

gelbe Nadelchen. Der Schmp. ca. 165° ist unscharf, da schon gegen 150° die Zersetzung unter Braunfärbung beginnt.

0.1470 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 746 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N (205.12). Ber. N 6.80. Gef. N 6.63.

## 2. W. Schlenk und Egon Meyer: Zur Kenntnis der *p*-Chino-dimethane.

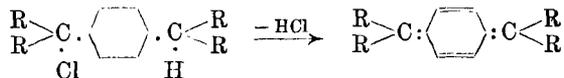
[Aus dem II. Wiener Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. April 1918.)

Seitdem Thiele und Balhorn das interessante Tetraphenyl-*p*-chinodimethan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, entdeckt haben, sind durch Arbeiten von Staudinger<sup>1)</sup> und von Tschitschibabin<sup>2)</sup> neue Darstellungsmethoden für *p*-Chino-dimethane gefunden worden. Gleichwohl sind unsere Kenntnisse auf dem Gebiet dieser merkwürdigen Kohlenwasserstoffe auf Tetraaryl-derivate des noch unbekanntem *p*-Chino-dimethans (*p*-Benzochinon-dimethids), H<sub>2</sub>C : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> : CH<sub>2</sub>, beschränkt geblieben.

Unsere Bemühungen, hier bestehende Lücken auszufüllen, waren insofern von Erfolg, als es uns glückte, einfachere Verbindungen aus dieser Körperklasse, nämlich *as*-Diaryl-*p*-chinodimethane von der Konstitution (R)<sub>2</sub>C :  : CH<sub>2</sub> darzustellen.

Der Weg, der uns nach manchen vergeblichen Bemühungen dieses Ziel erreichen ließ, ist im Prinzip derjenige, welchen Tschitschibabin zur Darstellung von Tetraaryl chinodimethanen aufgefunden hat. Tschitschibabin hat gefunden, daß ω, ω'-Tetraaryl-ω-chlor-*p*-xylole sich durch Chlorwasserstoff-entziehende Mittel (Chinolin) gemäß dem Schema:



relativ leicht in die entsprechenden chinoiden Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen. Das Prinzip dieser Methode, angewandt auf ω-Diaryl-ω-chlor-*p*-xylole (Diaryl-*p*-tolyl-chlor-methane) führte uns zu *as*-Diaryl-*p*-chinodimethanen:



<sup>1)</sup> B. 41, 1355 [1908]; A. 380, 244 [1911].

<sup>2)</sup> B. 41, 2775 [1908].

Allerdings zeigte sich, daß die Arbeitsweise Tschitschibabins nicht ohne weiteres auf unseren Fall übertragen werden kann, da die *as*-Diaryl-chinodimethane in ihren Eigenschaften von den Tetraaryl-chinodimethanen nicht unbeträchtlich abweichen. Während letztere nämlich gut beständige Verbindungen sind, besitzen erstere eine große Neigung zur Polymerisierung, wodurch ihre Gewinnung sehr erschwert ist, in manchen Fällen sogar unmöglich wird. So hat sich z. B. gerade die einfachste Verbindung unserer Gruppe, das *as*-Diphenyl-*p*-chinodimethan, als so unbeständig erwiesen, daß wir auf seine vorübergehende Bildung nur indirekt schließen konnten.

Als am besten geeignet zur Chlorwasserstoff Abspaltung zeigte sich in unserem Fall das Pyridin. Nähere Angaben über unsere Erfahrungen damit werden im experimentellen Teil gemacht.

Wir haben die Darstellung von einer Reihe verschiedener *as*-Diaryl-chinodimethane versucht. Es erwiesen sich das Diphenyl chinodimethan, das Phenyl-biphenyl-*yl*-chinodimethan und das Phenyl-*p*-tolyl-chinodimethan als wegen ihrer Unbeständigkeit nicht isolierbar. Das Di- $\alpha$ -naphthyl-chinodimethan konnten wir nach einer besonderen Methode in Form von Lösungen erhalten; das Phenyl-*o*-tolyl-chinodimethan und das Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-chinodimethan ließen sich dagegen in reiner Form isolieren.

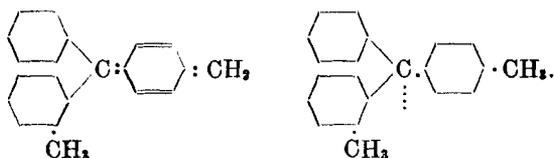
In Bezug auf die Eigenschaften der Diaryl-chinodimethane ist zunächst die überraschende Tatsache hervorzuheben, daß diese Kohlenwasserstoffe viel tiefere Farbe besitzen als die bisher bekannten Tetraarylverbindungen. Denn während letztere gelb bis braunrot sind (selbst das von Schlenk und M. Brauns <sup>1)</sup> dargestellte Di- $\alpha$ -naphthyl-dibiphenyl-*yl*-chinodimethan ist nur orangerot), zeigen unsere neuen Verbindungen in fester Form dunkelblaue oder violettblaue, in Lösung violettblaue oder tief violette Farbe und zwar von großer Intensität. Es tritt hier also eine Abweichung von der allgemeinen Regel zu Tage, nach welcher die Vermehrung aromatischer Substituenten in gefärbten Verbindungen die Farbe vertieft.

Auch die Natur der Absorptionsspektren der Lösungen unserer Kohlenwasserstoffe ist eine andere als die der Tetraarylverbindungen. Die letzteren zeigen im sichtbaren Teil des Spektrums kontinuierliche Absorption, während unsere Verbindungen schöne Bandenspektren besitzen, in dieser Beziehung also den Triarylmethylen ähneln. In der folgenden Skizze sind die Spektren von Tetraphenyl-

---

<sup>1)</sup> B. 46, 4061 [1914].

*p*-chinodimethan und einigen Diaryl-chinodimethanen wiedergegeben. Zum Vergleich führen wir auch die Spektren zweier zugehöriger Triarylmethyle an, deren Beziehung zu den entsprechenden Chinodimethanen eine Nebeneinanderstellung der Strukturformeln erkennen läßt:



Phenyl-*o*-tolyl-chinodimethan. Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolyl-methyl.

Bei gefärbten Kohlenwasserstoffen ist in der Regel die Farbtiefe eine Funktion der Valenzverhältnisse, insofern, als mit Zunahme des ungesättigten Zustandes in den einzelnen Verbindungsreihen auch die Farbtiefe zunimmt. Der Farbzustand unserer Verbindungen läßt demnach erwarten, daß dieselben ungesättigter sind als die Tetraaryl-chinodimethane. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird durch unsere Erfahrungen bestätigt. Denn die Diaryl-chinodimethane sind viel luftempfindlicher als die Tetraaryl-chinodimethane und erinnern z. T. in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff an die Triarylmethyle. Wie diese werden auch sie bei der Sauerstoff-Aufnahme entfärbt. Definierte Oxydationsprodukte, wie sie bei den Triarylmethylen in der Regel leicht zugänglich sind, konnten in unserem Fall leider nie isoliert werden, da stets nur glasige, harzähnliche Massen entstanden, was wohl auf Polymerisationen und Kondensationen zurückzuführen ist.

Auch durch Halogene (Brom, Chlor), ätherische Ferrichloridlösung und durch Chlorwasserstoff werden die Diaryl-chinodimethane entfärbt. Doch findet auch hier nicht einfache Addition statt. Denn die entstehenden Reaktionsprodukte sind hochmolekular und amorph, und es genügt zur Entfärbung z. B. ein kleiner Bruchteil von der Menge Brom, die der Berechnung gemäß addiert werden müßte.

Die Diaryl-chinodimethane neigen auch in ihren reinen Lösungen stark zur Polymerisation. Besonders in direktem Licht vollzieht sich die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe sehr rasch, so daß es bei ihrer Darstellung unbedingt nötig ist, das helle Licht möglichst auszuschließen. Man wird nicht fehl gehen, wenn man den Grund für die starke Fähigkeit zur Polymerisierung in dem stark ungesättigten Charakter der Verbindungen sucht.

Über die Ursache der auffallenden Erscheinung, daß die Diaryl-chinodimethane ungesättigter sind als die entsprechenden Tetraaryl-

verbindungen, läßt sich wohl nichts bestimmtes behaupten. Wir vermuten, daß die ungleichmäßige Belastung der beiden Methylengruppen der Diaryl-chinodimethane die Erklärung dafür gibt. Dadurch, daß das eine Methylen-Kohlenstoffatom 2 Arylgruppen bindet, ist der ihm verbleibende Affinitätsbetrag viel geringer als derjenige, welcher dem anderen Methylen-Kohlenstoff nach Bindung von zwei Wasserstoffatomen verbleibt, und es scheint uns recht wohl denkbar, daß dementsprechend der Affinitätsausgleich durch den chinoiden Kern hindurch nicht so vollständig ist, wie bei den symmetrischer konstituierten Tetraaryl-chinodimethanen.

In ihrer großen Neigung zur Polymerisierung erinnern unsere Verbindungen an die *p*-Methylen-chinone, die wegen ihrer Unbeständigkeit meist nicht isolierbar sind. Da die *o*-Methylen-chinone im Vergleich mit den *para*-Verbindungen viel größere Beständigkeit besitzen, haben wir auch Versuche angestellt, ein *as*-Diaryl-*o*-chinodimethan darzustellen. Es zeigte sich aber, daß die von uns beabsichtigte Chlorwasserstoff-Abspaltung beim Phenyl-biphenyl-*o*-tolyl-chlor-methan, die uns zum *as*-Phenyl-biphenyl-*o*-chinodimethan führen sollte,



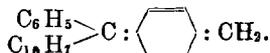
sich nicht ausführen läßt, da die Mittel, mit welchen die Chlorwasserstoff-Abspaltung in der *para*-Reihe gelingt, ohne Einwirkung auf unsere *ortho*-Verbindung waren.

#### Versuche.

Bei der Darstellung von Diaryl-chinodimethanen muß, wie aus dem Vorausgehenden ersichtlich ist, Zutritt von Luft und hellem Licht zu den Präparaten unbedingt vermieden werden. Als Apparatur diente uns deshalb im Wesentlichen die von Schlenk und Thal<sup>1)</sup> beschriebene Anordnung. Da die zur Verwendung kommenden Flüssigkeiten (Benzol, Pyridin, Alkohol) nicht unbeträchtliche Mengen Sauerstoff zu lösen vermögen, wurden sie nach vorausgehender sorgfältigster Trocknung vor ihrer Verwendung unter Durchleiten von Stickstoff bzw. Kohlendioxyd  $\frac{1}{2}$  Stde. lang erhitzt.

Für genügenden Lichtabschluß während der Ausführung der verschiedenen Operationen sorgten wir durch Verhängen der Reaktionsgefäße mit Tüchern.

<sup>1)</sup> B. 46, 2843 [1913].

*as*-Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-chinodimethan,

Man bringt in ein Glasgefäß mit 2 Ansätzen<sup>1)</sup>, welches 200 ccm Fassungsvermögen besitzt, 2 oder 3 g Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-chlor-methan, verdrängt die Luft durch vollständig sauerstoff-freies, trockenes Kohlendioxyd-gas, fügt 4—5 bzw. 6—7 ccm reines, trockenes Pyridin hinzu und schmilzt die beiden Ansätze des Gefäßes zu. Läßt man das Reaktions-gemisch nun im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit grünlichgelb, dann braun bis braunrot, darauf bläustichig und schließlich blauviolett. Durch Erwärmen läßt sich die Reaktion sehr beschleunigen. Man erhitzt deshalb gleich nach dem Einschmelzen die Röhre in einem kochenden Wasserbad unter Umschütteln 2—3 Minuten lang, wobei sich das Triarylchlor-methan löst und die erwähnte Farbenfolge sehr rasch auftritt. Die Flüssigkeit wird undurchsichtig blauviolett, und es beginnt die Abscheidung von Pyridin-chlorhydrat. Es ist bei dieser Manipulation sehr wichtig, nicht zu lange zu erwärmen; denn es genügen wenige Sekunden zu langen Erhitzen, um in der Färbung einen grünlichen Stich hervorzurufen, worauf dann fast regelmäßig Polymerisation und Entfärbung (Auf-treten einer wenig intensiven grünlichbraunen Farbe) eintritt.

Ist die richtige Farbnuance eingetreten, was bei einiger Übung unschwer erkannt wird, so läßt man erkalten. Es scheidet sich dann soviel Pyridin-chlorhydrat aus, daß die ganze Masse dickflüssig wird. Man stellt nun das Gefäß 1—2 Tage ins Dunkle.

Die Isolierung des Chinodimethans geschieht sodann in folgender Weise: Man öffnet das Reaktionsgefäß durch Abschneiden der Capillaren an den beiden Ansätzen, läßt dauernd Kohlendioxyd hindurchstreichen und gießt durch ein Trichterchen mit capillarer Spitze langsam Methylalkohol zur Pyridinlösung, wodurch der Kohlenwasserstoff gefällt wird. Da sich die Ausscheidung bei dieser Manipulation zusammenballt und dann nicht mehr genügend ausgewaschen werden kann, muß der Methylalkohol-Zusatz zunächst sehr behutsam geschehen. Nach jedem Zusatz wird kräftig durchgeschüttelt. All-üblich kann man größere Portionen Methylalkohol zufügen. Der Zusatz wird solange fortgesetzt, bis an der Berührungsstelle des reinen Methylalkohols mit der Lösung keine neue blaue Ausscheidung mehr gebildet wird. Nach dem Durchschütteln ist dann die über der Fällung stehende Flüssigkeit nur noch durchsichtig rot.

<sup>1)</sup> s. Abbildung B. 46, 2843 [1913].

Bei dieser Behandlungsweise geht das Pyridin-chlorhydrat in Lösung und es scheidet sich das Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-chinodimethan in tiefblauen dichten Flocken aus, die sich langsam absetzen. Nach einigem Stehen gießt man die methylalkoholische Flüssigkeit vom Niederschlag tunlichst ab, fügt portionsweise trockenen, im  $\text{CO}_2$ -Strom ausgekochten Äthylalkohol hinzu, schüttelt gut um und läßt wiederum absitzen, worauf man die Waschflüssigkeit abdekantiert. Dieses Auswaschen wird 5-mal wiederholt. Darauf verdrängt man den Alkohol durch 4—5-maliges Digerieren mit Petroläther (Sdp. 30—50°), in welchem das Chinodimethan ebenfalls nur sehr wenig löslich ist. Schließlich filtriert man unter Kohlendioxyd und trocknet die Substanz im  $\text{CO}_2$ -Strom.

Um bei Präparaten, welche zur Analyse benutzt wurden, auch die letzten Spuren anhaftenden Pyridins zu entfernen, wurde das gefällte Produkt nach dem Auswaschen mit Alkohol und Petroläther in Benzol wieder gelöst, mit Petroläther neuerdings gefällt, mehrmals mit Petroläther digeriert und dann erst abfiltriert und getrocknet. Das Trocknen geschah im Stickstoffstrom, da das lockere Pulver ziemlich viel Kohlendioxyd adsorbiert, was die Analysenwerte natürlich beeinflussen würde.

0.3214 g Sbst.: 1.1034 g  $\text{CO}_2$ , 0.1777 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ . Ber. C 94.12, H 5.88.

Gef. » 93.66, » 6.19.

Das in der beschriebenen Weise dargestellte Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-chinodimethan stellt ein tiefblaues Pulver dar. Es ist sehr leicht löslich in Benzol und in Chloroform; die Lösungen sind prächtig intensiv blauviolett gefärbt; in sehr verdünntem Zustand zeigen sie starke grünliche Fluorescenz. In Alkohol und Petroläther ist das Pulver wenig löslich, etwas mehr in Benzin; auch Äther löst die Substanz nach dem Trocknen nur sehr schwer, dagegen reichlicher, solange sie noch frisch gefällt ist. Die ätherische Lösung zeigt ein starkes Band bei  $\lambda = \text{ca. } 540\text{--}600 \mu\mu$  (s. die Abbildung).

Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, daß der Kohlenwasserstoff in benzolischer Lösung vollkommen monomolekular ist.

I. 0.1874 g Sbst. gaben in 16.51 g Benzol 0.188° Depression;

II. 0.7572 » » » » 16.04 » » 0.797° »

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$ . Mol.-Gew. Ber. 306. Gef. I. 315, II. 302.

(Die Bestimmung wurde unter Stickstoff ausgeführt.)

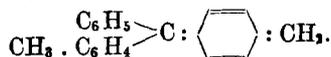
Durch Luftsauerstoff, Chlor, Brom, ätherische Ferrichloridlösung wird die Lösung sofort entfärbt.

Die Neigung zur Polymerisierung ist bei diesem Chinodimethan relativ gering, immerhin aber noch beträchtlich. Bei manchen Versuchen trat Polymerisation spontan ohne erkennbare Ursachen ein. So beobachteten wir mehrmals beim Auflösen der Substanz in Benzol

plötzliche Entfärbung und Ausscheidung einer gelben amorphen Substanz. Der gleichen mißlichen Erscheinung begegneten wir gelegentlich auch beim Fällen mit Alkohol. Regelmäßig trat Polymerisation ein bei zu langem Erwärmen der Lösung. Auch in trockenem Zustand unterliegt der Kohlenwasserstoff einer nicht zu verhütenden Veränderung; er färbt sich nach einigen Tagen, zuweilen auch schon nach Stunden, zuerst dunkelgrün und wird dann langsam immer heller. Dagegen läßt er sich nach dem Auswaschen unverändert monatelang unter Alkohol oder Benzin (im zugeschmolzenen Gefäß) aufbewahren.

Über die Natur des Polymerisationsprodukts konnten wir uns keinen Aufschluß verschaffen, da die gelbbraune Substanz stets eine harzige, glasige Masse darstellte, aus welcher sich nie etwas kristallisiertes gewinnen ließ.

*as*-Phenyl-*o*-tolyl-*p*-chinodimethan,



Die Darstellung dieser Verbindung geschah in ganz analoger Weise wie die des im Vorausgehenden beschriebenen Kohlenwasserstoffs. Die Chlorwasserstoff-Abspaltung mittels Pyridins geht bei dem hier als Ausgangsmaterial dienenden Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolyl-chlormethan noch leichter vor sich als beim Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-chlormethan. Kurz nach Zugabe des Pyridins beobachtet man bereits das Auftreten von Rotfärbung. Die nach Vollendung der Reaktion zu beobachtende Färbung ist ebenfalls tiefviolett, aber weniger blaustichig. Bei der Ausfällung des Kohlenwasserstoffs aus der Pyridinlösung muß der Alkoholzusatz mit besonderer Vorsicht geschehen, da die Neigung der gebildeten Flocken zum Verkleben sehr groß ist.

0.3660 g Sbst.: 1.2440 g CO<sub>2</sub>, 0.2249 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.33, H 6.67.

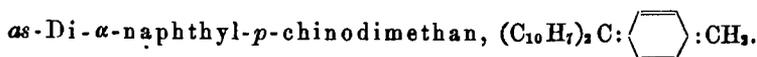
Gef. » 92.73, » 6.88.

0.3232 g Sbst. gaben in 15.67 g Benzol 0.424° Depression.

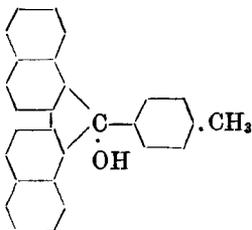
C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>. Mol.-Gew. Ber. 270. Gef. 248.

In trockenem Zustand bildete unsere Substanz ein mattviolett Pulver. Sie ist in den beim Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-chinodimethan genannten Solvenzien etwas leichter löslich als dieser Kohlenwasserstoff. Die Lösung in Benzol ist intensiv rotviolett und zeigt in sehr verdünntem Zustand prächtig grüne Fluorescenz. Bezüglich des Absorptionsspektrums s. die Abbildung.

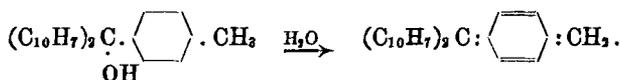
Gegen Luft ist die Verbindung beständiger als die vorausgehende; die Neigung zur Polymerisierung ist etwas geringer.



Zur Gewinnung dieser Verbindung erwies sich der Weg, welcher zu den bisher besprochenen Chino-dimethanen geführt hat, als nicht gangbar, da es nicht gelang, das notwendige Di- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-chlor-methan darzustellen. Zwar konnte das zugehörige Carbinol in einiger Reinheit erhalten werden; indessen zeigte sich, daß beim Versuch, dieses Carbinol in der üblichen Weise mit Chlorwasserstoff in das Chlorid überzuführen, nicht das Chlorid, sondern ein anderes Verwandlungsprodukt, dem wahrscheinlich die nebenstehende Formel zukommt, gebildet wird.

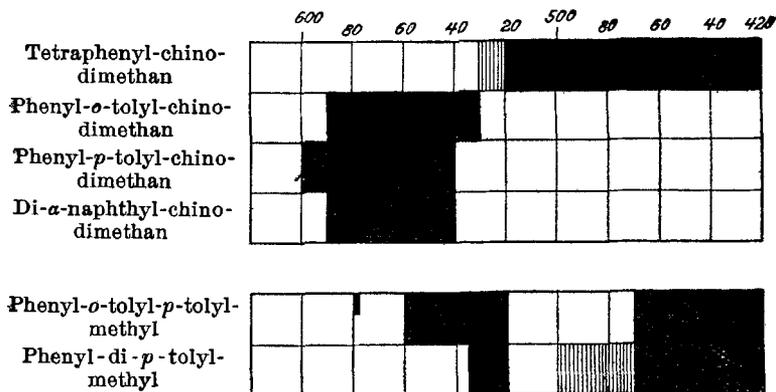


Ein besonderer Umstand machte es möglich, das Dinaphthyl-*p*-tolyl-carbinol direkt (ohne vorausgehende Verwandlung zum Chlormethan) in das gesuchte Chinodimethan überzuführen und so dieses wenigstens in Lösung zu erhalten. Die Belastung des Carbinol-Kohlenstoffatoms mit den beiden  $\alpha$ -Naphthylgruppen lockert nämlich die Bindung zwischen diesem Kohlenstoffatom und der Hydroxylgruppe so sehr, daß beim Schmelzen des Carbinols und ebenso beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (z. B. Cumol) unter Wasserabspaltung Chino-dimethan-Bildung eintritt:



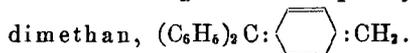
Wir erhitzen auf Grund dieser Beobachtung kleine Mengen des Carbinols unter Luftabschluß im Paraffinbad vorsichtig auf 150°. Dabei entstanden dunkelviolette Schmelzen, die den chinoiden Kohlenwasserstoff enthielten und beim Behandeln mit Benzol in Lösung gehen ließen. In reinem Zustand konnten wir das Di- $\alpha$ -naphthyl-*p*-chinodimethan allerdings nicht isolieren, da beim Schmelzen des Carbinols entweder der größte Teil davon unverändert blieb oder (bei längerem Erhitzen) gleich Zersetzungsprodukte des chinoiden Kohlenwasserstoffs entstanden.

Die von uns erhaltenen Lösungen waren intensiv rotviolett und zeigten ein Spektrum, welches denjenigen der im Vorausgehenden beschriebenen Chinodimethane sehr ähnlich war (siehe Abbildung).



Gegen Luft waren die Lösungen relativ beständig, von Chlor und Brom wurden sie sofort entfärbt.

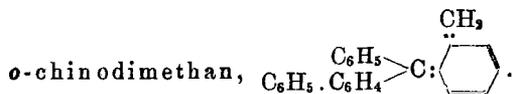
#### Versuch der Darstellung von *as*-Diphenyl-*p*-chinodimethan, $(C_6H_5)_2C:$



Unsere Bemühungen, das Diphenyl-chinodimethan darzustellen, waren alle vergeblich. Zwar ließ sich dem Diphenyl-*p*-tolyl-chlor-methan mit Pyridin wohl Chlorwasserstoff entziehen, wie eine reichliche Bildung von Pyridin-chlorhydrat erkennen ließ. Indessen färbte sich die Flüssigkeit in der Wärme stets nur wenig intensiv gelbbraun, und beim Erkalten verschwand auch diese Färbung — eine Farbnuance, welche übrigens in den anderen Fällen nur im Laufe von Polymerisationsprozessen zu beobachten war. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes führte immer zu glasig erstarrenden gelben Schmierern, aus welchen sich ein charakterisiertes Produkt nicht isolieren ließ.

Auch mancherlei Variationen der Versuchsanordnung änderten an diesem Ergebnis nichts. Offenbar ist das gesuchte Diphenyl-chinodimethan äußerst unbeständig.

#### Versuch der Darstellung von *as*-Phenyl-biphenyl-*o*-chinodimethan, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C:$



Phenyl-biphenyl-*o*-tolyl-chlor-methan wurde unter denselben Arbeitsbedingungen der Einwirkung von Pyridin unterworfen, wie das bei den im Vorausgehenden beschriebenen Fällen geschah. Dabei ging das Carbinolchlorid in Lösung, aber es trat keine Färbung und keine nennenswerte Abscheidung von Pyridin-chlorhydrat ein. Aus dem Reaktionsgemenge wurde darauf das Pyridin nach Zusatz von Äther mittels verdünnter, wäßriger Salz-

säure entfernt; der Äther hinterließ beim Eindampfen Phenyl-biphenyl-*o*-tolyl-carbinol, ein Zeichen, daß — worauf das Ausbleiben der Pyridin-chlorhydrat-Bildung bereits vorher schließen ließ — Chlorwasserstoff-Abspaltung nicht eingetreten war.

### Präparatives.

Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-carbinol,  
 $(C_6H_5)(C_{10}H_7)(CH_2.C_6H_4)C.OH$ ,  
 und Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-chlor-methan.

Zur Darstellung von Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-carbinol läßt man zur Grignardschen Magnesiumverbindung von  $\alpha$ -Brom-naphthalin (27 g Brom-naphthalin in 150 ccm Äther) auf dem Wasserbad eine ätherische Lösung von Phenyl-*p*-tolyl-*o*-keton (25 g) unter häufigem Umschütteln zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und es scheidet sich eine dunkle Masse ab. Man hält 4 Stdn. lang im Sieden, wobei die Ausscheidung größtenteils wieder verschwindet. Nach dem Erkalten wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Darauf wird der größte Teil des Äthers auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rest aber, um die sonst beim Erhitzen auftretende Dunkelfärbung zu vermeiden, im Vakuum entfernt. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das allmählich krystallisiert. Verfügt man über Impkrystalle, so läßt sich der Sirup nach dem Verreiben mit etwas Petroläther bereits in einigen Stunden zu einem gelblichen Krystallbrei verwandeln. Man läßt die Masse einige Zeit im Eisschrank stehen, nutschtsie ab und wäscht mit kaltem Petroläther, trocknet auf Ton und krystallisiert aus Ligroin (Sdp. 100—120°) um. Ausbeute ca. 80 % der Theorie.

0.1920 g Sbst.: 0.6244 g CO<sub>2</sub>, 0.1090 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 88.89, H 6.17.

Gef. » 88.72, » 6.35.

Weißes Krystallpulver vom Schmp. 109—110°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

Beim Erhitzen im Röhrchen tritt infolge der Bildung einer geringen Menge von Phenyl-naphthyl-chinodimethan durch Wasserabspaltung Violettfärbung auf.

In Eisessig gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt das Carbinol eine im durchfallenden Licht dunkelweinrote, im auffallenden grüne Färbung.

Durch Umsetzung des Carbinols (in ätherischer Lösung) mit Chlorwasserstoff entsteht das Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-chlor-

methan. Man sättigt eine ätherische Lösung des Carbinols unter Kühlung mittels kaltem Wasser mit Chlorwasserstoffgas, wobei sich ein Teil des Chlorids bereits krystallinisch ausscheidet. Dann fügt man zur Beseitigung des bei der Triaryl-chlormethan-Bildung entstandenen Wassers etwa 20 ccm Acetylchlorid hinzu, destilliert den Äther und das überschüssige Acetylchlorid ab und krystallisiert aus hochsiedendem Ligroin um. Schmp. 142—144°.

Bei der Titration (nach dem Zersetzen des Chlormethans in Acetonlösung mittels Natriumalkoholats) verbrauchten 0.3154 g Sbst. 8.99 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung.

$C_{24}H_{19}Cl$ . Ber. Cl 10.12. Gef. Cl 10.37.

Die Verbindung liefert beim Behandeln ihrer ätherischen oder benzolischen Lösung mit »molekularem« Silber (unter Luftausschluß) eine braunstichig rote Lösung von Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-*p*-tolyl-methyl.

Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolyl-chlor-methan,  
 $(C_6H_5)(o-CH_3 \cdot C_6H_4)(p-CH_3 \cdot C_6H_4)C \cdot Cl$ .

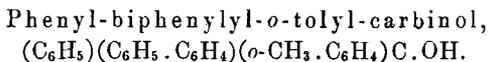
27 g *o*-Brom-toluol wurden mit 4 g Magnesiumspänen in 200 ccm absolutem Äther 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, dann wurde die Lösung von etwas ungelöst gebliebenem Magnesium in einen vorher mit Stickstoff gefüllten Kolben abgegossen. Nach Zusatz von weiteren 100 ccm trockenem Äthers ließen wir die ätherische Lösung von 30 g Phenyl-*p*-tolyl-*keton* tropfenweise zulaufen und hielten das Reaktionsgemisch über Nacht im Sieden. Darauf wurde mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Flüssigkeit eingedampft und  $\frac{1}{2}$  Stde. lang der Wasserdampf-Destillation unterworfen; der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Da sich das Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolyl-carbinol aus der Flüssigkeit nicht krystallisiert erhalten ließ, wurde die Substanz direkt auf das Chlormethan verarbeitet. Zu diesem Zweck wurde die Lösung unter Wasserkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, nach Zusatz von 20 ccm Acetylchlorid der Äther abdestilliert und zur Entfernung des überschüssigen Acetylchlorids der Rückstand nach jeweiligem Zusatz von 50 ccm trockenem Äther noch dreimal abgedampft. Dann wurde mit wenig Benzin (Sdp. 100—120°) versetzt und die Substanz (unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit) zur Krystallisation in den Eisschrank gestellt. Nach 1—2 Tagen war reichliche Krystallbildung eingetreten. Die harte Krystallmasse wurde nun zerstoßen, scharf abgesaugt, mit kaltem Benzin gewaschen und aus Benzin umkrystallisiert. Schmp. 86.5°. Ausbeute 25 g.

0.3243 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 10.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung.

$C_{21}H_{19}Cl$ . Ber. Cl 11.58. Gef. Cl 11.37.

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Eisessig und Äther. Mit konzentrierter Schwefelsäure tritt intensive orangegelbe Farbe auf.

Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit molekularem Silber (unter Luftabschluß) bildet sich eine schön rote Lösung von Phenyl-*o*-tolyl-*p*-tolyl-methyl. (Bezüglich des Spektrums siehe die Abbildung.)



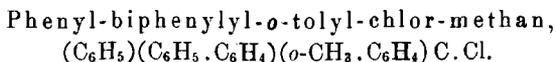
Aus 8 g *o*-Brom-toluol und 1.5 g Magnesiumspänen wurde in 100 ccm trockenem Äther die Organometallverbindung erzeugt. Nach dem Abgießen vom unverbrauchten Magnesium wurde noch mit 50 ccm Äther versetzt und sodann allmählich eine benzolische Lösung von 10 g Phenyl-biphenyl keton hinzugefügt. Nach 3-stündigem Kochen wurde mit Eis und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Lösung abgehoben und auf dem Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand wurde einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, dann wieder mit Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Produkt erstarrte bald zu einer festen, weißen Krystallmasse, die zerkleinert, abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde. Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—120°). Schmp. 137,–138°.

0.1743 g Sbst.: 0.5683 g CO<sub>2</sub>, 0.1017 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O. Ber. C 89.14, H 6.29.

Gef. » 88.95, » 6.53.

Ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Äther, wenig löslich in Alkohol und Benzin. Die Eisessig-Schwefelsäure-Lösung ist kirschrot.



Bereits beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Carbinols tritt Abscheidung des Chlormethans ein. Man sättigt mit Chlorwasserstoff, versetzt mit Acetylchlorid, dampft ein und wiederholt das Abdampfen nach jeweiligem Zusatz von etwas Äther dreimal. Dann wird filtriert und mit eiskaltem Äther kurz gewaschen. Das so erhaltene Chlorid ist fast rein weiß, färbt sich aber beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator rosa. Es läßt sich fast ohne Verlust aus Benzin (Sdp. 120—140°) umkrystallisieren, ist aber auch dann noch schwach rosa gefärbt. Schmp. 161° (scharf).

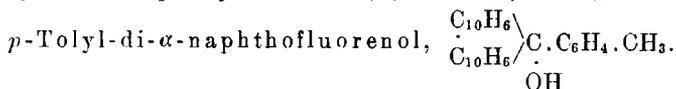
0.2663 g Sbst. verbrauchten bei der Titration 7 ccm  $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung.

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>Cl. Ber. Cl 9.63. Gef. Cl 9.32.

Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

Die ätherische Lösung liefert beim Schütteln mit molekularem Silber (unter Luftabschluß) eine rote Lösung von Phenyl-biphenyl-*o*-tolyl-methyl.

*p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{C} \cdot \text{OH}$  und



Das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl carbinol konnten wir nicht in reinem Zustand erhalten, da es unbeständig ist und sich leicht in einen von diesem Carbinol im Verhalten sehr abweichenden Alkohol, höchstwahrscheinlich in *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenol verwandelt.

45 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin wurden mit 400 ccm trockenem Äther und 10 g Magnesiumspänen zur Bildung der metallorganischen Verbindung 5 Stdn. lang gekocht; dann gossen wir von dem ungelöst gebliebenen Magnesium ab, versetzten mit weiteren 100 ccm Äther und fügten eine Lösung von 13 g *p*-Tolylsäure-methylester (dargestellt nach Kellas<sup>1)</sup>) hinzu, wobei keine sichtbare Reaktion eintrat. Die Flüssigkeit wurde darauf 3 Tage lang am Rückflußkühler gekocht, sodann mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abheben und Trocknen der ätherischen Schicht wurde der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Bereits hierbei trat die tiefe Violettfärbung auf, welche für die im theoretischen Teil besprochene leichte Abspaltung von Wasser bei diesem Carbinol (Bildung von Chinodimethan) kennzeichnend ist. Der Rest des Äthers wurde deshalb im Vakuum entfernt.

Der dickflüssige Rückstand gab bei mehrtägigem Stehen eine gute Krystallabscheidung. Die Masse wurde dann mit eiskaltem Äther verrieben, abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Aus der Mutterlauge wurde noch eine weitere Menge der Substanz isoliert. Gesamtausbeute 15 g.

Die so erhaltene pulvrige Substanz, zweifellos nicht ganz reines *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol, war schwach gelblich und schmolz unscharf bei 140—146°. Konzentrierte Schwefelsäure wurde von ihr violett gefärbt. Beim Erhitzen der trocknen Substanz bildete sich eine violette Schmelze, wovon schon im Vorausgehenden gesprochen wurde.

Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 100—120°) stieg der Schmelzpunkt allmählich, ohne konstant zu werden. Wurde weiterhin aus Propylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert, so fiel in

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 24, 244 [1897].

feinen Nadeln ein Körper aus, der nun den konstanten Schmp. 162.5—163° zeigte. Mit der Veränderung des Schmelzpunktes waren aber auch Veränderungen im sonstigen Verhalten eingetreten. Denn jetzt löste sich die Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure mit rein brauner Farbe. Die Analyse zeigte, daß nunmehr nicht das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol, sondern ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Produkt vorlag,

I. 0.2080 g Sbst.: 0.6855 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2066 g Sbst.: 0.6826 g CO<sub>2</sub>, 0.1021 g H<sub>2</sub>O.

C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> O.	Ber. C 90.32,	H 5.38.
C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> O.	» » 89.84,	» 5.88.
Gef. »	89.91, 90.14,	» 5.37, 5.53.

Es ist auf Grund der Analysen und des Verhaltens des Körpers gegen konzentrierte Schwefelsäure nicht daran zu zweifeln, daß das ursprüngliche *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol durch Autoxydation übergegangen war in das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenol, ein Vorgang, der, wie Untersuchungen von Tschitschibabin<sup>1)</sup> gezeigt haben, in analoger Weise sich beim Tri- $\alpha$ -naphthyl-carbinol vollzieht.

Der Versuch, das *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthyl-carbinol in das entsprechende Chlormethan überzuführen, führte zu folgendem Ergebnis: Carbinol vom Schmp. 146—149° wurde in Äther unter Zusatz von etwas Benzol gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Zunächst trat intensive Violettfärbung ein, dann entstand eine Auscheidung von schönen, seideglänzenden Nadeln, die sich — nach einmaligem Umkrystallisieren — als *p*-Tolyl-di- $\alpha$ -naphthofluorenol erwies.

### 3. O. Hinsberg: *peri*-Naphthylendiamin und selenige Säure.

(Eingegangen am 7. August 1918.)

Die Einwirkung von seleniger Säure auf 1.8-Naphthylendiamin ist bereits von Sachs erwähnt<sup>2)</sup>; in der vorliegenden Abhandlung ist die Reaktion einer etwas eingehenderen Prüfung unterzogen worden. Den ersten Aufschluß über ihren Verlauf erhält man durch den folgenden Titrationsversuch: Eine Lösung von seleniger Säure mit  $\frac{11}{10}$  g im Liter wurde mit einer ebensolchen Lösung von *peri*-Naphthylendiamin (schwach rötlich gefärbte Prismen aus verd. Alkohol) in verd. Essigsäure, mit Eisenchlorid als Indicator, titriert. Die zur Titration bestimmte abgemessene Selenigsäure-Lösung wird mit verd.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 84, 774 [1911].

<sup>2)</sup> A. 365, 150 [1909].