

Über die Einwirkung organischer Magnesiumverbindungen auf 2, 3-Oxynaphtoesäuremethylester

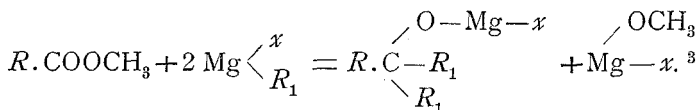
von

Paul Lammer.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dezember 1913.)

Die von Schmitt und Burkhardt¹ dargestellte 2, 3-Oxynaphtoesäure wurde in der üblichen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut trockene Methylalkohollösung in ihren Ester übergeführt. Die gelbe Farbe dieser Säure ist, wie aus Arbeiten aus den Laboratorien des Prof. Goldschmiedt in Prag und Wien hervorgeht, auf Keto-Enoltautomerie zurückzuführen. Es war nicht zu erwarten, daß die Ketoform sich an den Reaktionen beteiligen werde, da erwiesen ist, daß Magnesiumhalogenalkyle auf tautomere Verbindungen nur in der Enolform einwirken. Dagegen reagieren, wie bereits Grignard² selbst zeigte, organische Magnesiumverbindungen mit Estergruppen unter Bildung von tertiären Alkoholen. Der zu erwartende Vorgang formuliert sich daher folgendermaßen:

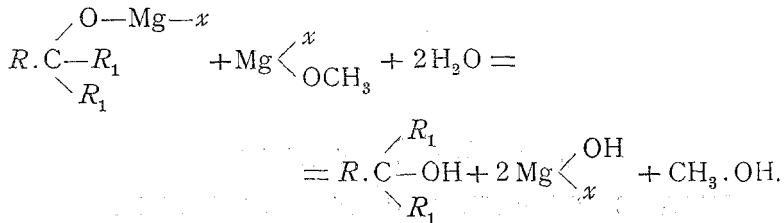


¹ Berl. Ber., 20, 2702 (1887).

² Compt. rend., 138, 152 (1904); Bull. Soc. chim., 31, 751 (1904).

³ $x = \text{Halogen}$.

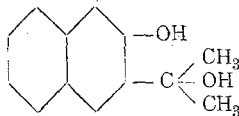
Mit Wasser findet Zersetzung nach folgender Gleichung statt:



Diese Reaktion ging vollkommen glatt vor sich. Sie wurde mit Methyljodid, Benzylchlorid, Phenyl- und α -Naphthylbromid ausgeführt. In allen Fällen wurden gut krystallisierende, farblose Körper erhalten; die Reaktionsprodukte des Phenyl- und α -Naphthylbromids zeigen, wie zu erwarten war, in ihrem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Methylchlorid und Salzsäure große Ähnlichkeit mit Triphenyl- und Trinaphthylcarbinol. Versuche, die erhaltenen Substanzen nach Friedl¹ mit Benzaldehyd im Salzsäurestrom zu kondensieren, um zu prüfen, ob in den Carbinolen noch eine reaktionsfähige Methylengruppe vorhanden sei, führten insofern nicht zum Ziele, als nur zähe Öle erhalten wurden, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Dagegen ist die Darstellung der Nitroso- und Quecksilberacetatverbindungen geglückt.

Experimenteller Teil.

2-Hydroxynaphthyl-3-Dimethylcarbinol.



Zirka 18 g Jodmethyl wurden in absolutem Äther gelöst und mit 2.5 g Magnesium in Reaktion gebracht; zu der ätherischen Magnesiummethyljodidlösung wurden 5 g Ester, in

¹ Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910).

150 cm^3 Benzol gelöst, portionenweise zugegeben, und zwar einmal bei Zimmertemperatur, wonach noch 3 Stunden gekocht wurde, das zweitemal unter Eiskühlung. Beidemal trat lebhaftes Aufbrausen und Gasentwicklung (CH_4) ein. Dann wurde unter Eiskühlung mit Eiswasser versetzt, das abgeschiedene basische Magnesiumjodid durch verdünnte Essigsäure in Lösung gebracht, die Benzolschicht abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet; nach dem Abdestillieren des Benzols blieb ein rotes Öl zurück, das bald erstarrte. Beide Präparate wurden durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt und zeigten dann den konstanten Schmelzpunkt 140 bis 141°. Bei Anwendung des ersten Verfahrens ist die Ausbeute günstiger; sie beträgt 60 bis 70% der Theorie.

- I. 0·1706 g Substanz gaben 0·4809 g CO_2 und 0·1064 g H_2O .
 II. 0·1873 g Substanz gaben 0·5293 g CO_2 und 0·1174 g H_2O .
 III. 0·0693 g Substanz gaben 17 cm^3 CH_4 ($b = 739$ mm, $t = 23^\circ$) nach Zerewitinoff.

In 100 Teilen:

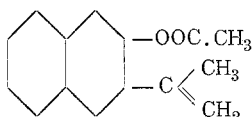
	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{13}H_{14}O_2$
C	76·88	77·07	—	77·18
H	6·98	7·01	—	6·98
OH.....	—	—	16·45	16·83

2-Hydroxy-3-Dimethylcarbinol ist farblos und krystallisiert in mikroskopischen Prismen; in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin ist es leicht löslich, in Wasser unlöslich. Mit Ferrichlorid gibt der Körper in alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne Färbung. Mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rot und lösen sich langsam mit grüner Farbe auf; Zusatz einer Spur Salpetersäure bewirkt Farbumschlag in tiefdunkles Rotbraun. Perchlorsäure¹ und Zinntetrachlorid² geben keine Reaktion.

¹ Es wurde Perchlorsäure vom spezifischen Gewicht 1·670 verwendet.

² Wasserfreies Zinntetrachlorid wurde in Chloroform (1:1) gelöst und diese Lösung für die Reaktionen benutzt.

2-Acetoxy-naphthyl-3- β -Propylen.



3 g Carbinol wurden mit der gleichen Menge Natriumacetat und zirka 30 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Eine farblose, in Blättchen krystallisierende Substanz blieb zurück, die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Schmelzpunkt 68 bis 69°.

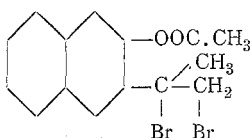
- I. 0·1920 g Substanz gaben 0·5580 g CO₂ und 0·1072 g H₂O.
 II. 0·1931 g Substanz gaben 0·5648 g CO₂ und 0·1087 g H₂O.
 III. 0·1826 g Substanz gaben 0·5324 g CO₂ und 0·1041 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O ₂
	I	II	III	
C	79·26	79·77	79·52	79·61
H	6·25	6·30	6·38	6·24

In Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Pyridin ist die Substanz leicht löslich, unlöslich in Wasser. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde am tertiären Kohlenstoffatom ein Molekül Wasser abgespalten. Bei dem Versuch, die Acetylgruppe in alkalischer Lösung zu verseifen, konnte ein Produkt in faßbarer Form nicht isoliert werden.

2-Acetoxy-naphthyl-3- α, β -Dibromisopropyl.



In frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff wurden 0·5 g 2-Acetoxy-naphthyl-3- β -Propylen aufgelöst und bei Zimmertemperatur mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt. Ein zweiter Versuch wurde

mit 1.00 g unter Eiskühlung vorgenommen. Die Lösung entfärbte sich beim Umschütteln sofort; bei dem ersten Versuch war eine geringe Bromwasserstoffentwicklung sichtbar. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffes blieben schön ausgebildete Prismen zurück, die mit einem braunen Öl durchtränkt waren. Durch Waschen mit kaltem Alkohol ging das Öl in Lösung, während die Krystalle zurückblieben. Sie wurden aus Benzol umkrystallisiert und schmolzen bei 104 bis 105°:

I. 0.1402 g Substanz gaben 0.2408 g CO₂ und 0.0431 g H₂O.

II. 0.1467 g Substanz gaben 0.1412 g AgBr.

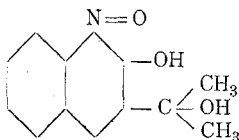
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₅ H ₁₄ O ₂ Br ₂
	I	II	
C	46.84	—	46.64
H	3.44	—	3.66
Br	—	40.96	41.40

Das Bromid ist farblos, löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Äther, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Durch Einwirkung von Licht zersetzt sich die Substanz. Aus 0.5 g Ausgangsmaterial wurden 0.4 g des Additionsproduktes erhalten, unter Eiskühlung aus 1.00 g 1.20 g.

2 g 2-Acetylnaphtyl-3- α , β -Dibromisopropyl wurden mit Methylalkohol 4 Stunden gekocht, um zu ermitteln, ob das zum Naphtolkern in α -Stellung befindliche Bromatom durch die Methoxylgruppe ersetzt wird. Das Alkoholdestillat reagierte in der Tat schwach sauer und gab mit Silbernitratlösung einen Silberchloridniederschlag; ein Methoxyderivat konnte jedoch in einer zur Analyse geeigneten Form nicht erhalten werden.

1-Nitroso-2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol.



Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von F. Reverdin und Ch. de la Harpe¹ folgendermaßen dargestellt:

¹ Berl. Ber., 26. 1280 (1893).

1 g 2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol wurde in Natronlauge gelöst und mit Eiswasser auf zirka 1 l verdünnt; nach Zugabe einer wässrigen Natriumnitritlösung im Überschuß fügt man so viel verdünnte Schwefelsäure zu, bis die Flüssigkeit stark sauer reagiert; der entstandene Niederschlag wird nach 24 Stunden abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 178 bis 179°.

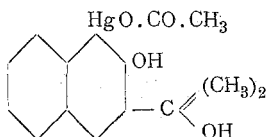
0·1500 g Substanz gaben 0·3708 g CO₂ und 0·0770 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₃ N
C	67·42	67·50
H	5·74	5·67

Die Nitrosoverbindung ist zitronengelb, mit einem Stich ins Grüne gefärbt; in Alkohol und Äther ist sie wenig löslich, leichter in Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser. Sie krystallisiert in mikroskopischen Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Krystalle mit dunkelbrauner Farbe auf, die durch Zusatz einer Spur Salpetersäure rot wird. Ferrichlorid, zur alkoholischen Lösung zugefügt, erzeugt tiefrotbraune Färbung, Perchlorsäure gibt eine intensiv bräunlichrote Reaktion, die am besten beim Betupfen der Krystalle hervortritt.

2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol-1-Quecksilberacetat.



Unter Benutzung der Vorschrift, mittels welcher E. Bamberger Naphtolquecksilberacetat darstellte, wurde folgendermaßen verfahren: 1·00 g Quecksilberoxyd wurde in 25 cm³ heißem Eisessig gelöst, nach dem Erkalten filtriert und mit einer eisessigsäuren Lösung von 0·5 g Carbinol vermischt; nach längerem Stehen schied sich am Boden des Gefäßes ein

Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt, krystallisierte er in langen Nadeln, die bei 177 bis 178° schmolzen.

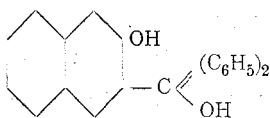
0·3188 g Substanz gaben 0·1604 g Hg S.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4Hg$
Hg	43·36	43·47

In den gebräuchlichen Reagenzien, wie Wasser, Benzol, Äther, ist der Körper unlöslich; einigermaßen lösend wirken Chloroform, Alkohol und Aceton, besonders in der Hitze. Kurzes Kochen mit Salzsäure genügt bereits, um Quecksilber abzuspalten. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung der Substanz intensiv grün; alle anderen Reaktionen sind denen des Carbinols analog.

2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylcarbinol.



Zu einer aus 20 g Brombenzol und 2·5 g Magnesium hergestellten und erkalteten Magnesiumphenylbromidlösung wurden 5 g Ester, in Benzol gelöst, zugegeben und hernach 3 Stunden gekocht. Nach Zersetzung mittels Eiswasser wurde das abgeschiedene basische Magnesiumbromid durch verdünnte Essigsäure in Lösung gebracht, schließlich Brombenzol, Benzol und Äther mit Wasserdampf abgeblasen. Als Rückstand blieb eine körnige gelbe Masse, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder Benzol bei 175 bis 176° schmolz. Etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sie sich. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80% der Theorie.

- I. 0·1817 g Substanz gaben 0·5615 g CO_2 und 0·0920 g H_2O .
- II. 0·1781 g Substanz gaben 0·5539 g CO_2 und 0·0899 g H_2O .
- III. 0·0635 g Substanz gaben 10·6 cm^3 CH_4 ($b = 750$ mm, $t = 25^\circ$) nach Zerewitinoff).

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_{23}H_{18}O_2$
C	84·30	84·82	—	84·63
H	5·67	5·65	—	5·56
OH.....	—	—	11·20	10·43

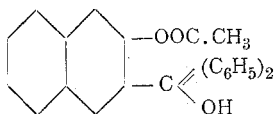
Das Molekulargewicht der Substanz wurde im Beckmann-
apparate nach der Siedemethode ermittelt.

Lösungsmittel: Benzol, $K = 2600$.

	Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gefundenes Molekular- gewicht	Berechnetes Molekulargewicht für $C_{23}H_{18}O_2$
I.	15·98	0·1556	0·085°	298	326
II.	15·98	0·2904	0·149°	317	

2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylcarbinol krystallisiert in mikroskopischen sechseitigen Rhomben, ist farblos, löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton, Pyridin, weniger in Benzol, unlöslich in Wasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Carbinol eine rotbraune Farbreaktion von kolossaler Empfindlichkeit; durch Zusatz einer Spur Salpetersäure geht die Farbe in Rot über. Auch eine zehnprozentige Lösung von Schwefelsäure in Eisessig reagiert noch. Perchlorsäure färbt die Kryställchen in der Kälte schwach gelblich, bei mäßigem Erwärmen werden Lösung und Krystalle dunkelbraun. Zinntetrachlorid bewirkt dieselbe Erscheinung.

2-Acetoxy-naphtyl-3-Diphenylcarbinol.



2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylcarbinol wurde mit Natrium-
acetat und Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise acetyliert.
Die so erhaltene Substanz krystallisierte in Nadeln, die bei 168
bis 169° schmolzen; in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther ist
sie leicht löslich.

0·1835 g Substanz gaben 0·5476 g CO₂ und 0·0898 g H₂O.

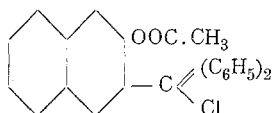
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₅ H ₂₀ O ₃
C	81·38	81·49
H	5·47	5·48

Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle erst bei ziemlich starkem Erwärmen grün; Zusatz einer Spur Salpetersäure erzeugt eine Rotfärbung mit einem Stich ins Violette. Perchlorsäure reagiert in der Wärme mit schmutziggrüner Farbe.

2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylcarbinol zeigt, wie oben bereits erwähnt, mit Triphenylcarbinol große Analogie. Hemilian,¹ der Entdecker des Triphenylcarbinols, erhielt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid einen unbeständigen Körper, der durch Wasser sofort zersetzt wurde. Herzig und Wengraf² haben durch neuerliche Versuche diese Beobachtung bestätigt. Hemilian¹ fand ferner, daß Acetylchlorid auf das Carbinol einwirkt; diese Reaktion wurde von Gomberg und Davis³ näher untersucht, welche nachwiesen, daß durch Kochen des Carbinols mit Acetylchlorid die Carbinolgruppe durch Chlor ersetzt werde; im vorliegenden Falle wurde auf analoge Weise das

2-Acetoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-3-Diphenylchloromethan



erhalten. 2 g Carbinol wurden mit Acetylchlorid 3 Stunden gekocht; beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung große weiße Prismen ab, die aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 110 bis 111°. In Aceton, Chloroform und Äther ist der Körper leicht löslich.

¹ Berl. Ber., 7, 1207 (1874).

² Monatshefte für Chemie, 22, 612 (1901).

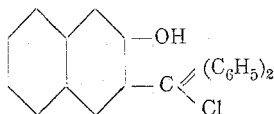
³ Berl. Ber., 36, 3925 (1904).

- I. 0·1634 g Substanz gaben 0·4648 g CO₂ und 0·0702 g H₂O.
 II. 0·2004 g Substanz gaben 0·0753 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₅ H ₁₉ O ₂ Cl
	I	II	
C	77·58	—	77·60
H	4·81	—	4·96
Cl	—	9·30	9·17

2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylchlormethan.



Bayer und Villiger,¹ ebenso Gomberg² haben bereits beobachtet, daß durch Einwirkung von Salzsäure bei Triphenylcarbinol Hydroxyl gegen Chlor ausgetauscht wird. Diese Reaktion wurde hier auf folgende Art durchgeführt: 5 g Carbinol wurden in trockenem Benzol gelöst und bei 0° Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach längerem Stehen im Eiskasten schieden sich große farblose Prismen ab, die bei 121° schmolzen.

- I. 0·1458 g Substanz gaben 0·4274 g CO₂ und 0·0658 g H₂O.
 II. 0·2088 g Substanz gaben 0·0862 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ OCl
	I	II	
C	79·95	—	80·09
H	5·05	—	4·97
Cl	—	10·21	10·29

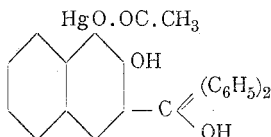
Das Chlorid ist in Äther, Aceton, Chloroform gut löslich, wenig in Benzol; die Farbreaktionen sind mit denen des Carbinols identisch. Durch Erhitzen mit Wasser wird leicht Halogen abgespalten. Mit molekularem Silber geschüttelt, färbt

¹ Berl. Ber., 35, 1189 (1902).

² Berl. Ber., 35, 2401 (1902).

sich eine Benzollösung des Chlorids durch Bildung von 2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylmethyl gelb; nach kurzem Stehen an der Luft wird durch Aufnahme von Sauerstoff und Übergang in das Peroxyd die Farbe der Lösung dunkelrot.

2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylcarbinol-1-Quecksilberacetat.



Analog der Darstellung von 2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol-1-Quecksilberacetat wurden 0·9 g Quecksilberoxyd in Eisessig gelöst und mit 0·5 g Carbinol in eisessigsaurer Lösung vermischt. Nach kurzem Stehen schied sich ein Niederschlag aus, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 197 bis 198°.

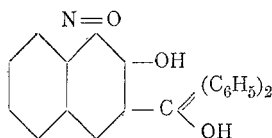
0·3696 g Substanz gaben 0·1460 g HgS.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₅ H ₂₀ O ₄ Hg
Hg	34·04	34·23

Der Körper ist farblos; in Alkohol, Aceton, Chloroform ist er etwas löslich, in allen anderen Solventien unlöslich. Ferrichlorid erzeugt eine intensiv grüne Reaktion.

1-Nitroso-2-Hydroxynaphtyl-3-Diphenylcarbinol



wurde nach dem bereits oben erwähnten Verfahren von F. Reverdin und Ch. de la Harpe¹ dargestellt. Der Körper ist orange gefärbt und schmilzt, aus Benzol umkrystallisiert, bei 191 bis 192°.

¹ Berl. Ber., 26, 1280 (1893).

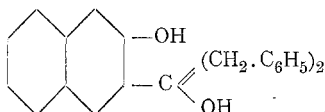
0·1531 g Substanz gaben 0·4362 g CO₂ und 0·0682 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₃ H ₁₇ O ₃ N
C	77·71	77·71
H	4·98	4·83

Die Substanz krystallisiert in Blättchen, die in Aceton, Chloroform, Äther leicht, in Alkohol wenig und in Wasser unlöslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle sehr intensiv dunkelrot, Zusatz von Spuren Salpetersäure bewirkt Farbumschlag in Braun. Perchlorsäure läßt bei mäßigem Erwärmen einen dunkelbraunen Ton erscheinen, während Ferrichlorid die alkoholische Lösung tief rotbraun färbt.

2-Hydroxynaphtyl-3-Dibenzylcarbinol.



18 g frisch destilliertes Benzylchlorid wurden in Äther gelöst und mit 2·5 g Magnesium bei Gegenwart einer Spur Jod in Reaktion gebracht. Der Verlauf der Reaktion war dem der vorher beschriebenen vollkommen gleich. Der Rückstand, welcher nach der Wasserdampfdestillation verblieb, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 161 bis 162°. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

I. 0·2036 g Substanz gaben 0·6334 g CO₂ und 0·1160 g H₂O.

II. 0·0936 g Substanz gaben 12·6 cm³ CH₄ (*b* = 747 mm, *t* = 24°) nach Zerewitinoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₂₅ H ₂₂ O ₂
	I	II	
C	84·85	—	84·70
H	6·37	—	6·36
OH	—	9·10	9·60

Das Molekulargewicht der Substanz wurde im Beckmann-
apparate nach der Siedemethode ermittelt.

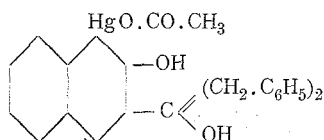
Lösungsmittel: Benzol, $K = 2600$.

	Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gefundenes Molekular- gewicht	Berechnetes Molekulargewicht für $C_{25}H_{22}O_2$
I. . . .	15·97	0·1558	0·065°	390	354
II. . . .	15·97	0·3108	0·135°	375	

2-Hydroxynaphtyl-3-Dibenzylcarbinol löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform, Aceton, Alkohol und Pyridin. Es krystallisiert in langen mikroskopischen Platten, die häufig nur an einem Ende durch geneigte Flächen abgeschlossen sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Carbinol bei gewöhnlicher Temperatur mit schwach gelblicher Farbe auf, die beim Erwärmen kaum an Intensität zunimmt. Salpetersäure bewirkt Farbumschlag in braun. Zinntetrachlorid und Perchlorsäure färben nicht.

Versuche, welche darauf abzielten, durch Wasserabspaltung aus CH_2 und OH ein ungesättigtes Produkt zu erhalten, blieben erfolglos.

2-Hydroxynaphtyl-3-Dibenzylcarbinol-1-Quecksilberacetat.



Die Art der Darstellung dieses Präparates wurde bereits bei Analogon desselben beschrieben. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurde der Körper in dicken farblosen Prismen erhalten, die bei 183° schmolzen.

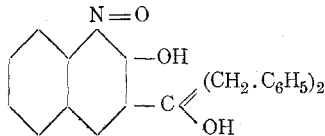
0·3508 g Substanz gaben 0·1312 g HgS.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{24}O_4Hg$
Hg	32·23	32·67

Bezüglich ihrer Löslichkeit verhält sich die Substanz ähnlich wie 2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol-1-Quecksilberacetat. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung grün.

1-Nitroso-2-Hydroxynaphtyl-3-Dibenzylcarbinol.



Diese Verbindung wurde nach dem bei 1-Nitroso-2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol beschriebenen Verfahren gewonnen und durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Schmelzpunkt 155 bis 156°.

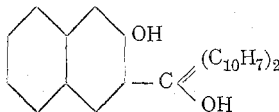
0·1539 g Substanz gaben 0·4412 g CO₂ und 0·0776 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₅ H ₂₁ O ₃ N
C	78·19	78·30
H	5·63	5·52

Die Substanz krystallisiert in mikroskopischen Nadeln und ist von rötlichgelber Farbe. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung tief rotbraun.

2-Hydroxynaphtyl-3- α -Dinaphtylcarbinol.



55 g über Chlorcalcium getrocknetes α -Naphtylbromid wurden in 250 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 2·5 g Magnesium nach Zugabe von 0·5 g Jod in Reaktion gebracht; zu der erkalteten ätherischen Magnesium- α -Naphtylbromidlösung wurden 10 g Ester, in Benzol gelöst, zugegeben, wobei lebhafte Reaktion und Erwärmung stattfand. Nach zweistündigem Kochen wurde sogleich mit Wasser zersetzt, das abgeschiedene basische Magnesiumbromid durch verdünnte Essigsäure in

Lösung gebracht, Benzol, Äther und Naphtalin mit Wasserdampf abgetrieben. Im Kolben blieb eine gelbe Masse zurück, die nach dem Absaugen durch Auskochen mit Petroläther von den letzten Naphtalinspuren befreit wurde. Aus Benzol umkrystallisiert, schmolz das Carbinol bei 187 bis 188°. Die Ausbeute schwankt zwischen 30 bis 70%₀ der Theorie.

I. 0·1826 g Substanz gaben 0·5834 g CO₂ und 0·0866 g H₂O.

II. 0·0782 g Substanz gaben 9·8 cm³ CH₄ (*b* = 750 mm, *t* = 23°) nach Zerewitinoff).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₃₁ H ₂₂ O ₂
C	87·14	—	87·28
H	5·31	—	5·20
OH.....	—	8·50	7·98

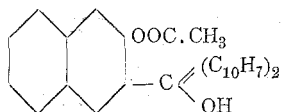
Das Molekulargewicht der Substanz wurde ebullioskopisch im Beckmannapparat ermittelt.

Lösungsmittel: Chloroform, *K* = 3600.

Lösungsmittel	Substanz	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht für C ₃₁ H ₂₂ O ₂
I. . . .	19·87	0·1200	0·048°	453
II. . . .	19·87	0·2240	0·104°	425

2-Hydroxynaphtyl-3- $\alpha\alpha$ -Dinaphtylcarbinol krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol, Benzol wenig, in Chloroform und Aceton leicht löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Krystalle mit tief indigoblauer Farbe auf; durch Zusatz von Salpetersäure entsteht ein violetter Ton, der bald verblaßt und in braun übergeht. Zinntetrachlorid färbt ebenfalls tief indigoblau, Perchlorsäure erst beim Erwärmen schmutzig violett.

2-Acetoxy-naphtyl-3- $\alpha\alpha$ -Dinaphtylcarbinol.



0·5 g Carbinol wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der üblichen Weise acetyliert. Das so erhaltene

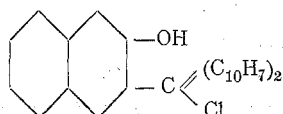
Acetylprodukt krystallisierte in Prismen, die bei 220° schmolzen. In Alkohol ist es wenig löslich, leichter in Chloroform und Aceton.

0·1141 g Substanz gaben 0·3533 g CO_2 und 0·0532 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_3$
C	84·45	84·60
H	5·22	5·17

2-Hydroxynaphtyl-3- $\alpha\alpha$ -Dinaphtylchlormethan.



Schmidlin und Massini¹ machten bei Derivaten der Tri-naphtylcarbinolreihe die Beobachtung, daß sich durch feuchtes Phosphoroxychlorid ein Ersatz des Hydroxyls durch Chlor bewerkstelligen lasse. Im vorliegenden Falle wurde ähnlich verfahren. 1 g Carbinol wurde mit 60 cm^3 Acetylchlorid und der berechneten Menge Phosphoroxychlorid 4 Stunden am Wasserbade gekocht, wobei unter Salzsäureentwicklung lebhaftere Reaktion vor sich ging. Während die Lösung langsam erkaltete, setzten sich am Boden des Kolbens zahlreiche Prismen ab; sie wurden abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 270 bis 272° .

- I. 0·1847 g Substanz gaben 0·5655 g CO_2 und 0·0799 g H_2O .
 II. 0·1638 g Substanz gaben 0·5042 g CO_2 und 0·0714 g H_2O .
 III. 0·2076 g Substanz gaben 0·0657 g AgCl .

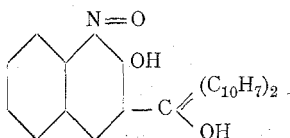
In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{OCl}$
	I	II	III	
C	83·50	83·95	—	83·70
H	4·84	4·88	—	4·76
Cl	—	—	7·83	7·98

¹ Berl. Ber., 42, 2392 (1909).

Das Chlorid ist farblos; in Aceton, Chloroform ist es löslich, wenig in Alkohol und Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure färbt den Körper, schneller beim Erwärmen, kirschrot; Salpetersäure bewirkt Farbumschlag in tiefdunkelbraun. Perchlorsäure und Zinntetrachlorid geben dieselben Reaktionen wie beim Carbinol. Durch Kochen des Chlorids mit Wasser wird leicht Carbinol regeneriert. Mit molekularem Silber geschüttelt, färbt sich eine Benzollösung der Substanz durch Bildung von 2-Hydroxynaphtyl-3-Dinaphtylmethyl gelb; beim Stehen an der Luft wird die Farbe der Flüssigkeit infolge Übergang in das Peroxyd rotbraun.

1-Nitroso-2-Hydroxynaphtyl-3- α -Dinaphtylcarbinol



wurde nach dem Verfahren von F. Reverdin und Ch. de la Harpe,¹ das bereits oben näher beschrieben ist, gewonnen. Aus Benzol krystallisiert der Körper in Nadeln, die bei 185° braun werden und langsam verkohlen.

0·1074 g Substanz gaben 0·3208 g CO₂ und 0·0462 g H₂O.

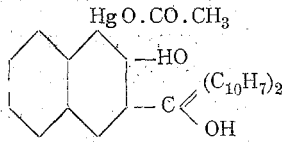
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₁ H ₂₁ O ₃ N
C	81·50	81·76
H	4·81	4·65

In Aceton, Chloroform ist die Substanz leicht, in Alkohol wenig, in Wasser unlöslich. Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv dunkelrot. Die anderen Farbreaktionen sind denen des Carbinols analog.

¹ Berl. Ber., 26, 1280 (1893).

2-Hydroxynaphtyl-3- $\alpha\alpha$ -Dinaphtylcarbinol-1-Quecksilberacetat.



0·8 g Quecksilberoxyd wurden in 25 cm^3 Eisessig gelöst und mit 0·5 g Carbinol in eisessigsaurer Lösung vermischt. Der weitere Verlauf der Reaktion war dem der vorbeschriebenen analog. Bei 185° färbt sich der Körper braun und verkohlt bei weiterem Erhitzen.

0·1830 g Substanz gaben 0·0614 g HgS.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{24}O_4Hg$
Hg	28·91	29·21

In ihren Eigenschaften stimmt die Substanz mit 2-Hydroxynaphtyl-3-Dimethylcarbinol-1-Quecksilberacetat überein. Sie ist farblos und krystallisiert in mikroskopischen Nadeln. Ferrichlorid, der alkoholischen Lösung des Körpers zugefügt, erzeugt einen intensiv grünen Ton. Die übrigen Reaktionen wurden bereits bei 2-Hydroxynaphtyl-3- $\alpha\alpha$ -Dinaphtylcarbinol beschrieben.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem höchverehrten Lehrer, Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Art und Weise, in der er mich bei Ausführung vorliegender Arbeit unterstützte, meinen wärmsten Dank auszusprechen.