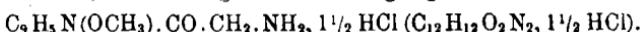


Wir haben die Phthalyl-Verbindung und zwar je 1.5 g mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure in einem Druckrohr eingeschlossen und 4 Stunden auf 190—200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser versetzt und filtriert; das Filtrat noch ausgeäthert. Der im Wasser unlösliche Anteil erwies sich als chlor- und stickstofffrei; er schmolz bei 209° und wurde als Phthalsäure identifiziert. Die salzaure Lösung wurde im Vakuum stark eingeengt, bis sie erstarrte, hierauf nochmals mit Äther gewaschen und die erstarrte Masse aus Wasser umgelöst und wieder bis zum Erstarren eingeengt, da die Substanz aus Wasser nicht krystallisiert.

Wir haben sie aus Chloroform, in dem sie sehr schwer löslich ist und aus 40-prozentigem Alkohol umkrystallisiert; sie schmilzt dann bei 198°, wobei sie sich rot färbt und in die Capillare aufsteigt. Die Analysen dieser Substanz ergaben:

0.1644 g Sbst.: 0.3194 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 10.96 ccm N (6°, 754 mm). — 0.1317 g Sbst.: 0.1058 g AgCl.



Ber. C 53.18, H 5.02, N 10.34, Cl 19.16.

Gef. » 52.98, » 5.33, » 10.05, » 19.87.

333. A. E. Tschitschibabin:

Über Isomerie des Tri- α -naphthyl-carbinols, den HHrn.

J. Schmidlin und M. Bergmann zur Entgegnung.

(Eingegangen am 14. Juni 1913.)

Gemäß der Behauptung von Schmidlin und Massini¹⁾ sollte das Tri- α -naphthyl-carbinol in zwei isomeren Formen existieren, nämlich in einer unbeständigen Form, die nur als Krystalläther bzw. Krystallbenzol-Verbindung von den Verfassern erhalten worden war, und in einer beständigen gut krystallisierenden Form vom Schmp. 165—166°, die nach Schmidlin und Massini weder Krystalläther noch Krystallbenzol binden kann.

Von mir wurde bewiesen²⁾, daß die erste Verbindung das wahre Tri- α -naphthyl-carbinol vorstellt, welches von mir auch in Krystallen dargestellt wurde, die keinen Krystalläther bzw. kein Krystallbenzol enthalten, und daß das zweite Carbinol, welches von Schmidlin und Massini als »beständiges Trinaphthyl-carbinol« bezeichnet wurde, in der Tat das Oxydationsprodukt des ersten

¹⁾ B. 42, 2397 [1909].

²⁾ J. pr. [2] 84, 760 [1911]. K. 43, 1507 [1911].

Carbinols, d. h. das α -Naphthyl-di- α -naphthofluorenol, ist. Von mir wurde dabei auch gezeigt, daß entgegen der Behauptung von Schmidlin und Massini, das wahre Trinaphthyl-carbinol ganz andere Reaktionen (leicht bewegliches Hydroxyl) aufweist, als die Reaktionen, welche von Schmidlin und Massini beschrieben wurden (schwer bewegliches Hydroxyl), und namentlich, daß die von den Verfassern für das Trinaphthyl-carbinol beschriebenen Reaktionen in der Tat dem Naphthyl-dinaphthofluorenol eigen sind.

Jetzt aber behaupten Schmidlin und Bergmann¹⁾, daß »Tschitschibabin einen großen Irrtum mit der Behauptung begeht, daß dieses Oxydationsprodukt und das beständige Carbinol identisch seien«. Die Verfasser meinen, daß das beständige Trinaphthyl-carbinol trotz des Gesagten doch existiere, wenn auch im Gegensatz zu der früheren Behauptung von Schmidlin und Massini »die Bedingungen zur Darstellung des beständigen Carbinols sich nicht genau bestimmen ließen«.

Dabei aber lassen die genannten Verfasser ohne jegliche Erwähnung die Frage, ob ihr neues Trinaphthyl-carbinol dieselben Reaktionen besitzt, welche Schmidlin und Massini ihm zugeschrieben hatten, oder solche, welche von mir für das wahre Trinaphthyl-carbinol beobachtet worden sind.

Für jeden aber, der meine diesbezügliche Abhandlung aufmerksam gelesen hat, muß es klar sein, daß die Beobachtungen, welche Schmidlin und Bergmann als Beweise der Isomerie des Trinaphthyl-carbinols angeben, von mir schon früher gemacht sind und bei Schmidlin und Bergmann nur eine falsche Erklärung gefunden haben. Diese Beobachtungen sind folgende:

1. Durch Zusatz von Petroläther zu einer Lösung der unbeständigen Krystalläther-Verbindung in Essigester wird das individuelle Trinaphthyl-carbinol erhalten (l. c. S. 771).

2. Dasselbe Carbinol in nicht völlig reinem Zustande wird auch durch Erwärmen der Krystall-Verbindungen zurückgewonnen (S. 771—772).

3. Die Krystalläther-Verbindung wird vom Luftsauerstoff bei weitem leichter und schneller, als die Krystallbenzol-Verbindung oxydiert (S. 770).

Zweifellos ist das neuerdings von Schmidlin und Bergmann dargestellte Präparat das nämliche individuelle Trinaphthyl-carbinol (da sie es entweder durch Erwärmen der Krystall-Verbindungen oder aus Lösungen durch Fällen mit Petroläther dargestellt haben), und man kann ganz bestimmt behaupten, daß nicht ich, sondern diese Verfasser einen großen Irrtum begehen, indem sie behaupten, daß dieses neue »beständige Trinaphthyl-carbinol« mit dem beständigen Carbinol von Schmidlin und Massini identisch sei. Die Reaktionen des wahren individuellen Trinaphthyl-carbinols mit Brom- und Jodwasserstoff sind mit denen der Krystall-Verbindungen identisch und keineswegs mit den Reaktionen, welche Schmidlin und Massini für das Trinaphthyl-carbinol beschrieben haben, welche in der Tat dem Naphthyl-dinaphthofluorenol eigen sind.

¹⁾ B. 45, 3203 [1912].

Oben wurde darauf hingewiesen, daß beim Umkristallisieren der individuellen Verbindung aus Benzol die Benzol-Verbindung zurückhalten wird. Jetzt kann ich noch hinzufügen, daß sie auch in die Krystalläther-Verbindung umgewandelt werden kann. Zu diesem Zwecke habe ich nämlich das Trinaphthyl-carbinol in einer kleinen Menge kochenden Amylacetats aufgelöst und nach dem Erkalten mit einer großen Menge Äther versetzt. Beim Stehen über Nacht schieden sich vortrefflich ausgebildete Nadeln oder Prismen der Krystalläther-Verbindung vom Schmp. 102—103° aus, welche durch Luftsauerstoff rasch oxydiert werden.

Das individuelle Trinaphthyl-carbinol wurde in meiner früheren Abhandlung als Prismen beschrieben, die unscharf zwischen 140—160° schmelzen. Schmidlin und Bergmann geben bei ihrem »beständigen Trinaphthyl-carbinol« als Schmp. 163—164° an. In der Tat liegt sein Schmelzpunkt noch höher. Doch gelang es mir auch jetzt nicht, das Carbinol vom scharfen Schmelzpunkt zu erhalten. Die schönen Prismen, welche bei der Analyse sehr gute Resultate gaben, schmolzen unscharf zwischen 160—180°, wie es scheint, unter langsamer Zersetzung.

Ganz unaufgeklärt bleibt für mich die völlige Unoxydierbarkeit des Präparates von Schmidlin und Bergmann durch Luftsauerstoff in benzolischer Lösung. Alle von mir erhaltenen Präparate wurden in benzolischer Lösung beim Durchschütteln schon nach einem Tage durch Luftsauerstoff völlig oxydiert. Doch wenn die Beobachtung von Schmidlin und Bergmann auch richtig wäre, beweist sie doch nur die Rolle des Äthers als Katalysator bei der Luftoxydation des Carbinols und keineswegs die Isomerie des Carbinols.

Aus dem Gesagten geht klar hervor: 1. daß von der Isomerie des Tri- α -naphthyl-carbinols keine Rede sein kann, wenn man nicht in jeder Krystall-Verbindung eine neue Isomerieart sehen will, und 2. daß das beständige Trinaphthyl-carbinol von Schmidlin und Massini (doch nicht von Schmidlin und Bergmann) das α -Naphthyl-di- α -naphthofluorenol ist.

Moskau, Technische Hochschule.