ung festgehalten wird); eine Gruppe wird ganz und die andere zum Teil abgespalten, wobei letztere immer vom Sauerstoff abfällt, welcher mit dem Phosphor eine doppelte Bindung eingeht. Darin besteht der Bildungsmechanismus der isomeren Verbindungen.

Es ist sehr möglich, daß die Eigentümlichkeiten der Reaktionen der Thiokohlensäureester von denselben Ursachen abhängen und auf dieselbe Weise erklärt werden können. (Die Untersuchung wird in dieser Richtung fortgesetzt.)¹⁾

Nowoalexandria (Gouv. Lublin), Chemisches Laboratorium des landwirtschaftl. Instituts.

Untersuchungen auf dem Gebiete der Trinaphthylmethanverbindungen;

von

A. E. Tschitschibabin.

Vor kurzem wurde von mir die Reduktion des Carbinols beschrieben, dem Schmidlin und Massini, Forscher, welche es zuerst dargestellt hatten²⁾, die Struktur des α, α, α -Trinaphthylcarbinols zuschrieben. Da die Analysenresultate des Kohlenwasserstoffs, welcher sich bei der Reduktion des Carbinols bildete, ziemlich gut mit der Zusammensetzung des Trinaphthylmethans stimmten, so wurde von mir der Kohlenwasserstoff als das α, α, α -Trinaphthylmethan beschrieben.³⁾ Doch richteten die sonderbaren Erscheinungen, welche bei der Darstellung des Carbinols beobachtet wurden, meine Aufmerksamkeit auf die Frage über seine Zusammensetzung und Strukturformel. Jetzt kam ich zur Überzeugung, daß das Carbinol und der Kohlenwasserstoff andere Struktur und Zusammensetzung haben, als diejenige, welche die genannten Forscher dem Carbinol zuschrieben und namentlich, daß die beiden Substanzen zwei Wasserstoffatome weniger, als das Trinaphthylcarbinol und das Trinaphthylmethan, enthalten.

¹⁾ Auszug aus der russischen Abhandlung in den „Memoires de l'Institut agronomique et forestier à Nowo Alexandria“. 1911, S. 1—148.

²⁾ Ber. 42, 2392 (1909).

³⁾ Ber. 44, 1105 (1911); Journ. russ.-chem. Ges. 43, 574 (1910).

Ohne Zweifel stellen sie den α -Naphthyl-di- α , α -naphthoxyfluorylalkohol (I) und das α -Naphthyl-di- α , α -naphthoxyfluoren (II) vor.

Die erwähnten sonderbaren Erscheinungen bei der Darstellung des Carbinols wurden zum Teil schon von Schmidlin und Massini beobachtet, doch von ihnen völlig unrichtig gedeutet. Schmidlin und Massini erhielten das Carbinol durch die Einwirkung des α -Naphthyl-magnesiumbromids auf das α -Naphthoylchlorid. Die Beschreibung der von ihnen beobachteten bemerkenswerten Erscheinungen mag wörtlich angeführt werden.

„Man beobachtet nun die höchst merkwürdige Erscheinung, daß je nachdem man die Zersetzung mit Wasser bei der Siedetemperatur des Äthers oder unter Eiskühlung vornimmt, zwei verschiedene Substanzen entstehen, und zwar erhält man in der Hitze reines Trinaphthylcarbinol, während in der Kälte der Ätherkomplex nicht losgelöst wird, sondern mit dem Carbinol verbunden bleibt. Werden die anderthalb Moleküle Krystalläther, die ziemlich fest haften und im Vakuum erst nach 2 Monaten völlig entfernt sind, durch Erwärmen ausgetrieben, so ist das zurückbleibende Carbinol nicht mehr befähigt Krystalläther aufzunehmen.“¹⁾

Durch Umkrystallisieren der Ätherverbindung aus Benzol haben Schmidlin und Massini eine Verbindung des Carbinols mit Benzol erhalten, welche nach den Verfassern eben so schwer das Benzol verliert und nach dessen Verlust das Carbinol gibt, welches sich nicht mehr mit Äther oder Benzol verbindet. Dementsprechend wird hier nach Schmidlin und Massini eine besondere Isomerieart beobachtet, welche weder vom Standpunkt der Strukturtheorie noch von stereochemischen Theorien vorausgesehen werden kann. Die Erklärung dieser

¹⁾ A. a. O. S. 2393.

Isomerie, welche die Verfasser geben, ist so eigenartig, daß ich sie in ihren eigenen Worten anführe.

„Es scheint aus den vorliegenden Beobachtungen hervorzugehen, daß dem α, α, α -Trinaphthylcarbinol zwei Modifikationen zugrunde liegen, deren eine, sagen wir, durch eine Nebenvalenz befähigt ist Krystalllösungsmittel zu binden, während die andere Modifikation durch das Erhitzen diese Fähigkeit eingebüßt hat. Diejenige Form also, welche der Krystallätherverbindung zugrunde liegt, erscheint daher als die weniger stabile, und sie kann offenbar als ein Zwischenprodukt, als ein noch nicht ganz fertiges Trinaphthylcarbinol aufgefaßt werden.

„Noch leichter verständlich werden diese Ergebnisse, bei der Überlegung, ... daß das bei unserer Reaktion verwendete α -Naphthylmagnesiumbromid in Form einer komplexen Ätherverbindung vorhanden ist $C_{10}H_7MgBr \dots [(C_2H_5)_2O]_x$. Wir haben nun allen Grund anzunehmen, daß sich dieser Ätherkomplex bei der Reaktion mit α -Naphthoesäurechlorid auf die entstehende komplexe Magnesiumverbindung des Trinaphthylcarbinols überträgt $(C_{10}H_7)_3COMgBr \dots [(C_2H_5)_2O]_x$.

„Es ist leicht verständlich, daß es durch möglichst gelinde Einwirkung von Wasser und verdünnter Salzsäure, also bei Eiskälte, gelingt, das Magnesium aus dem Komplex herauszuschälen, ohne die Nebenvalenzbindung des Äthers zu verletzen; man erhält so die Krystallätherverbindung des Trinaphthylcarbinols $[(C_{10}H_7)_3COH]_2 \dots [(C_2H_5)_2O]_3$, das Nebenvalenzen betätigt. Diese labile Zwischenform wird jedoch beim Erhitzen zerstört, und man erhält das stabile Trinaphthylcarbinol, welchem keine Affinitätsbeträge mehr für die Bildung von Additionsverbindungen verbleiben“.¹⁾

Nach den Beobachtungsergebnissen von Schmidlin und Massini „Das Trinaphthylcarbinol und ebenso die Krystalläther- und die Krystallbenzolverbindung unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit nicht voneinander“.²⁾ Durch Erwärmen der Äther- und Benzolverbindung auf 160° erhielten Schmidlin und Massini das stabile Carbinol, welches aber einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, als das reine beständige Carbinol, hatte. Doch behaupten die Verfasser, daß, „ab-

¹⁾ A. a. O. S. 2394.

²⁾ A. a. O. S. 2395.

gesehen vom Schmelzpunkt, das durch Zerlegung der Äther- und Benzolverbindung gewonnene Produkt in allen übrigen Eigenschaften identisch mit dem reinen Carbinol ist.¹⁾

Das Trinaphthylcarbinol von Schmidlin und Massini (aus dem unten gesagten ist es klar, daß für die Reaktionen nur die „beständige Form“ gebraucht wurde) enthält nach den Verfassern ein sehr schwer bewegliches Hydroxyl. So reagiert das Carbinol mit dem Chlorwasserstoff und dem Acetylchlorid überhaupt nicht; bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid bleibt das Hydroxyl intakt und das Carbinol bindet nur zwei Chlortome. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure oder Salzsäure, wie auch mit Natrium in wasserhaltigem Äther oder Benzol bleibt das Carbinol unverändert; bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei Wasserbadtemperatur bleibt das Hydroxyl unverändert, aber das Carbinol bindet zwei Wasserstoffatome.

Nur bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Phosphoroxchlorid, welches etwas Feuchtigkeit angezogen hat, gelang es den Verfassern, das Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen, dabei hat aber nach den Verfassern die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen statt. Dem dabei entstehenden Chlorid schreiben Schmidlin und Massini die Struktur des α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylchlorids

zu. Diese Substanz ist sehr bemerkenswert in der Hinsicht, daß sie eine intensiv zitronengelbe Farbe besitzt. Die Verfasser behaupten mit Bestimmtheit, daß sie davon fern sind, diese Färbung durch irgend eine chinoide Struktur zu erklären, oder überhaupt sie mit den Färbungen der organischen Farbstoffe zu vergleichen; sie sind aber geneigt, die Färbung, gemäß

¹⁾ A. a. O. S. 2400.

der Theorie von Hartley¹⁾, durch Anhäufung der Naphthalinkerne zu erklären. Das gelbe Chlorid kann aus dem Carbinol nach Schmidlin und Massini nur unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen erhalten werden, aber auch dann führen nur 10⁰/₀ der Versuche zum gewünschten Erfolg.

Von mir wurden die Ergebnisse der Versuche von Schmidlin und Mossini einer Nachprüfung unterworfen, doch wurde das Trinaphthylcarbinol selbst nicht gemäß den Vorschriften von Schmidlin und Massini, sondern durch die Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid auf das α,α -Dinaphthylketon erhalten, da die Reaktion der Ketone mit metallorganischen Verbindungen einfacher ist, meistens viel glatter, als mit Haloidanhydriden verläuft und kleinere Mengen von Nebenprodukten erwarten läßt. Das α,α -Dinaphthylketon wurde von mir durch Oxydation des α,α -Dinaphthylcarbinols²⁾ mit Chromschwefelsäure dargestellt.

Schon die ersten Darstellungsversuche des labilen Trinaphthylcarbinols führten mich auf eine überraschende Tatsache, welche der Aufmerksamkeit von Schmidlin und Massini völlig entgangen ist: die Substanz in feuchtem Zustande oder in Lösungen absorbiert den Luftsauerstoff, wobei das beständige Carbinol von Schmidlin und Massini sich nur als ein Oxydationsprodukt und dabei nicht als ausschließliches Oxydationsprodukt bildet.

Das durch Luftsauerstoff oxydable Carbinol bleibt in einer Kohlendioxydatmosphäre auch in feuchtem Zustande ganz beständig. Die trockene Benzolverbindung oxydiert sich nur äußerst langsam. Die Substanz gibt mit Magnesiummethyljodid keine Hydroxylreaktion nach Tschugaeff-Zerewitinoff. Dieser äußerst bemerkenswerte Umstand im Zusammenhange mit der Oxydierbarkeit mit Luftsauerstoff führte mich dazu, in der Substanz eine dem Triphenylmethyl ähnliche Substanz, also das Trinaphthylmethyl, oder Hexanaphthyläthan vorauszusetzen. Doch eine zahlreiche Reihe von Analysen der Benzol-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 39, 153 (1881).

²⁾ Schmidlin u. Massini, Ber. 42, 2377. Tschitschibabin, Ber. 44, 443 (1911). Journ. russ. chem. Ges. 43, 149 (1911).

verbindung nach dem Trocknen bei 160°, oder nur im Exsiccator, überzeugte mich, daß ich das echte Trinaphthylcarbinol in den Händen habe. Diesen Schluß bestätigten auch seine Reaktionen: durch Einwirkung von Bromwasserstoff bildet sich äußerst leicht ein Bromid, mit Jodwasserstoff ein Jodid. Bei stärkerer Einwirkung von Jodwasserstoff scheint ein Kohlenwasserstoff (Trinaphthylmethan) zu resultieren, welcher, wie das Carbinol selbst, eine ziemlich unbeständige Substanz ist. Entgegen der Behauptung von Schmidlin und Massini, haben die Reaktionen dieses Carbinols mit denen des „beständigen Trinaphthylcarbinols“ von Schmidlin und Massini nichts Gemeinsames. Auch das Erwärmen auf 160° in einer Wasserstoffatmosphäre gibt kein beständiges Carbinol, da beim Umkrystallisieren des geschmolzenen Carbinols aus Benzol die ursprüngliche Verbindung erhalten wird. Die Schlußfolgerung, daß das Carbinol das echte Trinaphthylcarbinol ist, wird auch durch die vortrefflichen Ausbeuten bestätigt, mit welchen die Ätherverbindung erhalten wird, wenn die Zersetzung des Reaktionsproduktes des α -Naphthylmagnesiumbromids mit dem α, α -Dinaphthylketon mit Wasser und Säure in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt wird. Dabei konnte ich nicht bemerkbare Mengen von dem beständigen Carbinol nachweisen, gleichgültig, ob die Zersetzung bei Eiskühlung, oder bei energischem Sieden des Äthers ausgeführt wurde. Der Satz von Schmidlin und Massini, daß in letzterem Falle das beständige Carbinol sich bildet, ist falsch. Das letztere wird nur als ein Oxydationsprodukt des unbeständigen Carbinols erhalten.

Die Oxydation des unbeständigen Carbinols mit dem Luft-sauerstoff führt zur Bildung des Hydroperoxyds, welches durch Jodabscheidung aus dem Kaliumjodid und durch andere Reaktionen nachgewiesen werden konnte. Wie es scheint, geht die Reaktion nach der Gleichung¹⁾: $C_{31}H_{22}O + O_2 = C_{31}H_{20}O + H_2O_2$. Doch das gebildete Wasserstoffhyperoxyd wird zum Teil zu einer weiter gehenden Oxydation des Trinaphthylcarbinols verbraucht, als deren Produkt bis jetzt nicht näher untersuchte

¹⁾ Es kann sein, daß als erstes Produkt sich eine peroxydartige organische Substanz bildet.

Harze entstehen. Die Oxydation des unbeständigen Carbinols mit Chamäleon in neutraler Lösung in der Kälte gibt das beständige Carbinol mit guter Ausbeute.

Was die Zusammensetzung des beständigen Carbinols betrifft, so bedingt zwar der Unterschied von zwei Wasserstoffatomen pro Molekül nur einen kleineren Unterschied als 0,5%, doch spricht ein stets zu beobachtender kleiner Überschuß an Kohlenstoff im Vergleiche mit dem Trinaphthylcarbinol ebenfalls zugunsten der Voraussetzung, daß das beständige Carbinol α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol ist.

Als besonders interessant erscheint die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf das Carbinol. Wie ich schon erwähnt habe, gelang es Schmidlin und Massini nur zuweilen, durch die Einwirkung von Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid auf das Carbinol ein gelbes Chlorid darzustellen, dem sie die Zusammensetzung und Struktur des α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylchlorids zuschrieben, wobei sie voraussetzten, daß die Abspaltung des Wasserstoffs von dem Trinaphthylcarbinol namentlich bei dieser Reaktion stattfindet. Deswegen überraschte es mich, als ich durch die Einwirkung der gesättigten Bromwasserstoffsäurelösung auf das Carbinol unter Erwärmen ganz glatt ein gelbes Bromid erhielt, welches sich, wie das Chlorid von Schmidlin und Massini, in Schwefelsäure unter äußerst intensiver Blaufärbung auflöste. In der Voraussetzung, daß der Wasserstoffverlust durch die Oxydation mit Luftsauerstoff hervorgebracht sei, führte ich die Reaktion in einer Kohlendioxidatmosphäre aus, doch wurden hierbei dieselben Resultate erhalten, wobei die Ausbeuten an gelbem Bromid meistens nahe den theoretischen waren.

Die gelbe Farbe des Bromids und besonders der Umstand, daß das Bromid in Schwefelsäure sich mit blauer Farbe auflöst, während das Carbinol in ihr mit orangeroter Färbung löslich ist, erlaubte mir nicht schon vom Anfange an, in dem Bromid ein Derivat des α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohols zu sehen. Doch zeigte die nachfolgende Untersuchung, daß 1. durch die Reduktion des gelben Bromids mit Jodwasserstoff in Eisessigsäure derselbe Kohlenwasserstoff (Naphthyldinaphthofluoren) mit guten Ausbeuten erhalten wird, welcher bei gleichen Reaktionsbedingungen auch bei der Reduktion des Carbinols selbst

erhalten wurde, und 2. die roten Lösungen des Carbinols in Schwefelsäure verändern beim Erwärmen ihre Farbe in eine intensiv blaue, die von der Farbe der Lösungen des gelben Bromids nicht zu unterscheiden ist. Vorläufige Versuche lassen voraussetzen, daß sich auch beim rückwärtigen Ersatz des Broms durch Hydroxyl das Carbinol mit den Eigenschaften des Ausgangscarbinols bildet.

Auf diese Weise wird unzweifelhaft ein enger Zusammenhang zwischen dem Carbinol und dem Bromid festgestellt. Das Verhältnis des gelben Bromids zum Carbinol erinnert im höchsten Grade an die Beziehungen der Triphenylmethanfarbstoffe zu den ihnen entsprechenden Carbinolen (nach Hantzsch Pseudobasen). Entgegen der Meinung von Schmidlin und Massini glaube ich, daß zur Erklärung der Eigenschaften des gelben Bromids und seiner Beziehung zum Carbinol die Theorie der chinoiden Struktur in demselben Maße in Erwägung gezogen werden muß, in welchem sie zur Erklärung der Struktur der organischen Farbstoffe und der ihnen entsprechenden „Pseudobasen“ angewendet wird. Da ich die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen noch keineswegs für gelöst halte, lasse ich neben der Theorie der chinoiden tautomeren Umwandlung noch eine andere Erklärung zu. Die rote Färbung der Lösungen des Carbinols kann nämlich durch die Bildung der Anlagerungsprodukte vom Typus der Oxoniumverbindungen, z. B.

hervorgerufen werden, die Bildung der blauen Lösungen vielleicht von der Abspaltung der Wassermolekel und der Bildung von Carboniumsalzen, z. B. $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C}=\text{OSO}_3\text{H}$, oder, was noch wahrscheinlicher ist, der komplexen Verbindungen von diesen letzteren $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_3\text{C}=\text{OSO}_3\text{H} \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_x$ begleitet werden. Von den chinoiden Formeln ist am wahrscheinlichsten die parachinoide Formel

die der Kehrmannschen Formel für die Grundsubstanz der gefärbten Lösungen von Triphenylchlormethan analog ist.

Jedenfalls beansprucht die Untersuchung dieser in der Hinsicht einfachsten gefärbten Substanz, daß sie keine „auxochrome“ Gruppen enthält und das nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Radikal besitzt, großes Interesse und verspricht, auf die Struktur der organischen Farbstoffe neues Licht zu werfen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des α,α -Dinaphthylketons.

Zu einer Lösung von 50 g Kaliumbichromat und 44 g konzentrierter Schwefelsäure in 250 ccm Wasser wurden 48,5 g des gepulverten α,α -Dinaphthylcarbinols vom Smp. 146° und 200 ccm Benzol zugegeben, und das Gemisch unter heftigem Umrühren und Abkühlen mit Wasser, so daß die Temperatur nicht höher als 22° war, 8 Stunden lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit gab die helle benzolische Lösung mit der Schwefelsäure nur eine dem Dinaphthylketon eigene rote Färbung, während das Carbinol mit ihr eine intensive blaugüne Färbung liefert. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt, einige Male mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Abdestillieren auf einem Wasserbade eingeeengt; dann wurde sie in eine Glasschale eingegossen und auf einem Wasserbade abgedampft. Der Rest wurde aus einer möglichst kleinen Menge kochenden Eisessigs umkrystallisiert, wobei das Keton sich in ziemlich großen, etwas gelb gefärbten Prismen (30 g) ausschied, welche bei 98° schmolzen und in Schwefelsäure sich mit roter Farbe auflösten. Der Schmelzpunkt des Ketons und seine Farbe änderten sich nicht bei folgenden Krystallisationen aus heißem Eisessig, während Schmidlin und Massini es als eine ungefärbte Substanz beschreiben und einen höheren Smp., 102° — 104° (korr. 105° — 107°), angeben. Die anderen Eigenschaften unterscheiden sich nicht von den von Schmidlin und Massini beschriebenen. Es ist möglich, daß es sich hier um Dimorphismus des Ketons handelt.

Darstellung des α, α, α -Trinaphthylcarbinols.

Die Darstellung des Carbinols aus dem α, α -Dinaphthylketon und α -Naphthylmagnesiumbromid wurde mehrmals unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. Doch wenn man bei der Darstellung des Carbinols den Luftzutritt sorgfältig vermeidet, wird kein großer Unterschied in den Ausbeuten des Carbinols beobachtet. Ein einziger Unterschied in den Resultaten bestand darin, daß bei kleineren Mengen von Äther und bei längerem Kochen sich ein Niederschlag bildete, während bei größeren Äthermengen und vorsichtigem Kochen das Produkt in Lösung blieb und die Ätherverbindung des Carbinols nur nach dem Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Säure (Essigsäure) auskrystallisierte. Wie ich schon erwähnt habe, spielt die Temperatur bei dem Zerlegen mit Wasser keine Rolle, wenn nur der Luftzutritt völlig ausgeschlossen wird. Ausführlicher beschreibe ich nur einen Versuch.

Aus 25 g α -Bromnaphthalin mit dem dreifachen Volum absoluten Äthers und 3 g schwach geglühtem Magnesiumpulver wurde auf übliche Weise die magnesiumorganische Verbindung dargestellt. Dann wurden portionsweise 29 g des fein gepulverten α, α -Dinaphthylketons zugesetzt. Die Reaktion geht unter gelindem Erwärmen vor sich. Nach dem Zusatz der ganzen Menge des Ketons wurde das Gemisch noch eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Alles wandelte sich zu einem krystallinischen Brei um. Die Zerlegung mit Wasser und Säure wurde so ausgeführt, daß der Kolben mit Kohlendioxyd gefüllt und Wasser und verdünnte Essigsäure in kleinen Portionen unter starkem Umschütteln in stetigem Strome des Kohlendioxyds zugesetzt wurde. Das ausgeschiedene krystallinische Pulver wurde durch einen großen Trichter im starken Strome des Kohlendioxyds abgesaugt, mit ein wenig Wasser und Äther gewaschen und in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Exsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach zwei Tagen wurden 44,8 g Pulver erhalten, das noch nach Äther roch. Das Pulver wurde in einer kleinen Menge heißem Benzol aufgelöst und durch Zusatz von Petroleumäther ausgefällt. Auf diese Weise wurden 28,3 g der reinen Benzolverbindung erhalten.

Wenn das Keton in der absolut ätherischen Lösung zugesetzt wurde, so schied die Lösung auch nach dem Kochen keinen Niederschlag ab. In diesen Fällen wurde sie in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Scheidetrichter eingegossen, welcher schon verdünnte Essigsäure enthielt. Nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Essigsäure fing die ätherische Schicht gewöhnlich nur langsam an, Krystalle der Ätherverbindung auszuscheiden, so daß die wäßrige Schicht leicht von der ätherischen ab-

getrennt werden konnte. Nach einer Stunde wandelte sich die ganze ätherische Schicht zu einem dicken Krystallbrei um. Die Ausbeute an Krystallen ist in diesem Falle etwas kleiner, doch sind sie nach dem Absaugen und Trocknen schon ziemlich rein.

Der Beschreibung der Krystallverbindungen des Trinaphthylcarbinols von Schmidlin und Massini kann ich nur wenig beifügen. Die Ätherverbindung besitzt, wie es scheint, eine viel größere Neigung zur Oxydation mit Luftsauerstoff, als die Benzolverbindung, wobei sich seine weißen Krystalle ziemlich bald in ein bräunliches Pulver umwandeln, und im verschlossenen Gefäß entwickeln sich Dämpfe, die einen scharfen Geruch haben und stark bleichend wirken.

Die Benzolverbindung besitzt in völlig trockenem Zustande eine größere Beständigkeit: nach dem Stehen während einer Woche auf einem Uhrglas im Exsiccator veränderte sich ihr Gewicht nicht und erst nach längerem Stehen zeigte sie eine schwache gelbliche Färbung. In einer Kohlendioxydatmosphäre beim absoluten Vermeiden des Luftzutritts können die beiden Substanzen beliebig lange Zeit aufbewahrt werden. Sie lösen sich in Schwefelsäure schwieriger, als das „beständige Carbinol“, und anfänglich haben ihre Lösungen eine schwach gelbe Färbung, während das beständige (Fluoren-)Carbinol sich leicht löst und dabei sofort eine intensiv rote Lösung gibt.

Da ich anfänglich angenommen habe, daß ich mit dem Kohlenwasserstoff zu tun habe, so wählte ich zur Analyse die Benzolverbindung in der Voraussetzung, daß sie keinen Sauerstoff enthält. Von mir wurde eine große Reihe von Analysen ausgeführt, wozu die Substanz mehrmals in einer Kohlendioxydatmosphäre aus Benzol durch Erkalten der heißen Lösungen, oder durch Fällen mit Petroläther umkrystallisiert wurde. Die Trocknung wurde durch Überstreichen von trockenem Kohlendioxyd über die in Schmidlins Apparate¹⁾ abfiltrierten Krystalle, oder im Vakuumexsiccator in einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt. Analyse VI wurde mit Bleichromat bewerkstelligt, wobei die Substanz bei 60° im Kohlendioxydstrom getrocknet wurde.

- I. 0,2134 g gaben 0,7143 g CO₂ und 0,1094 g H₂O.
- II. 0,1844 g gaben 0,6151 g CO₂ und 0,0989 g H₂O.

¹⁾ Ber. 41, 423 (1908).

- III. 0,1978 g gaben 0,6609 g CO_2 und 0,0943 g H_2O .
 IV. 0,2494 g gaben 0,8306 g CO_2 und 0,1306 g H_2O .
 V. 0,2247 g gaben 0,7484 g CO_2 und 0,1163 g H_2O .
 VI. 0,2060 g gaben 0,6859 g CO_2 und 0,0995 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$.	Ber.:	C	90,73	H	5,37 %
$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O} \cdot \frac{1}{3} \text{C}_6\text{H}_6$.	„	C	90,83	H	5,50 „
$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$.	„	C	90,87	H	5,57 „
$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.	„	C	90,98	H	5,73 „
	Gef.:	I	C 91,29	H	5,70 „
		II	C 90,98	H	5,89 „
		III	C 91,13	H	5,29 „
		IV	C 90,83	H	5,86 „
		V	C 90,84	H	5,75 „
		VI	C 90,85	H	5,32 „

Die Mittelwerte der Analysenresultate (C—90,99, H—5,64) stimmen ganz gut mit der Zusammensetzung $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ überein. Freilich ermöglichen sie nicht die Auswahl zwischen den Formeln mit verschiedenen Benzolmengen, doch ist es möglich, daß die Formel von Schmidlin und Massini mit $\frac{1}{3}$ Molekül Benzol nicht der wahren Zusammensetzung der Substanz entspricht, da in ihren Versuchen gleichzeitig mit Benzolverlust auch Oxydation der Substanz stattfand. Das bezieht sich auch auf die Ätherverbindung.

Eine Analyse der Substanz, welche zuerst in einem Strome des durch geglühte Kupferspäne durchgelassenen und getrockneten Wasserstoffs bei 160° getrocknet wurde, gab Resultate, die der Formel des Trinaphthylcarbinols entsprechen. Der Verlust an Benzol entspricht etwa einer halben Molekel Benzol, doch wurde die Substanz schon früher im Kohlendioxydstrome bei 60° getrocknet.

0,2282 g gaben 0,7040 g CO_2 und 0,1108 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$.	Ber.:	C	90,73	H	5,37 %
	Gef.:	C	90,65	H	5,79 „

Beim Umkrystallisieren der Ätherverbindung aus Essigester durch Fällung mit Petroleumäther in einer Kohlendioxydatmosphäre schied sich langsam das Carbinol, welches schon kein Krystalllösungsmittel enthielt, in schönen Drusen aus, die aus ziemlich großen prismatischen Krystallen zusammengesetzt waren. Doch hatten diese Krystalle keinen scharfen Schmelzpunkt und beim Erwärmen nicht nur in offener, sondern auch in geschlossener und mit Kohlendioxyd gefüllter Kapillare schmolzen sie unscharf zwischen 140° — 160° . Die Substanz scheint bei dieser Temperatur schon etwas zersetzt zu werden.

Beim Umkrystallisieren der geschmolzenen Substanz aus heißem Benzol wurde aber die reine Benzolverbindung zurückerhalten.

Die Analyse I wurde mit der nur im Exsiccator getrockneten Substanz ausgeführt. Zu den Analysen II und III wurde die Substanz bei 140° – 160° im Wasserstoffstrome getrocknet, wobei ein kleiner Verlust (kleiner als 1%) beobachtet wurde, der wahrscheinlich durch die eingeschlossene Mutterlauge hervorgerufen war.

I	0,2201 g	gaben	0,7304 g	CO ₂	und	0,1077 g	H ₂ O.
II	0,2162 g	gaben	0,7165 g	CO ₂	und	0,1034 g	H ₂ O.
III	0,2296 g	gaben	0,7593 g	CO ₂	und	0,1077 g	H ₂ O.
 C ₃₁ H ₂₂ O. Ber.: C 90,73 H 5,37 %							
Gef.: I C 90,50 H 5,44 „							
„ II C 90,38 H 5,32 „							
„ III C 90,63 H 5,21 „ .							

Das Hydroxyl des Trinaphthylcarbinols wird sehr leicht durch Halogene ersetzt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf die Carbinoleisessiglösungen in der Kälte — mit schwächeren Jodwasserstofflösungen auch beim Erwärmen — fällt ein in Eisessig schwer lösliches Pulver des Jodids aus. Die abgeseugte, mit Eisessig gewaschene und getrocknete Substanz stellt ein bräunliches Pulver vor, das in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Aceton Essigester, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer löslich ist. Trinaphthyljodmethan (C₁₀H₇)₃CJ ist eine ziemlich unbeständige Substanz. Beim Kochen seiner Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln erleidet es eine um so mehr bemerkbare Zersetzung unter Jodabscheidung, je höher die Siedetemperatur des Lösungsmittels ist. Nichtsdestoweniger ist es bedeutend beständiger, als das Triphenyljodmethan und kann, wenn auch unter großem Verlust, aus heißem Benzol umkrystallisiert werden, in welchem es sich viel besser auflöst, als in kaltem. Dabei scheidet es sich in feinen weißen Nadelchen aus, die bei 159° sich unter Aufschäumen und Schwarzwerden zersetzen. Beim Erwärmen im Probierglase zersetzt sich das Jodid unter reichlicher Joddampf- und dann Jodwasserstoffentwicklung.

0,2008 g gaben 0,1053 g AgJ oder % J — 24,11.
C₃₁H₂₁J. Ber.: % J — 24,42.

Die Leichtigkeit der Bildung des Jodids aus dem Carbinol wird auch durch den Umstand bewiesen, daß dasselbe Jodid

sich auch bei der Einwirkung des Jods auf benzolische Lösungen des Carbinols bildet, wobei die Jodlösung sich ohne Jodwasserstoffentwicklung entfärbt. Der Jodwasserstoff scheint zur Bildung des Jodids verbraucht zu werden.

Bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäurelösung auf die Carbinoleisessiglösungen scheidet sich ein schwer lösliches Pulver des Bromids aus, welches nach den Löslichkeitsverhältnissen und nach der Krystallisation dem Jodid ganz ähnlich ist. Das aus Benzol umkrystallisierte Bromid stellt feine weiße Nadelchen vor, die bei 178° unter Zersetzung schmelzen. Eine energischere Reduktion mit starker Jodwasserstoffsäurelösung ohne Luftzutritt führt zur Bildung eines anderen Produktes, das ebenfalls in Eisessig schwer löslich ist und beim Erkalten des heißen Reaktionsproduktes sich als eine feste Substanz ausscheidet. Die rasch im Kohlendioxidstrom abgesaugte Substanz stellt ein festes Pulver vor, welches an der Luft sich bald in eine harzartige Masse verwandelt. Versuche, die Substanz in reinem Zustande durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln auszuscheiden, führten nicht zum gewünschten Resultate. Im Gegensatz zum Jodid löst sich die Substanz äußerst leicht in Benzol, Äther, Essigester und Schwefelkohlenstoff, doch beim Verdunsten der Lösungsmittel scheidet sie sich als ein Harz aus. Die Substanz scheint das echte α, α, α -Trinaphthylmethan darzustellen, welches wie das Carbinol durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

Vorläufige Versuche, die Menge des absorbierten Sauerstoffs zu bestimmen, wurden im Englerschen Apparate ausgeführt. Wie es scheint, hängen die Resultate von der Temperatur des Versuchs ab. Bei gewöhnlicher Temperatur wurden etwa 85% der der Gleichung:

entsprechenden Menge des Sauerstoffs absorbiert. Gegen Ende der Reaktion wird die Lösung gelb und es scheiden sich wasserartige Tropfen aus. Nach dem Behandeln des Produktes mit Wasser scheidet die wäßrige Lösung das Jod aus Jodkaliumlösung ab, entfärbt Chamäleonlösung und gibt mit Chromsäure die Überchromsäure, wodurch die Gegenwart des Wasserstoffperoxyds bewiesen wird.

Die verdunstete benzolische Lösung hinterläßt Krystalle, welche mit einem Harz getränkt sind. Beim Behandeln des Rückstandes mit wenig Eisessig löst sich das Harz, der größte Teil von Krystallen bleibt dabei ungelöst. Die abgesaugten, mit einer kleinen Menge Eisessig gewaschenen und getrockneten Krystalle stellen das fast reine „beständige Trinaphthylcarbinol“ von Schmidlin und Massini, d. h. α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol vor. Dieser Alkohol vom Smp. 165° wurde in der Menge von 50—60% von der durch obige Gleichung verlangten Menge erhalten. Die Eisessiglösung hinterläßt ein Harz, welches bis jetzt nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Mit besserer Ausbeute wurde der Naphthylidinaphthofluorylalkohol bei der Oxydation des Trinaphthylcarbinols mit neutraler Chamäleonlösung erhalten: Zu 5 g der in Benzol aufgelösten Trinaphthylcarbinolbenzolverbindung wurde allmählich eine zweiprozentige Chamäleonlösung im Überschusse von 10—20% gegen die Menge, welche zur Oxydation von zwei Wasserstoffatomen erforderlich ist, zugegeben. Beim Schütteln entfärbte sich rasch die Chamäleonlösung unter Bildung von Mangandioxyd. Die benzolische Lösung wurde abgetrennt und abgedampft, wobei ein krystallinischer Niederschlag zurückblieb. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus heißem Eisessig wurden 3,5 g reiner Naphthylidinaphthofluorylalkohol erhalten. Nach dem Abdampfen des Eisessigs blieb eine kleine Menge Krystalle, welche nur mit ein wenig Harz verunreinigt waren.

α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluorylalkohol.

Die Eigenschaften dieses Carbinols wurden von Schmidlin und Massini beschrieben. Ich kann nur bemerken, daß ich es im völlig ungefärbten Zustande nicht erhalten konnte. Nach vielen Krystallisationen behielt die Substanz eine schwache gelbliche Färbung. Ein bequemes Krystallisationsmittel ist Eisessig, worin sie in der Kälte schwer, und beim Erwärmen ziemlich leicht löslich ist. Beim langsamen Umkrystallisieren aus heißem Eisessig wird sie in nicht großen prismatischen Krystallen erhalten. Das Carbinol löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe auf, die beim Erwärmen sich in eine äußerst intensive blaue umwandelt. Auch dieses Carbinol gibt keine

Hydroxylreaktion nach Tschugaeff-Zerewitinoff, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 80°.¹)

Die Analysen der vielfach umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Substanz gaben Zahlen, die zugunsten meiner Voraussetzung sprechen.

I 0,2105 g gaben 0,7011 g CO₂ und 0,0938 g H₂O.

II 0,2106 g gaben 0,7086 g CO₂ und 0,0949 g H₂O.

C ₃₁ H ₂₂ O	Ber.:	C	90,73	H	5,37 %
C ₃₁ H ₂₀ O	„	C	91,17	H	4,90 „
	Gef.:	I C	90,84	H	4,95 „
	„	II C	90,90	H	4,96 „

Wie schon aus den Versuchen von Schmidlin und Massini hervorgeht, ist das Hydroxyl dieses Carbinols schwer beweglich, was auch zugunsten der von mir angenommenen Struktur spricht, da Phenylfluorylcarbinol nach Kliegl²) ebenfalls schwerer, als das Triphenylcarbinol, sein Hydroxyl umsetzt.

Das Bromid

wurde durch Einwirkung des Bromwasserstoffsäures auf das Carbinol erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Reaktion äußerst langsam oder gar nicht vor sich. Nach kurzem Kochen der Carbinoleisessiglösung mit konzentrierter Bromwasserstoffsäurelösung schied sie nach dem Erkalten Krystalle von unverändertem Carbinol aus. Die abfiltrierte Mutterlösung schied nach einem Tage das gelbe Pulver des Bromids aus. — Doch bei höherer Temperatur und höheren Bromwasserstoffkonzentrationen verläuft die Umwandlung des Carbinols zum Bromid ganz leicht und glatt.

1 g Carbinol wurde in heißem Eisessig aufgelöst und mit einem dreifachen bis vierfachen Volum der gesättigten Bromwasserstoffsäurelösung versetzt. Das Probierglas wurde dann zugeschmolzen und in ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach 1—2 Minuten fing eine reichliche Abscheidung des gelben Pulvers von Bromid an, welches in Eisessig schwer löslich ist. Nach 10 Minuten wurde das Probierglas herausgenommen und

¹) Nach Mitteilung von Hrn. Th. Zerewitinoff, für welche ich demselben hier meinen besten Dank ausspreche.

²) Ber. 38, 284 (1905).

abgekühlt, nach dem Öffnen das Pulver abgesaugt, mit ein wenig Eisessig gewaschen und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Es wurden etwa 1,1 g Bromid erhalten, welches in den meisten Fällen schon ziemlich rein ist und in Schwefelsäure sich mit äußerst intensiver blauer Färbung auflöst. Beim Erwärmen in einer Kapillare zersetzt es sich etwa bei 215°—218° unter Aufschäumen.

Um die Voraussetzung auszuschließen, daß bei der Bildung des Bromids die Oxydation durch den Luftsauerstoff stattfinden kann, wurde die Reaktion in einer Kohlendioxydatmosphäre mit demselben Ergebnis ausgeführt. Das Bromid kann, jedenfalls mit großem Verlust, aus heißem Benzol umkrystallisiert werden. Dabei fällt es als ein krystallinisches, intensiv zitronengelbes Pulver aus, welches sich bei derselben Temperatur zersetzt, wie das rohe Produkt.

0,2020 g gaben 0,0782 g AgBr.

$C_{21}H_{19}Br$.	Ber.	Br 16,99 %
	Gef.	Br 16,47 „

1 g des gelben Bromides, das die oben beschriebenen Eigenschaften hatte, wurde in kochendem Eisessig aufgelöst und durch Versetzen mit gesättigter Jodwasserstoffsäurelösung und Kochen während 5 Minuten reduziert. Das Produkt wurde in bisulphithaltiges Wasser eingegossen und mit Benzol ausgelaut. Die benzolische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und durch Abdestillieren im Wasserbade eingeengt. Nach dem Abdampfen des Restes in einer Glasschale auf dem Wasserbade hinterblieb ein krystallinisches Produkt, das mit Schwefelsäure eine rote Färbung gab. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester wurden 0,6 g Kohlenwasserstoff erhalten, der schon keine Färbung mit der Schwefelsäure gab und welcher den Smp. 191° und andere Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs hatte, welcher von mir schon früher unter dem Namen des α, α, α -Trinaphthylmethans beschrieben wurde, d. h. es war das α -Naphthyl-di- α, α -naphthofluoren. Eine Mischprobe der beiden Muster (aus Alkohol und aus Bromid) zeigte unveränderten Schmelzpunkt.

Der Rückstand nach dem Abdampfen der Essiglösung wurde in Benzol aufgelöst und mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die rote Schwefelsäurelösung wurde sofort in kaltes Wasser eingegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung ließ nach dem Verdunsten einen Rückstand zurück, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig etwa 0,1 g Krystalle gab, welche alle Eigenschaften des Naphthyl-dinaphthofluorylalkohols besaßen. Die Reinheit des reduzierten Bromids läßt den Schluß zu, daß das Carbinol durch die Einwirkung des Wassers auf das unveränderte Bromid gebildet wurde.

α -Naphthyl-di- α , α -naphthofluoren. Dieser Kohlenwasserstoff wurde von mir von neuem aus dem Carbinol nach dem von mir früher beschriebenen Verfahren dargestellt.

Zur früheren Beschreibung kann ich nur hinzufügen, daß der von mir früher angegebene bläuliche Stich der Kohlenwasserstoffkrystalle durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung hervorgerufen zu werden scheint, da es mir durch Krystallisation aus Benzol gelang, schöne große Krystalle des Kohlenwasserstoffs zu erhalten, welche nur einen äußerst schwachen gelblichen Stich in durchfallendem Licht hatten.

In Anbetracht der von mir angegebenen leichten Veränderlichkeit des Kohlenwasserstoffs wurde von mir zu den erneuerten Analysen der frisch dargestellte Kohlenwasserstoff gebraucht, welcher sorgfältigst im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

I	0,2074 g	gaben	0,7195 g	CO ₂	und	0,0962 g	H ₂ O.
II	0,1796 g	gaben	0,6197 g	CO ₂	und	0,0841 g	H ₂ O.
	C ₃₁ H ₂₂	Ber.:	C	94,39		H	5,61 %
	C ₃₁ H ₂₀	„	C	94,90		H	5,10 „
		Gef.:	I C	94,61		H	5,15 „
			„ II C	94,63		H	5,23 „

Der beobachtete Überschuß am Kohlenstoff und Mangel am Wasserstoff im Vergleiche mit der Formel des Trinaphthylmethans sprechen zugunsten der Formel C₃₁H₂₀.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Moskau, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.