

beide Gase im Verhältniss von 1:1, die dreibasischen aber ebenfalls beide Gase im Verhältniss von 1:2 liefern. Sollte dieses Gesetz durch weitere Erfahrungen eine Bestätigung finden, so wäre hiermit eine neue Methode zur Bestimmung der Basicität der Säuren gegeben.

Budapest, Laboratorium des Prof. Ballo.

101. A. Lehne: Ueber die Condensation von Benzhydrol und Naphtalin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 26. Februar 1880.)

Nachdem durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer ¹⁾ der sichere Nachweis geliefert, dass die Anilinfarbstoffe sich von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan und Tolyldiphenylmethan, ableiten, schien es von Interesse, ein Naphtyldiphenylmethan darzustellen, und an den entsprechenden Derivaten desselben zu studiren, ob und in welcher Weise die Naphtylgruppe auf die Farbstoffbildung verändernd einwirke. Im Folgenden erlaube ich mir die ersten Resultate der dahin zielenden Versuche, welche ich auf Veranlassung des Hrn. E. Fischer unternahm, mitzutheilen.

Um zu dem gewünschten Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, erschien es im Hinblick auf die Schrank-Hemilian'sche Synthese des Triphenylmethans aus Benzhydrol und Benzol ²⁾ am geeignetsten, entweder Naphtylphenylcarbinol und Benzol oder Benzhydrol und Naphtalin zu condensiren. Nach meinen Erfahrungen führt nur die letztere Methode zu einem Produkt, dessen Eigenschaften es als Naphtyldiphenylmethan erscheinen lassen.

10 Theile reines Benzhydrol werden mit 15 Theilen Naphtalin und 15 Theilen Phosphorsäureanhydrid im Oelbade 4—5 Stunden lang auf 140—145° erhitzt. Die braungefärbte Reactionsmasse erstarrt nach kurzer Zeit; sie wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und in Aether gelöst. Man trocknet mit Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und fractionirt über freiem Feuer. Ueber der Thermometergrenze geht ein hellgelbes Oel über, welches zum Theil sofort erstarrt und sich durch Behandeln mit Ligroin oder Eisessig in eine weisse Krystallmasse umwandelt. Die Substanz wurde zweimal aus Aether umkrystallisirt, und einige Stunden bei 120° getrocknet; die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{23}H_{18}$	Gefunden	
C	93.87	93.80	93.61
H	6.13	6.18	6.15.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 194, 242.

²⁾ Diese Berichte VII, 1203.

Der Kohlenwasserstoff löst sich in absolutem Alkohol und Ligroin sehr schwer, in Aether und Eisessig leichter, sehr leicht in Benzol. Je nach Beschaffenheit und Menge des angewandten Lösungsmittels erhält man einmal Krystalle, welche bei 134° , das andere Mal solche, welche bei 149° schmelzen. Es gelingt leicht durch Umkrystallisiren oder Schmelzen die erste Modification in die zweite überzuführen.

Der Kohlenwasserstoff sublimirt unzersetzt.

Synthese und analytische Resultate sprechen sehr dafür, dass dem Körper die Zusammensetzung eines Naphtyldiphenylmethans zukommt; entscheidend für diese Ansicht wäre die Darstellung des dem Triphenylcarbinol entsprechenden Naphtyldiphenylcarbinols. Diese Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das Carbinol ist mir allerdings bis jetzt weder mit Chromsäure in Eisessiglösung noch mit Fittig's Oxydationsgemisch gelungen; bei letzterem Verfahren erhielt ich geringe Mengen einer Säure.

Wenn man 2 g des reinen Kohlenwasserstoffs am Rückflusskühler mit 12 g Kalidichromat und 18 g Schwefelsäure, welche mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt ist, erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und es ist lebhaftere Kohlensäureentwicklung zu beobachten. Nach achtstündigem Kochen findet sich am Boden des Gefässes eine feste, grünliche Reactionsmasse. Nach mehrmaliger Behandlung mit heissem Wasser wurde dieselbe mit kohlensaurem Natrium ausgekocht, die rothe Lösung von dem bröckligen, braunen Rückstande abfiltrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Wenn dieser zum grössten Theil verflüchtigt ist, erhält man die Säure in kleinen, gelben Krystallen, die nach einmaligem Umkrystallisiren farblos sind und constant bei $205-206^{\circ}$ schmelzen. Die geringe Ausbeute machte die nähere Untersuchung bis jetzt unmöglich. Aus dem in Soda unlöslichen Theile des Oxydationsproduktes gelang es vorläufig nicht, Krystalle zu erhalten.

Die Entstehung der Säure unterscheidet den Kohlenwasserstoff scharf von dem Hemilian'schen Diphenylenphenylmethan, $C_{19}H_{14}$, mit welchem er in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen Aehnlichkeit hat. Diphenylenphenylmethan liefert nämlich bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure ¹⁾, deren Schmelzpunkt bei $93-94^{\circ}$ liegt.

Ueber Naphtylphenylcarbinol.

Bei meinen ersten Versuchen zum Naphtyldiphenylmethan zu gelangen, war ich vom α -Naphtylphenylketon ausgegangen. Dieses wurde nach der von S. Grucarevic und V. Merz ²⁾ angegebenen Methode aus Benzoylchlorid und Naphtalin unter Zinkzusatz mit Leich-

¹⁾ Diese Berichte XI, 838.

²⁾ Diese Berichte VI, 1238.

tigkeit in grösserer Menge erhalten. Die Ueberführung desselben in α -Naphthylphenylcarbinol bietet keinerlei Schwierigkeiten. Man reducirt in weingeistiger Lösung mit Natriumamalgam, destillirt den Alkohol ab, wäscht das zurückbleibende, rothe Oel gut mit Wasser aus, löst mit Aether, trocknet und fractionirt. Ueber 360° geht das Carbinol als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch über, welches nach längerem Stehen fest wird. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht, in Ligroin sehr schwer löslich; es scheidet sich aus den Lösungsmitteln meistens in weissen, warzigen Krystallen ab, welche constant bei 86.5° schmelzen:

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{17}H_{14}O$	Gefunden
C	87.17	87.33
H	5.98	5.89.

Mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid bildet das Carbinol prächtig blauviolett gefärbte Condensationsprodukte.

Es sei hier noch kurz erwähnt, dass bei unvollständiger Reduction des α -Naphthylphenylketons auf Wasserzusatz ein krystallinischer Körper gefällt wird, der wahrscheinlich dem Benzhydroläther entsprechend zusammengesetzt ist. Aus ätherischer Lösung erhält man gut ausgebildete Nadeln, die bei 61° schmelzen.

Wenn man Phosphorsäureanhydrid auf α -Naphthylphenylcarbinol und Benzol im zugeschmolzenen Rohre oder im Oelbad längere Zeit bei 120° einwirken lässt, erhält man nicht, wie zu erwarten stand, Naphtyldiphenylmethan, sondern α -Naphthylphenylketon. Das Benzol wurde bei der Condensation überhaupt nicht angegriffen, was durch einen Versuch ohne Benzol leicht zu constatiren war. Dass das Produkt wirklich α -Naphthylphenylketon war, wurde durch den Schmelzpunkt und das Verhalten einer mit Natriumamalgam reducirten Probe gegen concentrirte Schwefelsäure festgestellt.

Die genauere Untersuchung des Kohlenwasserstoffs wird fortgesetzt.

102. Alfred Polis: Ueber den kubischen Alaun und die Accommodation der Chromalaune.

(Eingegangen am 26. Februar 1880.)

Vor nunmehr 100 Jahren wurde von Sieffert¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass aus einer mit Kalk gekochten Alaunlösung der Alaun in Würfeln aus einer solchen Lösung krystallisire. Seitdem sind von verschiedenen Forschern Versuche angestellt worden, die Bedingungen

1) Sieffert, Taschenbuch 1780, 6.