.0007 g. 2.2908 g von dieser Substanz wurden bei 100° im Vakuum nach 3 Tagen unter Verlust von 0.2002 g Äther gewichtskonstant.

$2 C_{29}H_{22}O + (C_2H_5)_2O$. Ber. 9.68 Äther. Gef. 10.36 Äther.

Das ätherfreie Pulver zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den gleichen Schmp. 161—162° (korr. 164—165°).

Phenyl-biphenyl-naphthyl-carbinol ist fast unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Carbinol mit violetter Farbe, in dicker Schicht erscheint die Lösung fast schwarz.

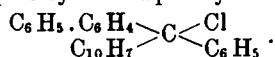
0.1906 g Sbst.: 0.6274 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .

$C_{29}H_{22}O$. Ber. C 90.16, H 5.72.

Gef. » 89.76, » 5.78.

Die sirupösen ätherischen Mutterlaugen hinterlassen nach dem Behandeln erst mit kaltem und warmem Petroläther, dann mit Äther 3.5 g Pulver, das mehrmals aus Benzol und Chloroform umkrystallisiert den konstanten Schmp. 197—198° zeigt. Es ist vielleicht das entsprechende Methan.

Phenyl-*p*-biphenyl- α -naphthyl-methylchlorid,



Beim einstündigen Einleiten von Chlorwasserstoff in die erhitzte Benzollösung des Carbinols bildet sich das Chlorid, welches beim Abkühlen und Einengen sich abscheidet.

Das Carbinolchlorid bildet ein farbloses Krystallpulver, das bei 194—195° (korr. 198—199°) ohne Zersetzung schmilzt und erst bei

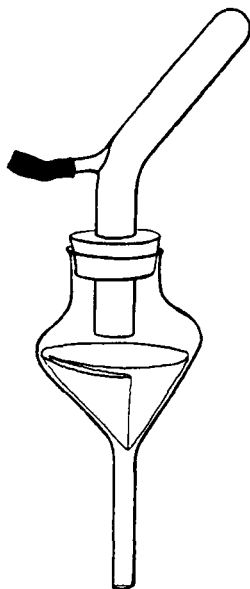
200° Gasblasen abspaltet. Es ist unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther, mäßig löslich in kaltem Benzol.

0.1670 g Sbst.: 0.0588 g AgCl.

$C_{29}H_{21}Cl$. Ber. Cl 8.77. Gef. Cl 8.71.

Phenyl-*p*-biphenyl- α -naphthyl-methyl, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_{10}H_7 \rightarrow C$.

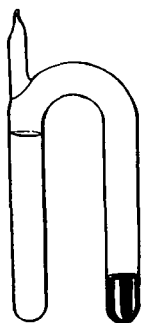
Zur Darstellung von Lösungen der Triarylmethyle in kleinen Mengen zu Reagensglasversuchen bedienen wir uns stets des bestehend abgebildeten Apparates.



Dieser wurde mit 0.2 g Carbinolchlorid und 0.5 g Kupferpulver beschickt, mit Kohlensäure gefüllt und dann wurden 15—20 ccm Benzol hinzugegeben, worauf sich die Lösung schon in der Kälte gelbbraun färbte. Nach Einwurf eines kleinen Siedesteinchens erhitze man einige Minuten zum Sieden und filtrierte die Lösung sofort in den leeren Schenkel einer mit Kohlensäure beschickten bestehend abgebildeten U-Röhre, deren anderer Schenkel zuvor mit luftfreier Kohlensäure gefüllt wurde.

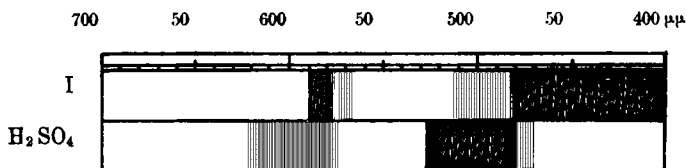
Man kann in diesen zugeschmolzenen U-Röhren sehr leicht durch Neigen des Rohres die für die Untersuchung des Absorptionsspektrums nötigen Verdünnungen herstellen.

Das Phenyl-biphenyl-naphthyl-methyl ist gelöst in Benzol in dicker Schicht kaffeebraun, in dünner Schicht schmutziggelb gefärbt. Das Auftreten zweier Farben, wie beim Tri-biphenyl-methyl läßt sich hier nicht beobachten. Ebenso ergab eine fraktionierte Krystallisation des Carbinolchlorids keine Fraktionen, die verschiedenfarbige Methylene lieferten.



Das Phenyl-biphenyl-naphthyl-methyl erscheint nicht ganz vollständig dissoziiert wie das Tri-biphenyl-methyl, denn wenn man die Lösung mit Luft ganz kurz schüttelt, jedoch so, daß die Lösung noch nicht ganz entfärbt wird, so beobachtet man bei der ruhenden Flüssigkeit eine kurz andauernde Verstärkung der Farbe. Schüttelt man jedoch bis zum

Verschwinden der Farbe, so läßt sich keine Wiederkehr der Farbe wahrnehmen.



I = Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methyl 1 : 500.
 H_2SO_4 = Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-carbinol in H_2SO_4 1 : 50000.

Das Absorptionsspektrum zeigt in einer Verdünnung von 1 : 5000 ein sehr breites Band, das den violetten und noch den blauen Teil des Spektrums überdeckt und bei $480 \mu\mu$ beginnt. Ein zweites schmales Band liegt im gelben Spektralbezirk. Die Schwefelsäurelösung des Carbinols, die nach einer Stunde die Nuance erheblich verändert, zeigt frisch bereitet einen Streifen, der an der Grenze des Blaus bei $480 \mu\mu$ beginnt und die Hälfte des grünen Spektralbezirks absorbiert. Ein schwach ausgeprägtes zweites Band liegt im gelben und angrenzenden roten Teil des Spektrums.

[Phenyl-*p*-biphenyl-naphthyl-methyl]-peroxyd,
 $C_{29}H_{21} \cdot O \cdot O \cdot C_{29}H_{21}$.

Die an der Luft oxydierten Lösungen vom reinen Phenyl-biphenyl-naphthyl-methyl behalten eine schwach gelbe Färbung bei. Das Peroxyd erscheint viel unbeständiger als die anderen Triarylmethylperoxyde. Beim längeren Kochen in Benzollösung verharzt es teilweise und färbt sich braungelb. Man muß deshalb die Lösung bei 15° eindunsten lassen. Das abfiltrierte weiße, feine Krystallpulver wird dann dreimal mit je 150 ccm Äther ausgekocht. Das Peroxyd bildet ein seidenglänzendes, feines Krystallpulver, das bei 155° (korr. 158°) unter Braunfärbung schmilzt. Es ist unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Äther und wird beim Umkrystallisieren aus heißem Benzol oder Chloroform etwas zersetzt. Löst man etwas reines, farbloses Peroxyd in vorher erhitztem, siedendem Benzol, so färbt sich die Lösung schwach gelb, und die nach dem Eindunsten im Vakuum erhaltenen gelblichen Krystalle schmelzen tiefer: bei $140-145^\circ$.

0.1810 g Sbst.: 0.6092 g CO_2 , 0.0924 g H_2O .

$(C_{29}H_{21}O)_2$. Ber. C 90.38, H 5.45.

Gef. » 89.72, » 5.58.

Wir haben bereits versucht, das Phenyl-biphenyl-naphthyl-carbinol mit optisch-aktiven Substanzen zu kombinieren, um zu einer Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten zu gelangen. Während es

beim Triphenyl-methylchlorid unter besonderen Bedingungen noch gelingt, den Menthyläther darzustellen, so erhält man aus dem Phenylbiphenyl-naphthyl-methylchlorid nur Carbinol; es hat offenbar ein Austausch zwischen dem Chloratom des Carbinolchlorids und dem Hydroxyl des Menthols stattgefunden.

Triphenylmethyl-*l*-menthyläther, $(C_6H_5)_3C.O.C_{10}H_{20}$.

10 g Menthol und 7 g Triphenylchlormethan, gelöst in 23 g reinem, trockenem Pyridin, werden während vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Einrühren in 300 ccm Wasser wird das ausgeschiedene Öl mit verdünnter Säure gewaschen, bis es krystallinisch erstarrt (10 g). Beim Behandeln mit 100 ccm kaltem Äther hinterbleiben 0.6 g Carbinol. Die ätherische Lösung scheidet den Menthyläther in großen Prismen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei $135 - 136^\circ$ (korr. $137 - 138^\circ$) schmelzen.

0.1696 g Sbst.: 0.5444 g CO_2 , 0.1292 g H_2O .

$C_{39}H_{45}O$. Ber. C 87.44, H 8.54.

Gef. » 87.54, » 8.52.

Auch die Überführung des Carbinols in den Ester einer optisch-aktiven Säure, wie Camphersäure und Campher-sulfonsäure, gelang nicht. Die Carbinolchloride geben noch mit Pyridin Verbindungen, mit Nicotin jedoch nicht. Das durch Ersatz des Chloratoms im Carbinolchlorid entstehende Amin besitzt keine basischen Eigenschaften; es gelang nicht, statt Ammoniak Äthylendiamin einzuführen, um das Molekül zur Salzbildung zu befähigen; das Chloratom ließ sich auch nicht durch den Coniin-Rest ersetzen.

Der einzige gangbare Weg, um die Trennung in die optischen Isomeren durchzuführen, scheint in der Überführung in den optisch-aktiven Amyläther zu bestehen, den wir in gut krystallisierter Form bereits erhalten haben. Wir möchten uns die Trennung in die optischen Antipoden vorbehalten.

416. Julius Schmidlin und Antonio Garcia-Banús: Reduktion aromatischer Alkohole mittels aliphatischer Alkohole.

(Mitteilung aus dem Chem. Laborat der Eidgen. Techn. Hochschule in Zürich.)

(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Triphenyl-methan und analoge Kohlenwasserstoffe lassen sich am leichtesten und schnellsten darstellen durch Einwirkung von Alkohol auf die Lösung der Carbinole oder Carbinolchloride in konzentrierter Schwefelsäure. Die Reduktion vollzieht sich langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen.