

59. Joseph Loevenich und Arnold Loeser: Reaktionsfähigkeit von Halogen-kohlenwasserstoffen, I.: Umsetzungen mit α - und β -Brom-naphthalin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 21. August 1926.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich das im Benzol-Kern befindliche Halogen, sofern keine weiteren Substituenten vorhanden sind, nur äußerst schwierig gegen andere Atomgruppen austauschen läßt, vor allem nur bei Anwendung hohen Druckes und entsprechender Katalysatoren und selbst dann noch mit sehr schlechter Ausbeute¹⁾. Während die Reaktionsfähigkeit des Brom-benzols nach allen Seiten untersucht wurde, liegen über das Verhalten der Halogenverbindungen mit kondensierten Benzol-Kernen, wie α -Brom-naphthalin, nur wenige Literatur-Angaben vor. Diese Reaktionen zu vervollständigen, haben wir in der vorliegenden Arbeit versucht.

Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von α -Brom-naphthalin auf Kaliumcyanid. Fittig²⁾, Rosenmund und Struck arbeiteten bei der Herstellung aromatischer Nitrile zur Erlangung hoher Temperatur in geschlossenem Gefäß; dagegen versuchten wir unter Umgehung des Rohres, das die Verwendung nur ganz geringer Substanzmengen gestattet und das infolge des außerordentlich hohen Druckes und der stark alkalischen Reaktion fast immer zertrümmert wird, die ungefähr gleiche Temperatur durch Verwendung einer geeigneten, hoch siedenden, indifferenten Flüssigkeit, des Glykols, zu erreichen. Während es nun auf diesem neuen Wege gelang, durch Erhitzen von α -Brom-naphthalin mit Kaliumcyanid in Glykol-Lösung die α -Naphthoesäure in einer Ausbeute von 15.7% neben 46.6% Naphthalin zu erhalten, konnten wir die Bildung der Benzoesäure aus Brombenzol unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nicht nachweisen. Hier zeigt sich also ein auffälliger Unterschied in dem Verhalten von Halogenbenzol und Halogen-naphthalin gegen Kaliumcyanid, dessen Ursache vielleicht in einer lockeren Bindung des Halogen-Atoms im Naphthalin-Kern zu suchen sein dürfte.

Aromatischen Säure-amiden gegenüber verhielt sich α -Brom-naphthalin verschieden; mit Benzamid bildete es 51.4% Benz- α -naphthalid, mit Salicylamid trat aber unter sonst gleichbleibenden Bedingungen kein Salicyl- α -naphthalid auf. Anders verhielt sich nach Irma Goldberg³⁾ das Brombenzol, das mit diesen beiden Amiden beinahe gleiche Umsetzungen von ca. 50% ergab.

Bei der Einwirkung von Natriumacetat auf α -Brom-naphthalin bei Gegenwart eines Katalysators konnten wir 12% α -Naphthol gewinnen, während Rosenmund und Harms⁴⁾, die Entdecker dieser Reaktion, auf demselben Wege und unter ähnlichen Bedingungen aus Brombenzol 50% Phenol erhielten.

Um nun einen Vergleich zwischen der Reaktionsfähigkeit von α - und β -Brom-naphthalin anstellen zu können, haben wir noch die Um-

¹⁾ Ullmann und Rosenmund, B. **38**, 2211 [1905], **39**, 622, 691 [1906]; A. **350**, 83 [1906]; B. **40**, 2448, 4541 [1907], **52**, 1751 [1919], **53**, 2232, 2238 [1920], **54**, 438 [1921], **56**, 1951 [1923].

²⁾ A. **121**, 362 [1862].

³⁾ B. **39**, 1691 [1906].

⁴⁾ B. **53**, 2232 [1920].

setzungen des β -Brom-naphthalins untersucht, das nach der Methode von Lellmann und Remy⁵⁾ dargestellt wurde. Durch Einwirkung von β -Brom-naphthalin auf Kaliumcyanid in Glykol-Lösung erhielten wir neben Naphthalin 13.85% β -Naphthoesäure. Ein Vergleich der Ausbeuten, welche die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Brom-benzol, α - und β -Brom-naphthalin lieferte, ergibt, daß die beiden Halogen-naphthaline gegen Kaliumcyanid ungefähr die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigen, während Brom-benzol und Kaliumcyanid nicht aufeinander einwirken. Bei der Umsetzung von Chlor-kohlensäure-äthylester mit β -Brom-naphthalin bei Gegenwart von Natrium-amalgam konnten wir nach der Verseifung des primär gebildeten β -Naphthoesäure-äthylesters ebenfalls eine geringe Menge (12.5%) β -Naphthoesäure gewinnen.

Ein überraschendes Ergebnis dagegen hatte die Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf β -Brom-naphthalin. Während Acree⁶⁾ bei Verwendung von α -Brom-naphthalin und Magnesium unter sonst gleichbleibenden Bedingungen „in fast quantitativer Weise“ α -Naphthoesäure gewann, erhielten wir bei der Umsetzung mit β -Brom-naphthalin statt der erwarteten Säure neben Naphthalin als Hauptreaktionsprodukt den Kohlenwasserstoff β, β' -Dinaphthyl. Das β -Brom-naphthalin zeigte also hier einen mehr aliphatischen Charakter, indem es sich wie ein aliphatisches Halogenalkyl mit langer Kohlenstoffkette verhielt.

Benz- und Salicylamid setzen sich beide mit β -Brom-naphthalin um, entgegen ihrem verschiedenen Verhalten gegen α -Brom-naphthalin. Wir erhielten 42.3% Benz- β -naphthalid und 18.4% Salicyl- β -naphthalid. Diese Zahlen sind aber keine absoluten, da die schwierige Trennung des β -Brom-naphthalins von den gebildeten Reaktionsprodukten umfangreiche Verluste bedingte. Berücksichtigt man diese Schwierigkeit bei der Reindarstellung, dann zeigt sich, daß bei der Umsetzung der erwähnten Halogenverbindungen mit Benzamid kaum ein Unterschied festzustellen ist; man kann sogar annehmen, daß die beiden Brom-naphthaline in diesem Falle ihr Halogenatom leichter austauschen als das Brom-benzol.

Bei der Herstellung des β -Naphthols aus Natriumacetat und β -Brom-naphthalin betrug die Ausbeute 42.7%, beim α -Naphthol, wie oben erwähnt, nur 12%. Hier weist also das Bromatom der β -Verbindung eine größere Beweglichkeit auf als das in α -Stellung befindliche. Die Einwirkung von Acetanilid auf β -Brom-naphthalin lieferte nur etwa 1.9% Phenyl- β -naphthylamin.

Die Umsetzung von β -Brom-naphthalin mit Phenol und β -Naphthol-kalium, die in glatt verlaufener Reaktion die entsprechenden Äther, und zwar 47.1% β -Naphthyl-phenyl-äther neben 0.7% Naphthalin und 13.0% β, β' -Dinaphthyläther neben 59% Naphthalin, lieferte, zeigt bei der Gegenüberstellung mit den Resultaten von Ullmann und Sponagel⁷⁾ bei der Kondensation der Alkalisalze der Phenole mit Brom-benzol und α -Brom-naphthalin, daß in diesem Falle sowohl Brom-benzol als auch α -Brom-naphthalin reaktionsfähiger als β -Brom-naphthalin sind.

Einen sehr glatten Verlauf nahm schließlich noch die Einwirkung von Benzophenon auf β -Brom-naphthalin bei Gegenwart von Natrium in ätherischer Lösung. Es bildeten sich neben 31.2% Naphthalin 66.2%

⁵⁾ B. 19, 810 [1886].⁶⁾ B. 37, 627 [1904].⁷⁾ A. 350, 90 [1906].

Diphenyl- β -naphthyl-carbinol. Die Umsetzung war also fast quantitativ. Ein Vergleich der Ausbeuten von Diphenyl- β -naphthyl-carbinol und Triphenyl-carbinol, das von Frey⁸⁾ aus Brom-benzol und Benzophenon auch in fast quantitativer Ausbeute dargestellt wurde, ergibt, daß Brom-benzol und β -Brom-naphthalin gegenüber Benzophenon dieselbe Reaktionsfähigkeit besitzen.

Aus den hier angeführten Tatsachen geht hervor, daß die Reaktionsfähigkeit des im Kern befindlichen Halogenatoms nicht nur von der Haftfestigkeit des Halogens abhängt, sondern auch sehr stark durch die Einwirkungsprodukte beeinflusst wird. Wir konnten lediglich feststellen, daß Brom-benzol sich meist weniger reaktionsfähig erwiesen hat, als die beiden Brom-naphthaline, während man nicht behaupten kann, daß sich α -Brom-naphthalin besser umsetzt als β -Brom-naphthalin oder umgekehrt; denn bei diesen Umsetzungen kommt es jeweils auf die einwirkenden Komponenten an.

Beschreibung der Versuche.

1. α -Naphthoesäure, $C_{10}H_7\cdot COOH$.

10 g α -Brom-naphthalin und 11 g Kaliumcyanid wurden in 50 ccm einer 10-proz. wäßrigen Glykol-Lösung bei Gegenwart von 0.5 g Kupfercyanür⁹⁾ und einer Spur Naturkupfer C ca. 31 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde sodann zur Entfernung des Naphthalins mit Wasserdampf destilliert. Beim Ansäuern der zurückgebliebenen alkalischen Lösung fiel die gebildete α -Naphthoesäure aus; Nadeln aus Wasser vom Schmp. 160°. Ausbeute: 1.3 g oder 15.7%. Die Menge des gebildeten Naphthalins betrug 2.8 g oder 46.6%, so daß sich eine Gesamtausbeute von 62.3% ergab.

0.1271 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

$C_{11}H_8O_2$. Ber. C 76.8, H 4.6. Gef. C 76.92, H 4.65.

2. Benz- α -naphthalid, $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$.

9 g α -Brom-naphthalin, 5.2 g Benzamid¹⁰⁾, 3.6 g Kaliumcarbonat und 20 ccm Nitro-benzol wurden bei Gegenwart einer Spur Naturkupfer 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Entfernung des Nitro-benzols mit Wasserdampf blieb ein öliges Körper zurück, der bald erstarrte und zur Beseitigung des nicht angegriffenen Benzamids mit siedendem Wasser behandelt wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des roten Rückstandes aus Alkohol erhielten wir schneeweiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 159–160° (korr.), die in ihren Eigenschaften völlig mit dem Benz- α -naphthalid von Hübner-Ebell¹¹⁾, Bischoff und Walden¹²⁾, Worms¹³⁾ und A. W. Hofmann¹⁴⁾ übereinstimmten. Ausbeute: 5.5 g oder 51.4%.

0.1734 g Sbst.: 9 ccm N (29°, 761 mm). — $C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.67.

3. α -Naphthol, $C_{10}H_7\cdot OH$.

Nach den Angaben von Rosenmund und Harms¹⁵⁾ wurde ein fein gepulvertes Gemisch von 5 g Natriumacetat, 0.5 g Calciumcarbonat und 0.5 g Kupferacetat mit 5 g α -Brom-naphthalin, 10 g H_2O und 15 ccm

⁸⁾ B. **28**, 2516 [1895].

⁹⁾ B. **52**, 1755 [1919].

¹⁰⁾ B. **39**, 1691 [1906].

¹¹⁾ A. **208**, 324 [1881].

¹²⁾ A. **279**, 150 [1894].

¹³⁾ B. **15**, 1814 [1882].

¹⁴⁾ B. **20**, 1798 [1887].

¹⁵⁾ B. **53**, 2232 [1920].

Alkohol 15 Stdn. auf $260-270^{\circ}$ im Rohr erhitzt. Der angesäuerte Rohrinhalt wurde sodann mit Äther behandelt und der ätherische Auszug mit verd. Natronlauge geschüttelt. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure fiel das gebildete α -Naphthol aus. 0.42 g (12% d. Th.). Schmp. (aus Wasser) 95° . Pikrat aus Alkohol: Schmp. $189-191^{\circ}$.

4. β -Naphthyl-phenyl-äther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_5$.

4.5 g Phenol und 2.7 g Kaliumhydroxyd wurden zur Entfernung des gebildeten Wassers einige Zeit auf 200° erhitzt und nach dem Erkalten mit 10 g β -Brom-naphthalin und 0.1 g Naturkupfer C $3\frac{1}{2}$ Stdn. auf 200° und 3 Stdn. auf $240-250^{\circ}$ rückfließend erwärmt, wobei geringe Naphthalin-Abscheidung am Kühlrohr auftrat. Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt bildete ein Öl vom Sdp. $205-210^{\circ}$ (15 mm), das in der Kälte sofort zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Nadeln (aus absol. Alkohol) vom Schmp. 47° , während Ullmann und Sponagel¹⁶⁾ den Schmp. 45° angeben. Ausbeute 5 g Reinprodukt oder 47.1% und 0.7% Naphthalin; aus dem bei der Destillation zurückgewonnenen β -Brom-naphthalin berechnete sich die Ausbeute zu 89.3%. Die geringe Ausbeute an Reinprodukt erklärt sich daraus, daß bei der hohen Destillations-Temperatur ein Teil des Reaktionsproduktes verharzt.

0.1596 g Sbst.: 0.5125 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.1518 g Sbst.: 0.4814 g CO_2 , 0.0747 g H_2O .

$C_{16}H_{12}O$. Ber. C 87.4, H 5.4. Gef. C 87.2, 87.6, H 5.6, 5.5.

5. β, β' -Dinaphthyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$.

Ein Gemisch von 10.6 g β -Naphthol und 4 g Kaliumhydroxyd wurde auf 200° erwärmt und nach Zusatz von 10 g β -Brom-naphthalin und ca. 0.1 g Kupfer 1 Stde. auf 230° und 5 Stdn. auf $270-280^{\circ}$ erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnten durch Destillation mit Dampf 3.6 g oder 59% Naphthalin abgetrieben werden. Bei der Vakuum-Destillation des aufgearbeiteten Reaktionsproduktes, einer schwarzbraunen, zähflüssigen Masse, ging zuerst 0.9 g unverändertes β -Brom-naphthalin über; die Hauptmenge des Destillates bestand aus β, β' -Dinaphthyläther; silberglänzende Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 105° , die die von Merz und Weith¹⁷⁾ angegebenen Eigenschaften des Äthers besaßen. 1.7 g Reinprodukt oder 13% Ausbeute. Die Gesamtumsetzung des β -Brom-naphthalins mit β -Naphthol betrug also 72%.

0.1540 g Sbst.: 0.5024 g CO_2 , 0.0729 g H_2O . — 0.1497 g Sbst.: 0.4856 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$C_{20}H_{14}O$. Ber. C 88.9, H 5.2. Gef. C 88.97, 88.5, H 5.29, 5.34.

6. Benz- β -naphthalid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

5 g β -Brom-naphthalin, 3 g Benzamid, 2.2 g Kaliumcarbonat und 0.1 g Kupfer wurden mit 20 ccm Nitro-benzol nach einem Verfahren von Irma Goldberg 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise wie bei der oben erwähnten α -Verbindung. Weiße Nadeln vom Schmp. $156.5-157^{\circ}$ (korr.). Ausbeute: 2.5 g oder 42.3% d. Th. Bischoff und Walden¹⁸⁾ erhielten diese Verbindung durch Einwirkung

¹⁶⁾ A. **350**, 92 [1906].

¹⁷⁾ B. **14**, 199 [1881].

¹⁸⁾ A. **279**, 152 [1894].

von Benzoylchlorid auf Weinsäure-di- β -naphthalid, Klopsch¹⁹⁾ und Cosiner²⁰⁾ beim Behandeln von β -Naphthylamin mit Benzoylchlorid.

0.1758 g Subst.: 9.2 ccm N (29°, 761 mm). — $C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.8.

7. Salicyl- β -naphthalid, $C_6H_4(OH).CO.NH.C_{10}H_7$.

5 g β -Brom-naphthalin, 3 g Salicylamid²¹⁾, und 2 g Natriumacetat wurden bei Gegenwart von 0.1 g Kupfer in 30 ccm Nitro-benzol 7 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach dem Abtreiben des Nitro-benzols mit Wasserdampf wurde der nichtflüchtige Anteil filtriert und die zurückbleibende braune, schmierige Masse mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, um das unveränderte Salicylamid in Lösung zu bringen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle bildete das Salicyl- β -naphthalid farblose Nadeln vom Schmp. 188—189° (korr.), der mit den Angaben von Senier und Shepherd²²⁾ übereinstimmte. Ausbeute: 1.16 g Reinprodukt oder 18.4%.

0.1699 g Subst.: 8.3 ccm N (30°, 760 mm). — $C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.28.

8. Phenyl- β -naphthylamin, $C_6H_5.NH.C_{10}H_7$.

Nach dem Goldbergschen Verfahren²³⁾ zur Darstellung substituierter Amine wurden 10 g β -Brom-naphthalin, 4 g Acetanilid und 2.5 g Kaliumcarbonat mit 50 ccm Nitro-benzol bei Gegenwart geringer Mengen Kaliumjodid und Naturkupfer C 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung des Nitro-benzols mit Wasserdampf wurde das im Kolben zurückgebliebene wäßrige Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Flüssigkeit blieb ein dunkelrot gefärbtes Öl zurück, das mit 30 ccm Alkohol und 30 ccm konz. Salzsäure verseift wurde. Die heiße salzsaure Lösung wurde nach dem Vertreiben des Alkohols filtriert und schied beim Erkalten 0.2 g oder 1.9% Phenyl- β -naphthylamin aus vom Schmp. 107.5—108°. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten vollständig überein mit den Angaben von Merz und Weith²⁴⁾, Streiff²⁵⁾, Friedländer²⁶⁾, sowie Kym²⁷⁾, die diese Verbindung auf anderen Wegen hergestellt haben.

0.101 g Subst.: 6.05 ccm N (30°, 761 mm). — $C_{16}H_{13}N$. Ber. N 6.4. Gef. N 6.41.

9. β -Naphthol, $C_{10}H_7.OH$.

6 g β -Brom-naphthalin, 5 g Natriumacetat, 0.5 g Calciumcarbonat, sowie 0.5 g Kupferacetat wurden mit 10 ccm Wasser und 15 ccm Alkohol 17 Stdn. auf 220—230° und dann 5 Stdn. auf 260—270° im Rohr erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise, wie beim α -Naphthol. Wir erhielten 1.45 g oder 42.7% β -Naphthol als glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 122°. Pikrat: Schmp. 157—158°.

10. Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf β -Brom-naphthalin:

5.2 g β -Brom-naphthalin wurden in 40 ccm absol. Äther gelöst und mit 0.6 g trocknen Magnesiumspänen, sowie einigen Tropfen frisch destillierten

¹⁹⁾ B. 18, 1585 [1885]. ²⁰⁾ B. 14, 59 [1881].

²¹⁾ I. Goldberg, B. 39, 1692 [1906]. ²²⁾ C. 1909, I 1654.

²³⁾ B. 40, 4541 [1907]; Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 187870 [1907].

²⁴⁾ B. 13, 1299 [1880]. ²⁵⁾ B. 13, 1850 [1880].

²⁶⁾ B. 16, 2075, 2085, 2087 [1883]. ²⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 51, 326 [1895].

Jodmethyls²⁸⁾ versetzt. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Erst nach mehrstündigem Kochen war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest verbraucht. In die auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung wurde nun längere Zeit trockne Kohlensäure eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Eis und verd. Salzsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde mit verd. Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein Gemisch von unangegriffenem β -Brom-naphthalin und Naphthalin überging. Der nicht flüchtige Anteil bestand aus β, β' -Dinaphthyl vom Schmp. 187° aus Benzol, das in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem von Ferko²⁹⁾ hergestellten Produkt übereinstimmte. Ausbeute: ca. 1.8 g oder 28.5 %. Pikrat (orange-farbene Nadeln aus Benzol): Schmp. 184–185°.

Das nach der Wasserdampf-Destillation und dem Absaugen des β, β' -Dinaphthyls erhaltene alkalische Filtrat wurde mit konz. Salzsäure versetzt, wobei nur eine leichte Trübung, aber kein Niederschlag entstand. Die zu erwartende β -Naphthoesäure hatte sich also nicht gebildet.

11. β -Naphthoesäure aus Chlor-kohlensäure-äthylester und β -Brom-naphthalin.

12 g Ester wurden mit 10 g β -Brom-naphthalin und 283 g 1-proz. Natrium-amalgam 3 Stdn. erhitzt, und zwar 1 Stde. auf 110° und 2 Stdn. auf 140–150°. Hierbei entstand eine graue feste Masse, deren Aufarbeitung nach einer Vorschrift von Eghis³⁰⁾ erfolgte. Durch wiederholte Extraktion mit heißem Äther konnte ein Teil des Reaktionsproduktes in Lösung gebracht werden. Der in Äther unlösliche Rückstand, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, konnte als β -Quecksilbernaphthyl vom Schmp. 238° identifiziert werden. Der gelbe ätherische Auszug hinterließ nach dem Abdestillieren ein rotes Öl von ester-artigem Geruch, das durch Erhitzen mit alkohol. Kalilauge verseift wurde. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols ging bei der Wasserdampf-Destillation des angesäuerten Rückstandes ein Gemisch von Naphthalin und unverändertem β -Brom-naphthalin über. Der nicht flüchtige Anteil wurde mit Natronlauge versetzt, von Ungelöstem, das noch aus unverändertem Brom-naphthalin bestand, abfiltriert und angesäuert, wobei 1 g oder 12.5 % β -Naphthoesäure ausfiel, die aus Wasser umkrystallisiert, den in der Literatur angegebenen Schmp. von 182° zeigte.

0.1088 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.8, H 4.6. Gef. C 76.65, 77.00, H 4.69, 4.72.

12. β -Naphthoesäure aus Kaliumcyanid und β -Brom-naphthalin.

10 g β -Brom-naphthalin wurden mit 11 g Kaliumcyanid, 0.5 g Kupfercyanür und einer Spur Ullmannschen Naturkupfers ca. 31 Stdn. in wäßriger Glykol-Lösung zum Sieden erhitzt. Die Isolierung der gebildeten Säure geschah in analoger Weise, wie bei der isomeren α -Naphthoesäure. Ausbeute: 1.15 g oder 13.85 %; farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 182°.

²⁸⁾ Acree, B. **37**, 627 [1904].

²⁹⁾ B. **20**, 662 [1887].

³⁰⁾ A. **154**, 250–251 [1870].

13. Diphenyl- β -naphthyl-carbinol, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C.OH$.

Nach den Angaben von Acree³¹⁾, der das isomere Diphenyl- α -naphthyl-carbinol herstellte, wurden 9.1 g Benzophenon und 10.3 g β -Brom-naphthalin in 50 g wasser-freiem Äther gelöst und bei Gegenwart von 2.5 g Natrium in Drahtform 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung, die nach einer Vorschrift von Frey³²⁾ erfolgte, wurde das Reaktionsgemisch zunächst zur Entfernung des nicht angegriffenen Natriums mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielten wir ein gelbes Öl, das mit Wasserdampf destilliert wurde, wobei 2 g oder 31.2 % Naphthalin gewonnen wurden. Als Destillations-Rückstand blieb eine feste, gelbe Masse, die aus Benzin umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 114.5° hatte und als Diphenyl- β -naphthyl-carbinol erkannt wurde. Ausbeute: 10.2 g Reinprodukt oder 66.2 %; mithin betrug die Gesamt-Umsetzung 97.4 %.

0.1094 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₃H₁₈O. Ber. C 89.0, H 5.8. Gef. C 89.0, H 5.96.

Die Bestimmung des Broms in der wäßrigen Lösung nach Volhard ergab quantitative Umsetzung von β -Brom-naphthalin mit Benzophenon. Das Diphenyl- β -naphthyl-carbinol wurde bereits von Ullmann und Anna Mourawiew-Winigradoff³³⁾ durch Einwirkung von β -Phenyl-naphthylketon auf Brombenzol-magnesium hergestellt.

60. W. Manchot und O. Scherer: Über quantitative Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titrieren mit Silber-Lösung.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Bei meinen Arbeiten über Kohlenoxyd-Verbindungen machte sich Bedarf nach einer bequemen und handlichen Methode der Kohlenoxyd-Bestimmung geltend, und wir haben deshalb Versuche angestellt, um eine solche Methode auszuarbeiten. Die bisher benutzten Methoden zur Kohlenoxyd-Bestimmung sind nicht gerade bequem. Kupferchlorür in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung hat den Nachteil, daß das Kohlenoxyd nur in umkehrbarer Form gebunden wird und daher der Partialdruck des Kohlenoxydes eine Rolle spielt. Man trifft häufig in der Literatur Verstöße gegen dieses Prinzip an, dessen Vernachlässigung nur dann zulässig ist, wenn man einen großen Überschuß von CuCl anwendet. Manchot und Friend¹⁾ haben früher ca. 8 g CuCl auf je 20 ccm CO vorgeschlagen. Da das Kupferchlorür im Handel meist nur in recht minderwertiger Qualität zu haben ist, muß man es immer wieder selber herstellen; denn es ist wegen der Umkehrbarkeit der CO-Bindung prinzipiell falsch, einmal benutzte Lösungen überhaupt wieder zu gebrauchen²⁾. Außerdem kommt noch in Betracht, daß die Dampfspannung der stark salzsauen, namentlich aber der ammoniakalischen Kupferchlorür-Lösungen von der des Wassers merklich abweicht und hierdurch ziemliche Fehler entstehen können, oder aber eine Überführung in

³¹⁾ C. 1903, II 197.

³²⁾ B. 28, 2516 [1895].

³³⁾ B. 38, 2218 [1905].

¹⁾ A. 359, 100 [1908].

²⁾ vergl. Manchot und Friend, a. a. O.