

178. W. Schlenk und C. Bornhardt: Über das α -Naphthyl-di-biphenyl-methyl.

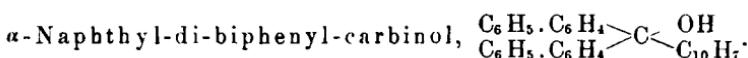
(10. Mitteilung über »Triaryl-methyle«.)

[Aus dem Chem. Lab. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. April 1913.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung über die Autoxydation des Trinaphthyl-carbinols behaupten J. Schmidlin und M. Bergmann¹⁾, daß es aus nicht bekannten Gründen unmöglich sei, ein Triaryl-carbinol zu erhalten, das sich nur aus Naphthalin und Biphenyl aufbaut. Es reagiere nämlich das Di-biphenyl-keton, wie auch der Biphenyl-carbonsäureester weder mit Naphthyl-magnesium-bromid noch mit -jodid.

Diese merkwürdige Beobachtung verdiente, da sie zu sterischen Betrachtungen anregen könnte, einiges Interesse; sie hat sich aber bei der von uns angestellten Nachprüfung als irrig erwiesen. Denn in der Tat gelingt es sogar recht leicht, auf dem angeblich ungangbaren Weg (nämlich durch Einwirkung von α -Naphthyl-magnesium-bromid auf Di-biphenylketon) das α -Naphthyl-di-biphenyl-carbinol zu erhalten.



Man bringt eine Mischung von 32 g α -Brom-naphthalin und 100 ccm trocknem Äther mit 4 g Magnesiumspänen unter Zusatz eines Körnchens Jod in Reaktion und erwärmt nach Ablauf einer halben Stunde noch etwa 1 Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Dann setzt man noch 200 ccm trocknen Äther und ebensoviel trocknes Benzol hinzu und trägt in einer Portion 30 g Di-biphenyl-keton ein. Unter lebhafter Reaktion geht das Keton fast augenblicklich in Lösung, wobei sich die Flüssigkeit grün färbt. Nachdem man noch 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht hat, läßt man erkalten, zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure, hebt die benzolisch-ätherische Schicht ab, filtriert und trocknet sie. Man engt dann die Flüssigkeit auf etwa die Hälfte ihres Volumens ein und bringt durch Zusatz von Gasolin das Carbinol zur Abscheidung. Ausbeute an Rohprodukt: 35 g. Die so erhaltene Substanz ist bereits ziemlich rein und schmilzt oberhalb 220°. Durch Umkristallisieren aus wenig siedendem Xylo wird das Carbinol in Form kleiner, kurzer Prismen vom Schmp. 228° (nicht ganz scharf) rein erhalten. Es ist wenig löslich in Aceton und

¹⁾ B. 45, 3205 [1912].

hochsiedendem Ligroin, etwas leichter in siedendem Eisessig, reichlich in siedendem Xylo.

0.1202 g Sbst.: 0.4001 g CO₂, 0.0623 g H₂O.

C₃₅H₂₆O. Ber. C 90.90, H 5.63.

Gef. » 90.79, » 5.76.

Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure färbt sich die Lösung des Carbinols in Eisessig prächtig blauviolett.

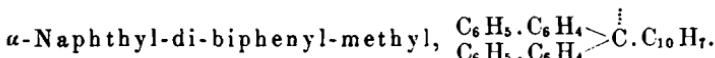


Die Umwandlung des Carbinols in das Chlorid geschieht durch halbstündiges Kochen des Carbinols am Rückflußkübler mit einem Gemisch aus Acetylchlorid und Benzol. Nach dem Abdestillieren der Flüssigkeit wird der Rückstand aus siedendem Xylo (wenn nötig unter Zusatz von etwas Tierkohle) umkristallisiert. Schmp. 214—216°.

0.5495 g Sbst. entsprachen bei der Titration 0.0389 g Cl.

C₃₅H₂₅Cl. Ber. Cl 7.38. Gef. Cl 7.08.

Von geschmolzenem Phenol wird die Verbindung mit äußerst intensiver, tiefblauer Färbung aufgenommen.



Man kocht eine Lösung von 3 g α -Naphthyl-di-biphenyl-chlor-methan in 100 ccm trocknem Beuzol mit 10 g Kupferbronze in der üblichen Apparatur unter Kohlendioxyd ½ Stunde lang am Rückflußkübler, filtriert dann die entstandene, intensiv dunkelbraunrote Lösung des Methyls vom Kupfer ab und engt sie auf ein Volumen von 10—15 ccm ein. Dann läßt man erkalten und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Gasolin die Substanz aus. Man erhält die Verbindung so als ein ziemlich helles, graugrünes Krystallpulver, das nach dem Trocknen sich in Benzol mit brauner Farbe (aber nur spärlich und langsam) wieder löst. Wegen der geringen Löslichkeit mußten wir auf eine Molekulargewichtsbestimmung verzichten. Es läßt sich aber doch mit Sicherheit sagen, daß das Methyl vollkommen monomolekular in Lösung vorhanden sein wird, nachdem wir früher schon gefunden, daß das Phenyl- α -naphthyl-biphenyl-methyl sich in seinen verdünnten Lösungen in praktisch vollkommen monomolekularem Zustand befindet. Mit diesem Schluß befindet sich die Tatsache in Übereinstimmung, daß sich die Lösung des Naphthyl-di-biphenyl-methyls beim Schütteln an der Luft unter Bildung seines Superoxydes entfärbt, ohne daß darauf die ursprüngliche Färbung wieder auftritt.