

$\beta$ -Dinaphtylenoxyd krystallisirt in gelben Prismen, welche bei  $155^{\circ}$  schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen dem  $\alpha$ -Derivat. Es löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe, welche beim Erwärmen zuerst rothviolett, dann dunkelblau wird. Setzt man darauf Wasser zu, so erhält man eine orangerothe, stark fluorescirende Lösung.

$\beta$ -Dichlornaphtylenoxyd mit Phosphorchlorid erhalten, bildet, aus Benzol krystallisirt, gelbe, seideglänzende Nadeln, welche bei  $245^{\circ}$  schmelzen. Kalte Schwefelsäure löst sie mit rothbrauner Farbe, welche beim Erwärmen violett wird.

$\beta$ -Dibromnaphtylenoxyd schmilzt bei  $247^{\circ}$ , krystallisirt in gelben Nadeln. Mit Schwefelsäure, welche etwas Salpetersäure enthält, übergossen, erhält man nach einander lichtgrüne, dann blaue, violette und zuletzt röthliche Färbungen.

$\beta$ -Dinitronaphtylenoxyd schmilzt bei  $221^{\circ}$ , besteht aus orangerothen Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe lösen.

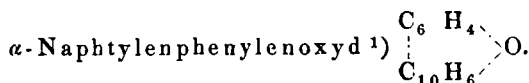
$\beta$ -Dinaphtylenoxyd-Tetrasulfonsäure. Das Barytsalz entspricht der Zusammensetzung  $C_{20}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 2H_2O$ , krystallisirt in Tafeln und liefert stark fluorescirende Lösungen.

$\beta$ -Dinaphtylenoxyd-Pikrinsäure,  $C_{20}H_{12}O + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ , besteht aus zinnoberrothen Nadeln, welche bei  $135^{\circ}$  schmelzen. Sie wird am besten aus Benzol erhalten und ist weniger beständig wie die entsprechende Verbindung des  $\alpha$ -Dinaphtylenoxyds.

Genf, Universitätslaboratorium.

#### 426. J. von Arx: $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtylenphenylenoxyd.

(Eingegangen am 13. August.)

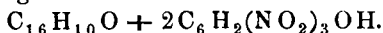


Beim Erhitzen von einem Theil  $\alpha$ -Naphtol und einem Theil Phenol mit vier Theilen Bleioxyd tritt als Hauptprodukt  $\alpha$ -Phenylenaphtylenoxyd auf, vorher destillirt ein Theil der Phenole unverändert. Die Ausbeute ist eine verhältnissmässig gute; bei Anwendung von 50 g  $\alpha$ -Naphtol wurden ungefähr 18 g rohes Oxyd erhalten. Aus Benzol gereinigt bildet das  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxyd gelbe Nadeln, welche bei  $178^{\circ}$  schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Chloro-

<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde schon von Gräbe und Knecht dargestellt, aber nicht genauer untersucht (Annalen der Chemie 202, 16).

form und Aether, schwer löslich in Alkohol und Eisessig; englische Schwefelsäure löst es in der Kälte langsam, beim Erhitzen unter Grünfärbung.

Mit Pikrinsäure bildet es eine Verbindung, die sich leicht in Benzol löst, in dunkelrothen, schönen Nadeln krystallisirt und bei  $165^{\circ}$  schmilzt; Alkohol gegenüber zeigt sie sich unbeständig; die Analysen führen zu folgender Formel:



Phosphorchlorid bildet Dichlornaphtylenphenylenoxyd,  $C_{16}H_8Cl_2O$ , welches in Benzol schwer löslich, in Alkohol und Aether äusserst wenig löslich ist. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln und schmilzt bei  $245^{\circ}$ . Dieselbe Chlorverbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Chlor auf in Eisessig gelöstes Oxyd.

Brom verwandelt das Oxyd (in Eisessig gelöst) in Dibromnaphtylenphenylenoxyd,  $C_{16}H_8Br_2O$ , welches noch schwerer löslich wie die Chlorverbindung ist, bei  $284^{\circ}$  schmilzt und in gelblichweissen Nadeln krystallisirt.

Ein Dinitronaphtylenphenylenoxyd,  $C_{16}H_8(NO_2)_2O$ , bildet sich leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf das Oxyd in essigsaurer Lösung. Es löst sich sehr leicht in Aether, Toluol und Eisessig, schwieriger in Alkohol. Es besitzt eine gelbe Farbe und schmilzt bei  $235^{\circ}$ .

Beim Erwärmen des Oxyds mit Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade entsteht eine Sulfosäure, die ein in Wasser leicht lösliches Barytsalz liefert, dessen Analyse der Formel  $C_{16}H_8O(SO_3)_4Ba_2 + 4H_2O$  entspricht.

Durch Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung wird das Oxyd in einen Körper von der Formel  $C_{16}H_8O_3$  verwandelt, der eine rothe Farbe besitzt und bei etwa  $140^{\circ}$  schmilzt; er löst sich schon in der Kälte leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Alkalien wie kohlen saure Alkalien lösen ihn mit rother Farbe; durch Salzsäure wird er wieder gefällt. Kaliumpermanganat verwandelt ihn in Phtalsäure. Dieses Oxydationsprodukt ist seinen Eigenschaften nach isomer mit dem stickstofffreien Chinon, welches Gräbe und Knecht aus Phenylnaphtylcarbazon erhalten hatten.

### $\beta$ -Naphtylenphenylenoxyd.

Erhitzt man  $\beta$ -Naphtol und Phenol mit Bleioxyd, so verläuft die Reaktion in anderer Weise wie bei dem  $\alpha$ -Naphtylenphenylenoxyd. Als Hauptprodukt bildet sich das  $\beta$ -Dinaphtylenoxyd. Bei Anwendung grösserer Mengen gelang es mir jedoch geringe Mengen des  $\beta$ -Phenylennaphtylenoxyds darzustellen. Die Trennung vom Hauptprodukt gelang durch Versetzen der Lösung in Toluol mit Alkohol, wobei sich schwach gelblich gefärbte Blättchen ausschieden, deren Schmelz-

punkt bei 296° lag und die bei der Analyse Zahlen lieferten, welche der Formel  $C_{16}H_{10}O$  entsprachen. Die Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Oxyd überein, welches Gräbe und Knecht aus dem Phenylnaphtylcarbazol erhielten; dieselben gaben an, dass der Schmelzpunkt etwa bei 300° liege. Durch die Synthese wird die von diesen beiden Chemikern aufgestellte Ansicht über die Constitution der von ihnen dargestellten Verbindung bestätigt.

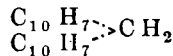
Genf, Universitätslaboratorium.

#### 427. M. Richter: Ueber Dinaphtylmethan.

(Eingegangen am 13. August.)

J. Grabowski<sup>1)</sup> hat mittelst der Baeyer'schen Synthese aus Methylal und Naphtalin ein Dinaphtylmethan erhalten. Es gelang ihm aber nicht festzustellen, welches der drei theoretisch möglichen Isomeren sich gebildet hat, da der von ihm erhaltene Kohlenwasserstoff energisch der Einwirkung von Oxydationsmitteln widersteht.

Ich versuchte daher diese Frage in anderer Weise zu entscheiden, indem ich die entsprechenden Ketone als Ausgangspunkte wählte. Ich habe bisher diese Reaktion mit dem Keton der  $\beta$ -Naphtoösäure durchgeführt. Letzteres wurde mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor bei 180° reducirt. Es wurde so ein Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel:



entspricht. Er löst sich leicht in Alkohol und Benzol, krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen. Er schmilzt bei 92°, während Grabowski den Schmelzpunkt des von ihm dargestellten Kohlenwasserstoffs bei 109° angiebt. Auch in Bezug auf die Pikrinsäureverbindung besteht keine Uebereinstimmung. Es verbindet sich zwar das in Benzol oder Chloroform gelöste  $\beta$ -Dinaphtylmethan mit Pikrinsäure, aber es gelang trotz vieler Mühe nicht, eine analysirbare Verbindung zu erhalten. Ferner unterscheiden sich die von mir erhaltenen Derivate durch ihren Schmelzpunkt von den Grabowski'schen.

	Grabowski	aus $\beta$ -Dinaphtylketon
$C_{21}H_{14}Br_2$	schmilzt bei 193°	164°
$C_{21}H_{12}(NO_2)_4$	260—270°	150—160°

Hieraus geht hervor, dass das aus  $\beta$ -Dinaphtylketon erhaltene  $\beta$ -Dinaphtylmethan mit dem direkt aus Naphtalin durch Einwirkung von Methylal und Schwefelsäure dargestellten nicht identisch ist. Es

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1605.