

setzt sich beim Einengen der Lösung im Vakuum unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung eines amorphen, unlöslichen, roten Niederschlages.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diphenyl-isochromen farblos auf und läßt sich durch Wasserzusatz wieder ausfällen.

Die Oxydation mit Chromsäure liefert ganz die gleichen Produkte, wie die Oxydation des Diphenyl-isochromans; daraus geht die Strukturgleichheit beider Körper hervor.

3.8 g in 50 ccm Eisessig gelöst wurden mit 2.8 g Chromsäureanhydrid oxydiert. Nach dem Ausfällen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther bleiben 0.4 g Anthrachinon ungelöst. Die ätherische Lösung wurde mit Lauge geschüttelt; die Lauge gab nach dem Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 0.7 g Säure, die durch Wasserdampfdestillation in Benzoesäure und schwer flüchtige *o*-Benzoyl-benzoesäure zerlegt wurde.

Bei der Hydrierung von 0.5 g Diphenyl-isochromen in 50 ccm Eisessig mittels 0.1 g Platinmohr nach der Methode von Fokin-Willstätter erreicht die Absorption in 3 Stunden die Grenze mit 41 ccm Wasserstoff (ber. 44 ccm). Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther zeigte das Hydrierungsprodukt mit Schwefelsäure dieselbe intensive Grünfärbung wie das Diphenyl-isochroman. Auch der Schmp. 111—112° (korr. 112.5—113.5°) ist kaum verschieden; die Mischprobe mit Diphenyl-isochroman zeigt jedoch eine starke Erniedrigung. Die zwei Körper sind demzufolge als Isomere und zwar höchstwahrscheinlich als zwei Stereoisomere von den vier möglichen *cis-trans*-Isomeren des Diphenyl-isochromans aufzufassen.

418. Julius Schmidlin und Maximilian Bergman: Die Autoxydation des Trinaphthyl-carbinols.

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

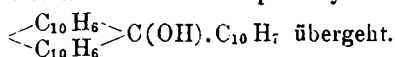
(Eingegangen am 24. Oktober 1912.)

Das Trinaphthyl-carbinol existiert nach früheren Untersuchungen ¹⁾ in zwei Formen, man erhält es entweder als unbeständige Krystalläther-Verbindung (Schmp. 102—103°) oder unter anderen Bedingungen als beständiges, schön krystallisierendes Produkt (Schmp. 165—166°) das keinen Krystalläther aufnimmt. Tschitschibabin ²⁾ hat nun

¹⁾ Schmidlin und Massini, B. 42, 2397 [1909].

²⁾ J. pr. [2] 84, 760 [1911].

kürzlich beobachtet, daß sich das unbeständige, ätherhaltige Carbinol an der Luft allmählich oxydiert und unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in α -Naphthyl-di- α -naphthofluorylalkohol



Tschitschibabin begeht aber einen großen Irrtum mit der Behauptung, daß dieses Oxydationsprodukt und das beständige Carbinol identisch seien.

Unsere veröffentlichten Analysen zeigen beim Wasserstoff eine Abweichung von einem halben Prozent von den für den α -Naphthyl-di- α -naphthofluorylalkohol berechneten Werten, eine Differenz, die eine Identifizierung beider Substanzen ausschließen sollte.

Trinaphthylcarbinol (Schmidlin und Massini):

$\text{C}_{21} \text{H}_{22} \text{O}$.	Ber. C 90.73,	H 5.37,
$\text{C}_{21} \text{H}_{20} \text{O}$.	Ber. » 91.17,	» 4.90.
	Gef. » 90.59, 90.69, 90.63,	» 5.47, 5.40, 5.53.

α -Naphthyl-di- α -naphthofluorylalkohol (Tschitschibabin):

Gef. C 90.84, 90.90, H 4.95, 4.96.

Ein vier Jahre altes, beständiges Carbinol wurde mit dem α -Naphthyl-di- α -naphthofluorylalkohol verglichen. Ersteres schmilzt bei 165—166°, letzteres bei 163—164°, die Mischprobe bei 130—140°. Ersteres löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelboranger Farbe, beim Erhitzen wird die Farbe braun; letzteres löst sich mit tief braunroter Farbe, die beim Erhitzen erst grün, dann blau und schließlich in der Siedehitze etwas violett erscheint. Das vier Jahre alte beständige Carbinol ergab, wieder neuerdings analysiert, dieselben übereinstimmenden Werte.

0.1807 g Subst.: 0.6009 g CO_2 , 0.0866 g H_2O .

$\text{C}_{21} \text{H}_{22} \text{O}$.	Ber. C 90.73, H 5.37.
	Gef. » 90.69, » 5.32.

Das beständige Trinaphthylcarbinol, das wir wiederholt in größeren Mengen zum Teil allein, zum Teil vermischt mit dem ätherhaltigen Produkt erhielten, ist also nicht autoxydabel, und alle früheren Angaben sind vollkommen richtig.

Die Bedingungen zur Darstellung des beständigen Carbinols ließen sich nicht genau bestimmen, es gelingt nicht immer, den Körper beim Zersetzen in siedendem Äther zu erhalten. Dagegen läßt sich durch Erhitzen des äther- oder benzolhaltigen Produkts das beständige Carbinol erhalten von der gleichen Zusammensetzung und den gleichen Farbreaktionen.

Die Autoxydation des unbeständigen, ätherhaltigen Produktes vollzieht sich nur langsam, so daß es sich ganz gut ohne jede beson-

dere Vorsichtsmaßregel aufarbeiten und reinigen läßt, besonders wenn zur weiteren Reinigung Petroläther verwendet wird. Der Äther scheint bei dieser Oxydation als Überträger eine besondere Rolle zu spielen. Während ein in Äther suspendiertes Carbinol im Englerschen Apparat im reinen Sauerstoff sehr rasch schon nach drei Tagen vollständig in α -Naphthyl-di- α -naphthofluorylalkohol umgewandelt ist, zeigt ein durch Umkrystallisieren aus Benzol und Fällern aus Benzollösung mit Petroläther vom Krystalläther befreites Produkt, in Benzol gelöst, im Englerschen Apparat nach acht Tagen kaum eine Sauerstoff-Abnahme. Die Substanz zeigte in Schwefelsäure noch die Farbe des Trinaphthylcarbinols.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß es aus nicht bekannten Gründen unmöglich ist, ein Triarylcaminol zu erhalten, das nur aus Naphthalin und Biphenyl sich aufbaut. Das Di-biphenylketon, wie auch der Biphenyl-carbonsäureester reagieren weder mit Naphthylmagnesiumbromid, noch mit Naphthylmagnesiumjodid; das Dinaphthylketon andererseits bleibt beim Behandeln mit Biphenylmagnesiumbromid unverändert. Es soll auch noch das neue Biphenyl-naphthylketon daraufhin geprüft werden.

419. Wl. Ipatiew: Über Zusammenwirken der Katalysatoren.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Michailowschen Artillerie-Akademie St. Petersburg.]
(Eingegangen am 30. September 1912.)

In meiner Arbeit¹⁾ »Über den Einfluß der Nebensubstanzen auf die Aktivität des Katalysators« zeigte ich, daß auf die Katalysator-tätigkeit die Anwesenheit von Nebensubstanzen einen Einfluß ausüben kann, wobei unter letzteren solche Stoffe zu verstehen sind, welche augenscheinlich in keine freiwillige Reaktion, weder mit dem Katalysator, noch mit den Ausgangsstoffen der zu untersuchenden Reaktion treten. So verlieren Kupferoxyd oder reduziertes Kupfer, welche als gute Katalysatoren zur Hydrierung der Doppelbindung im Apparate für hohen Druck mit Eisenrohr erscheinen, beträchtlich an ihren katalytischen Eigenschaften, wenn man statt eines Eisenrohres ein Rohr aus Phosphorbronze nimmt. Zur Erklärung dieser Erscheinung muß man die Vermutung aufstellen, daß der Katalysator seine Akti-

¹⁾ B. 43, 3387 [1910].