

## 68. Julian Grabowski: Ueber die Verbindungen von Naphtalin mit Chloral.

(Eingegangen am 9. Februar.)

### $\alpha$ - und $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan.

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass Naphtalin und Chloral bei Gegenwart von Schwefelsäure unter Austritt von Wasser sich zu Dinaphtyltrichloräthan verbinden und zwar nach folgender Gleichung:



Die beste Darstellungsmethode für die obige Substanz ist die folgende. Zu einem Gemisch von drei Theilen Chloral, acht Theilen Naphtalin und sechs Theilen Chloroform werden unter fortwährendem Umrühren sechs Theile englische und später die gleiche Quantität rauchende Schwefelsäure zugesetzt. Das Gemisch färbt sich anfangs roth, später violett und allmählig verschwinden die Naphtalinkristalle. Sobald das Gemenge blauviolett erscheint, wird es faserig und die Reaction ist beendet. Da das Gemisch bei Zusatz von Schwefelsäure sich erwärmt, so ist es nöthig zu kühlen. Sobald die Temperatur sich nicht mehr erhöht, wird das Gemisch mit 15–20 Theilen kalten Wassers versetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand zunächst mit kaltem Wasser ausgewaschen, nachher mit 10–15 Theilen Wasser ausgekocht und filtrirt. Das auf dem Filter gesammelte, in Alkohol unlösliche Produkt wird in dem gleichen Gewichte siedenden Benzols gelöst, filtrirt, worauf sich beim Erkalten des heissen Filtrats  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan abscheidet. Hr. Hinze hatte die Güte die Krystallform zu bestimmen und mir darüber Folgendes mitzutheilen:  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan krystallisirt im biklinometrischen System. Das Verhältniss der Klinodiagonalen zur Orthdiagonale

$$a : b = 1.8766 : 1$$

und die Axenschiefe:

$$a c = 97^\circ 4'.$$

$\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan ist unlöslich in kaltem Alkohol, nur wenig in siedendem und in Aether, sehr leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Anilin. Es schmilzt bei  $156^\circ \text{C}$ . Bei der Destillation verliert es ein Molekül Salzsäure und geht in das  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen über. Wird indessen statt des durch Krystallisation gereinigten Dinaphtyltrichloräthans das rohe, nur mit Wasser ausgewaschene Produkt der Destillation unterworfen, so wird nicht allein das  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen, sondern auch gleichzeitig das isomere  $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen erhalten. Obgleich ich bisher das zweite Dinaphtyltrichloräthan in analytisch reinem Zustande nicht erhalten habe, so unterliegt es doch keinem Zweifel, dass bei der Einwirkung von Chloral auf Naphtalin gleichzeitig zwei isomere Dinaphtyltrichloräthane ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 224.

stehen. Die erste derselben, d. h. die  $\alpha$ -Verbindung, findet sich vorwiegend in den alkoholischen Laugen, worin sie bedeutend leichter löslich ist und in dem Maasse, als der Alkohol verdunstet, scheidet sie sich daraus in Form von drusigen Krystallen oder harzigen Massen ab, die jedoch noch immer grössere Quantitäten der  $\beta$ -Verbindung einschliessen. Bei der Destillation geht die  $\alpha$ -Verbindung ebenfalls unter Austritt von einem Molekül Salzsäure in das  $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen über.

Wird  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilösung gekocht, so verliert es ein Molekül Salzsäure und geht in das  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen über. Mit einem Gemisch von 10 Theilen Kaliumbichromat und 15 Theilen Schwefelsäure (verdünnt mit drei Theilen Wasser) gekocht, unterliegt es keiner Veränderung. Bis auf  $180^{\circ}$  C. damit erhitzt, geht es nach Verlauf von 24 Stunden vollständig in das  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen über. In Chloroform gelöst und mit Brom behandelt entwickelt es Bromwasserstoff, es wurde indessen das gebromte Produkt nicht näher untersucht. Mit rauchender Salpetersäure bildet es Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan. Mit Zinkstaub erhitzt bildet es  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen, Naphtalin, einen flüssigen und zwei bei gewöhnlicher Temperatur feste Kohlenwasserstoffe, d. h. das Dinaphtylacetylen und das Dinaphtylanthrylen. Blei- und Zinkoxyd liefern damit vorwiegend das Dinaphtylanthrylen, Natronkalk dagegen hauptsächlich das Dinaphtylacetylen.

#### $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen.

Man erhält diese Verbindung nach dem Abdestilliren des Alkohols aus den von der Darstellung des Dinaphtyltrichloräthans zurückgebliebenen Laugen. Die rückständige harzige Masse wird mit 20 pCt. ihres Gewichtes Kalk versetzt und das Gemenge destillirt. Das erhaltene Destillat wird in möglichst wenig heissem Benzol gelöst, woraus sich nach zehn bis fünfzehn Stunden das  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen fast vollständig abscheidet, während die davon abgessene Lauge die  $\alpha$ -Verbindung enthält. Die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückgebliebene Masse wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Das  $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen, bei  $120^{\circ}$  getrocknet, hat die Zusammensetzung  $C_{22}H_{14}Cl_2$ .

	Gefunden.			Berechnet.
C	75.46	75.30	75.40	75.6
H	4.30	4.30	4.09	4.0
Cl	20.40	—	—	20.4.

Es schmilzt bei  $149$ — $150^{\circ}$ , löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Im Allgemeinen scheint die  $\alpha$ -Ver-

bindung gegen chemische Agentien viel weniger beständig zu sein als die entsprechende  $\beta$ -Verbindung.

### $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen.

Anfangs habe ich diese Verbindung durch Kochen des  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthans mit alkoholischer Kalilösung erhalten. Viel bessere Ausbeute jedoch ergibt das mit Alkohol ausgekochte rohe Dinaphtyltrichloräthan, der Destillation unterworfen. Man braucht dann das so erhaltene Produkt zur völligen Reinigung nur einige Male aus heissem Benzol umzukrystallisiren. Das reine  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Chloroform, sehr leicht dagegen in Benzol und heissem Naphtalir. Aus Benzol krystallisirt es in kurzen, prismatischen Säulen, die bei  $219^{\circ}$  schmelzen und über  $360^{\circ}$  sieden. Man kann aber die Substanz ohne Zersetzung überdestilliren. Sowohl das durch Destillation als wie auch das durch Kochen des  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthans mit alkoholischem Kali erhaltene Produkt hat die Zusammensetzung  $C_{22}H_{14}Cl_2$ .

	Gefunden.			Berechnet.
C	75.37	75.50	75.44	75.6
H	4.29	4.26	4.11	4.0
Cl	20.00	—	—	20.4.

In Chloroform gelöst und mit Brom behandelt bildet es unter Entwicklung von Bromwasserstoff ein gut krystallisirendes, gebromtes Derivat, das aber nicht weiter untersucht wurde. Mit rauchender Salpetersäure liefert es das Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen.

### Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan.

Man erhält diese Verbindung durch Behandlung des gepulverten  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthans in der Kälte mit 10 Theilen rauchender Salpetersäure. Das anfangs auf der Flüssigkeit schwimmende Pulver löst sich allmählig darin auf und nach Verlauf von einigen Tagen setzt sich auf dem Boden des Gefässes ein krystallinisches Produkt ab, das von der Salpetersäure getrennt, mit Eisessig ausgewaschen, dann damit gekocht und schliesslich noch mit Benzol ausgewaschen, die Zusammensetzung  $C_{22}H_{11}N_4O_8Cl_3$  besitzt.

	Gefunden.	Theorie.
C	46.81	46.68
H	2.13	1.95
Cl	18.86	18.83.

Das Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthan ist ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver, das, auf Platinblech erhitzt, schwach verpufft. Es schmilzt bei  $258^{\circ}$  C. und ist unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Die Nitroverbindungen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphtyldichlor-  
äthylens.

Man erhält diese beiden Substanzen genau nach der obigen Vorschrift. Nur eine von ihnen und zwar das Tetranitro- $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen wurde analysirt und ergab mit der Formel  $C_{22}H_{10}N_4O_8Cl_2$  übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden.	$C_{22}H_{10}N_4O_8Cl_2$ verlangt:
C	50.01	49.90
H	2.09	1.90
N	10.70	10.59
Cl	13.63	13.42.

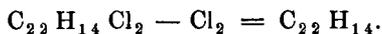
Man kann indessen kaum bezweifeln, dass auch die entsprechende  $\alpha$ -Verbindung die gleiche Anzahl von Nitrogruppen enthält. Das Tetranitro- $\alpha$ -Dinaphtyldichloräthylen schmilzt bei 213—214° C., während die entsprechende Tetranitro- $\beta$ -Verbindung erst bei 292—293° C. schmilzt. Die Differenz in dem Schmelzpunkte der nitrirten Produkte ist daher fast die gleiche, wie die ihrer Muttersubstanzen.

Dinaphtylacetylen.

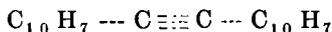
Wie schon erwähnt, entsteht dieser Kohlenwasserstoff beim Erhitzen des Dinaphtyltrichloräthans mit Zinkstaub, Bleioxyd, Zinkoxyd oder Natronkalk. Man erhält die beste Ausbeute, wenn das Erhitzen in einem aus schwer schmelzbaren Glase bestehenden, an einem Ende rund zugeschmolzenen Rohre von 8 — 10 Mm. Durchmesser und 45 — 50 Ctm. Länge ausgeführt wird. Die Röhren werden am zweckmässigsten mit einem Gemisch von 1 Theil  $\beta$ -Dinaphtyldichloräthylen mit 10 Theilen feinkörnigen Natronkalkes beschickt und die Länge der Beschickung darf nicht 25 Ctm. übersteigen, hierauf kommt eine etwa 10 Ctm. lange Schicht von reinem Natronkalk und das freie Ende des Rohres muss mindestens ebenfalls 10 Ctm. lang sein. Ein solches Rohr wird nun auf einem gewöhnlichen Verbrennungsofen, der nur leicht geneigt gegen das offene Ende des Rohres gestellt wird, bis zur schwachen Rothglühhitze erhitzt. Man beginnt das Erhitzen zunächst beim reinen Natronkalk und schreitet langsam gegen das geschlossene Ende des Rohres zu. Man erhält so ein schwarzes, harziges Destillat, das nach mehrfachem Rectificiren mit Aether ausgezogen wird. Die filtrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten kleine, nadelförmige Krystalle des Dinaphtylacetylens zurück, die aus Aether und nachher aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, mit der Formel  $C_{22}H_{14}$  übereinstimmende Zahlen ergaben.

	Gefunden.				Berechnet für $C_{22}H_{14}$ .
C	94.15	94.17	94.55	94.46	94.96
H	5.26	5.11	5.15	5.11	5.04.
					21*

Die Entstehung des Dinaphtylacetylen geschieht nach der Gleichung:



Durch die Arbeiten von G. Goldschmidt und E. Hepp wissen wir, dass das Diphenyltrichloräthan und andere ihm verwandte Substanzen mit Zinkstaub erhitzt, Stilben und dessen Homologe liefern. Es ist darnach sehr wahrscheinlich, dass das Dinaphtylacetylen folgende molekulare Struktur besitzt:



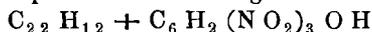
und also das Tolan der Naphtalinreihe ist:



Das Dinaphtylacetylen schmilzt bei 225°, und destillirt oberhalb 360°. Es scheint sich jedoch dabei zu zersetzen und in das Dinaphtylanthrylen überzugehen. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen, seidenglänzenden Nadeln. Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte behandelt, liefert es eine, noch bei 360° C. nicht schmelzende Nitroverbindung.

#### Dinaphtylanthrylen <sup>1)</sup>.

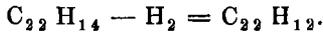
Dieser Kohlenwasserstoff entsteht anscheinend unter den gleichen Bedingungen wie das Dinaphtylacetylen und fast stets als dessen Begleiter. Am leichtesten wird das Dinaphtylanthrylen jedoch erhalten durch Erhitzen des  $\beta$ -Dinaphtyltrichloräthans mit 15 Theilen Zinkoxyd bis zur dunkeln Rothglühhitze. Die Operation wird genau wie bei der Darstellung des Dinaphtylacetylen ausgeführt, nur muss das Rohr etwas enger sein. Das erhaltene, dunkel gefärbte Destillat wird mit Aether ausgekocht und filtrirt. Das auf dem Filter zurückgebliebene Dinaphtylanthrylen wird durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimation zwischen 280—300° gereinigt. So gewonnen, bildet es grosse, violett gefärbte Krystallblätter, die aber noch immer etwas Chlor enthielten. Auf diesem Wege lässt sich die Substanz nicht weiter reinigen und für die Reindarstellung mittelst der Pikrinsäureverbindung sind grössere Mengen des Dinaphtylanthrylen erforderlich. Die bei 120° getrocknete Substanz enthielt 94.2 pCt. C und 4.1 pCt. H, wonach das Verhältniss von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 22:11.5, während nach der Formel  $C_{22}H_{12}$  das Verhältniss von C zu H wie 22:12 ist. Dinaphtylanthrylen, in Chloroform gelöst, giebt mit Pikrinsäure eine krystallisirende Verbindung, die bei der Analyse 67.0 pCt. Kohlenstoff und 3.5 pCt. Wasserstoff ergab. Die Formel



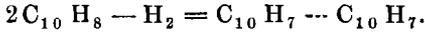
verlangt C — 66.5 pCt. und H — 3.0 pCt. Unter der Annahme, dass

<sup>1)</sup> Ich habe früher den Kohlenwasserstoff vorläufig Acetylen des Dinaphtyls genannt. Meine Inaugural-Dissertation. Strassburg 1874.

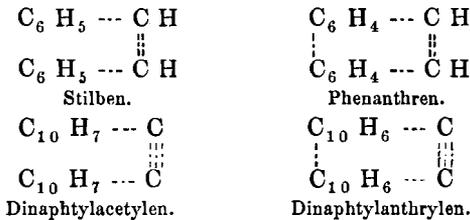
das Dinaphtylanthylen die Zusammensetzung  $C_{22}H_{12}$  hat, unterscheidet es sich von dem Dinaphtylacetylen nur durch ein Minus von  $H_2$



Wie bekannt, geht das Naphtalin unter dem Einflusse der Hitze oder oxydirender Agentien unter Verlust von zwei Atomen Wasserstoff in das Dinaphtyl über



Andererseits wissen wir, dass solche Verkettung aromatischer Gruppen nicht allein zwischen zwei verschiedenen Molekülen, sondern auch innerhalb desselben Moleküls erfolgen kann wie z. B. bei der Entstehung des Phenanthrens aus dem Stilben. Da nun die Bildung des Dinaphtylanthyrens unter der gleichzeitigen Einwirkung hoher Temperatur und oxydirender Agentien, wie dies die genannten Metalloxyde sind, stattfindet <sup>1)</sup>, so lässt sich die Beziehung des Dinaphtylanthyrens zu Dinaphtylacetylen durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das sublimirte Dinaphtylanthyren schmilzt bei  $270^{\circ}$ . Mit rauchender Salpetersäure liefert es eine Nitroverbindung, die bei  $360^{\circ}$  noch nicht schmilzt und bei höheren Temperaturen sich unter schwacher Verpuffung zersetzt. Aus der Pikrinsäureverbindung abgesehen, scheint es vollkommen weiss zu sein. Ich erhielt jedoch diesen Körper in so geringen Quantitäten, dass seine weitere Untersuchung aufgegeben werden musste.

Prof. A. Baeyer's Laboratorium.

### 69. Aug. Laubenheimer: Zur Geschichte der Nitroverbindungen. (Eingegangen am 11. Februar.)

Wie ich früher gezeigt habe <sup>2)</sup>, reagiren Orthodinitroderivate mit Ammoniak und mit Natronlauge in der Weise, dass eine der Nitrogruppen durch  $NH_2$ , resp.  $OH$  ersetzt wird. Kommt nun der Nitro-

gruppe die Formel  $\text{---N} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array}$  zu, so sollte man erwarten, dass z. B.

<sup>1)</sup> C. Gräbe. Diese Berichte VI, 125.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1826.