

Berechnet für $C_6 H_2 Cl_2 (NH_2)_2$.
Cl 40.11

Gefunden.
Cl 40.00.

Ich gedenke diese Untersuchungen fortzusetzen und werde über ihren weitem Verlauf seiner Zeit berichten.

Hard, bei Zürich, 20. November 1874.

Untersuchungen über die synthetische Darstellung der aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

XI.

460. Julijan Grabowski: Ueber Dinaphtylmethan und einige seiner Derivate.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Dinaphtylmethan.

Naphtalin reagirt mit Methylal unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ausserordentlich stark. Es war daher ziemlich schwer, die Bedingungen zu finden, bei welchen man leicht die Bildung von weiteren Condensationsprodukten vermeiden kann. Die Verdünnung mit Eisessig hat sich bei weitem als unzureichend erwiesen, und man musste andere Verdünnungsmittel suchen, bei welchen die Reaction besser gemässigt werden konnte. Die beste Darstellungsmethode ist die folgende. In 20 Thl. Chloroform werden 5 Thl. Naphtalin aufgelöst und mit 1 Thl. Methylal zusammengemischt, dann mit kaltem Wasser abgekühlt und unter fortwährendem Abkühlen 10 Tbl. conc. Schwefelsäure in kleinen Quantitäten zugesetzt. Bei dem Zusetzen von Schwefelsäure muss das Ganze stark geschüttelt werden; hat man alle Schwefelsäure zugesetzt, so bleibt die ganze Mischung unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden ungefähr 30 Thl. Wasser zugesetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand auf dem Seihtuche abgeseiht, mit Wasser ausgewaschen, mit Aether ausgekocht, der ätherische Auszug durch das Seihtuch abfiltrirt, auf dem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Aether auf dem Wasserbade vollkommen abdestillirt. Die zurückbleibende Masse wird auf freiem Feuer aus einer Retorte destillirt, bis die Temperatur über 300° steigt; dann wird die Retorte abgekühlt, die erhaltene pechartige, schwarze Masse in eine kleinere Retorte gebracht und weiter auf freiem Feuer destillirt.

Auf diese Weise erhält man ein dunkelgelb gefärbtes Destillat, das beim Zusammenreiben mit Alkohol vollkommen krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schon

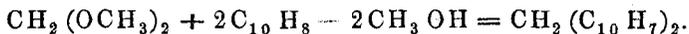
ziemlich reines Dinaphtylmethan liefert. Bei der ersten Krystallisation, nach der Abkühlung, setzt sich zuerst eine braune, ölige Masse ab, von welcher die klare Lösung abgegossen wird. Man erhält dadurch viel schneller das reine Dinaphtylmethan. Uebrigens reicht schon ein doppeltes Krystallisiren aus, um einen fast vollkommen reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das rohe Destillat beträgt ungefähr das doppelte Gewicht von dem angewandten Methylal; jedoch ist die Ausbeute an reinem Dinaphtylmethan kaum der Quantität von Methylal gleich.

Das reine Dinaphtylmethan ist in Aether, Chloroform und Benzol sehr löslich. Aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt es nach dem Abkühlen in kurzen, farblosen Prismen, die sich in ungefähr 15 Thl. siedendem und 120 Thl. kaltem Alkohol lösen. Je reiner der Kohlenwasserstoff ist, desto feiner sind die Prismen. Er schmilzt bei 109° und erstarrt langsam zu einer strahlig krystallinischen, farblosen Masse. Er destillirt über 360° ohne Zersetzung und scheint eine ziemlich hohe Temperatur zu ertragen, da die bei der ersten Krystallisation sich zuerst absetzende ölige Masse bei dem Destilliren durch eine glühende, mit Bimstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel von dem Dinaphtylmethan liefert.

Das Dinaphtylmethan, aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}$.

Berechnet für $C_{21}H_{16}$.		Gefunden.	
		1.	2.
C_{21}	252 94.03	93.56	93.90
H_{16}	16 5.97	6.05	6.06
	<hr/> 268 100.00.		

Die Entstehung des Dinaphtylmethans erklärt sich durch die folgende Gleichung:



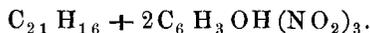
Es war vor Allem interessant, die Oxydationsprodukte kennen zu lernen, da man die Bildung eines Ketons erwarten durfte, welches geeignet ist, festzustellen, ob die Methangruppe sich mit den Naphtalingruppen in der α - oder β -Stellung verbindet. Ich habe deswegen das Dinaphtylmethan mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure 3 Tage gekocht und in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° während 20 Stunden erhitzt, aber in beiden Fällen nur fast vollkommen unverändertes Dinaphtylmethan erhalten.

Mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade 6 Stunden digerirt, bildet es eine Sulfosäure, die nicht näher untersucht wurde.

Mit Pikrinsäure, Salpetersäure und Brom bildet Dinaphtylmethan gut characterisirte Verbindungen, die in Folgendem beschrieben sind.

Pikrinsäure und Dinaphtylmethan.

Dinaphtylmethan verhält sich gegen Pikrinsäure ziemlich merkwürdig; es verbindet sich nämlich nicht mit einem, sondern mit zwei Molekülen Pikrinsäure und liefert eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung



Es verbindet sich hier eine jede Naphtalingruppe mit einem Molekül Pikrinsäure, und man sieht daraus, wie vorsichtig man bei der Bestimmung der Molekulargrösse eines complicirten Kohlenwasserstoffes aus der Pikrinsäureverbindung sein muss.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Mol. Dinaphtylmethan mit 2 Mol. Pikrinsäure in der möglichst geringen Menge von siedendem Chloroform auflöst und zusammenmischt. Nach dem Erkalten setzen sich rotgelbe Prismen ab, die, mit Chloroform ausgewaschen, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt, die folgenden Zahlen lieferten:

	Berechnet.		Gefunden.	
C ₃₃	396	54.55	—	54.29
H ₂₂	22	3.03	—	3.26
N ₆	84	11.57	11.34	11.69
O ₁₄	224	30.85	—	—
	726	100.00.		

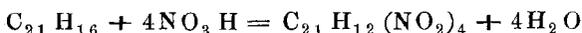
Diese Verbindung schmilzt bei 142^o—143^o; mit Alkalien und Ammoniak wird sie leicht zersetzt und verpufft beim Erhitzen schwach.

Tetranitrodinaphtylmethan.

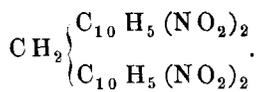
Rauchende und sogar gewöhnliche Salpetersäure wirkt sehr leicht auf Dinaphtylmethan ein. Das Dinaphtylmethan löst sich bald in 10 Th. rauchender Salpetersäure in der Kälte auf; nach 12—14 Stunden setzen sich kleine, rhombische, fast farblose Krystalle ab, die, von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit Eisessig und nachher mit Alkohol ausgewaschen und ausgekocht, im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung C₂₁H₁₂N₄O₈ zeigten.

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₂ N ₄ O ₈ .		Gefunden.
C ₂₁	252	56.25	56.53
H ₁₂	12	2.68	2.97
N ₄	56	12.50	12.11
O ₈	128	28.57	—

Es ist also ein vierfach nitrirtes Dinaphtylmethan nach der Gleichung:



entstanden, wahrscheinlich



Die leichte Nitrirung des Dinaphtylmethans ist sehr auffallend. Es scheint die Anwesenheit der Methangruppe die Nitrirung zu erleichtern, da ich auch von Dinaphtyltrichloräthan und Dinaphtyldichloräthylen schon in der Kälte nur vierfach nitrierte Substitutionsprodukte erhalten habe.

Die zuerst fast farblosen, rhombischen Blättchen von Nitrodinaphtylmethan färben sich bald an dem Lichte goldgelb. Es scheint sich zwischen 260^0 — 270^0 vollkommen zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es fast unlöslich; Anilin löst es ziemlich leicht auf.

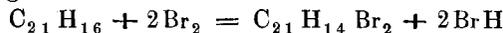
Der entsprechende Amidokörper wurde nicht untersucht.

Dibromdinaphtylmethan.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Mol. Dinaphtylmethan in Aether löst und unter Abkühlen mit kaltem Wasser langsam 2 Mol. Brom zusetzt. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, und bald setzt sich eine schwere, ölige Flüssigkeit ab, die nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch erstarrt. Diese krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem, dann mit heissem Alkohol ausgewaschen, in wenig siedendem Benzol aufgelöst und umkrystallisirt. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist es besser, nach dem Auflösen in Benzol ungefähr die Hälfte Alkohol zuzusetzen. Die auf diese Weise gereinigte Substanz hat, mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $\text{C}_{21} \text{H}_{14} \text{Br}_2$ gezeigt.

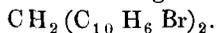
Berechnet für $\text{C}_{21} \text{H}_{14} \text{Br}_2$.			Gefunden.	
			1.	2.
C_{21}	252	59.15	59.19	—
H_{14}	14	3.30	3.50	—
Br_2	160	37.55	—	37.35
	<u>426</u>	<u>100.00.</u>		

Sie ist also ein zweifach gebromtes Dinaphtylmethan, das nach der Gleichung:



entsteht.

Das Dibromdinaphtylmethan zersetzt sich zum kleineren Theil bei der Destillation. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge bleibt es unversehrt. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich:



Es krystallisirt aus Alkohol-Benzol in farblosen, kurzen Nadeln, die sich in Warzen vereinigen und schmilzt bei 193^0 . In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Chloroform viel leichter löslich.