

411. K. Elbs und G. Steinike: Zur Kenntniss des α -Naphthylphenylketons.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das α -Naphthylphenylketon wurde zuerst dargestellt und untersucht von Merz u. Grucarevic¹⁾; später arbeitete Lehne²⁾ über die Reductionsproducte dieses Körpers, und zu Anfang dieses Sommers veröffentlichte Rospendowsky³⁾ eine Mittheilung, welche sich zum Theil auf Derivate erstreckte, die auch wir in Untersuchung genommen hatten.

Nach der Zincke'schen Methode lässt sich das Keton aus Naphthalin und Benzoylchlorid gut darstellen; man erhält α - und β -Verbindung gewöhnlich etwa zu gleichen Theilen, welche sich durch fractionirte Krystallisation ziemlich leicht trennen lassen.

Weit bequemer, aber auch kostspieliger kann man das α -Keton auf Grund der Friedel-Crafts'schen Synthese gewinnen, wenn man genau nach den früher von dem Einen von uns gemachten Angaben⁴⁾ verfährt. Man erhält dann in ausgezeichnete Ausbeute ein Product, welches neben der α -Verbindung nur wenige Procente β -Keton beim Umkrystallisiren liefert.

Von dem reinen, bei 75° C. schmelzenden α -Keton wurde die Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer im Bleibade bestimmt.

Angewandte Substanz: 0.160 g.

Barometerstand: 733.3 mm.

Temperatur des Sperrwassers: 17° C.

Volum der verdrängten Luft 13 ccm.

Dampfdichte:

	Berechnet	Gefunden
auf Wasserstoff	116	119
auf Luft	8.03	8.3

Was die Oxydation des Ketons anbelangt, so stimmen unsere Erfahrungen völlig mit denen Rospendowsky's überein; namentlich Kaliumpermanganat erweist sich als ungeeignetes Oxydationsmittel, da neben Benzoësäure nur Spuren von Benzoylphtalsäure aufzufinden waren trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen.

Bei der Nitrirung des Ketons konnte kein zur Untersuchung geeignetes Nitroderivat gewonnen werden.

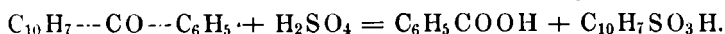
¹⁾ Merz und Grucarevic, Diese Berichte VI, 1238.

²⁾ Lehne, Diese Berichte XIII, 360.

³⁾ Rospendowsky, Compt. rend. CII, 872.

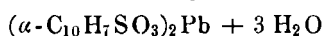
⁴⁾ Elbs, Journ. für pract. Chemie 33, 181.

Wenn man das Keton mit Schwefelsäure erhitzt, so spaltet es sich wie die übrigen daraufhin untersuchten aromatischen Ketone in Benzoesäure und eine Sulfonsäure nach der Gleichung:



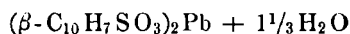
Eigentlich sollte aus dem α -Naphthylphenylketon bei dieser Reaction die α -Naphthalinsulfonsäure entstehen; doch war zu erwarten, dass bei der Leichtigkeit, womit diese Säure oberhalb 100° C. in die isomere β -Säure übergeht, diese letztere auftreten würde. Dies ist in der That ausschliesslich der Fall. Die freie Säure erwies sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften — ziemlich schwer lösliche, weisse Blättchen — als β -Naphthalinsulfonsäure; zur Bestätigung wurde sie noch in das Bleisalz übergeführt.

α -naphthalinsulfonsaures Blei entspricht der Formel



und enthält 8.0 pCt. Krystallwasser.

β -naphthalinsulfonsaures Blei entspricht der Formel



und enthält 3.7 pCt. Krystallwasser. Die Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von 3.8 pCt. Krystallwasser, womit der Beweis geliefert ist, dass β -naphthalinsulfonsaures Blei vorliegt.

Eine Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff mit etwas mehr als der molekularen Menge Brom versetzt entwickelt im Sonnenschein stark Bromwasserstoff und liefert ein schön krystallisirendes Monobromid, dessen Eigenschaften völlig mit denen übereinstimmen, welche Rospendowsky für ein auf etwas anderem Wege gewonnenes Bromid anführt, blos dass für dieses der Schmelzpunkt 100.5° angegeben ist, während wir 98° C. finden. Die Brombestimmung ergab den einem Monobrom- α -naphthylphenylketon zukommenden Bromgehalt:

Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$		
Br	22.5	22.2 pCt.

In kalter, rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 löst sich das Monobromketon reichlich auf; Wasser fällt daraus einen voluminösen, gelblichen Niederschlag; durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol gewinnt man kleine, glänzende, tiefgelbe Krystalle, welche bei 67° C. zusammensintern und gegen 90° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Der Stickstoffbestimmung zufolge ist der Körper ein Dinitromonobrom- α -naphthylphenylketon.

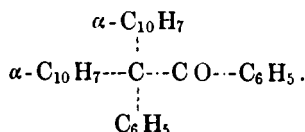
Berechnet für		Gefunden
$\text{C}_{17}\text{H}_9\text{OBr}(\text{NO}_2)_2$		
N	6.9	6.7 pCt.

In analoger Weise wie das α -Keton wurde auch das Monobromid mit Schwefelsäure behandelt, um Spaltung zu erzielen und dadurch Aufschluss über die Stellung des Bromatoms zu erlangen. Allein unter den gleichen Versuchsbedingungen, unter welchen das einfache Keton in Naphtalinsulfonsäure und Benzoësäure zerfällt, bleibt das Molekül des Bromderivats beständig und wird lediglich sulfonirt. Man erhält eine Monobrom- α -naphtylphenylketonsulfonsäure, welche aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung in weissgrauen, silberglänzenden, bei 116° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Eine Brombestimmung nach Carius scheiterte an der aussergewöhnlichen Beständigkeit der Substanz, welche nach dreitägigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr auf 250° C. erst zum kleineren Theile zerstört war.

Das Bleisalz der Sulfonsäure krystallisirt aus Wasser ziemlich schlecht; aus seiner Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure das Blei nur unvollständig ausgefällt. Eine durch Abglühen u. s. w. ausgeführte Bleibestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₇ H ₁₀ OSO ₃) ₂ Pb
Pb	20.3	20.9 pCt.

Durch Reduction des Ketons mit Zink und alkoholischer Salzsäure nach der Vorschrift von Thörner¹⁾ erhält man das β -Pinakolin von der Structur:



Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol stellt dasselbe kleine, farblose Körner dar, welche unter Blasenbildung bei 100—110° C. zusammensintern und gegen 130° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Die Resultate einer Analyse sind:

	Gefunden	Berechnet für C ₃₄ H ₃₄ O
C	91.12	91.08 pCt.
H	6.00	5.40 »

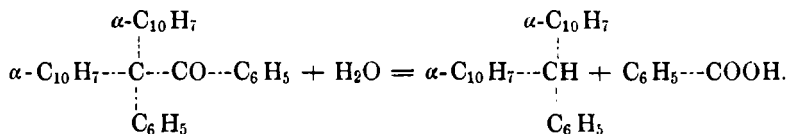
Für einige β -Pinakoline ist nachgewiesen, dass sie beim Erhitzen mit Natronkalk — Thörner und Zincke²⁾ — oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge — Zagumenny³⁾ — in Benzoësäure und Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethangruppe zerfallen; dem-

¹⁾ Diese Berichte XI, 65.

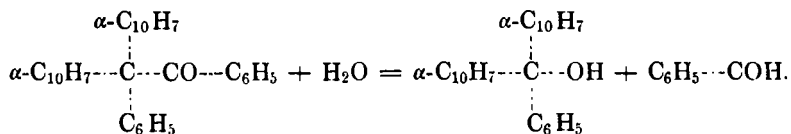
²⁾ Thörner und Zincke, Diese Berichte XI, 65.

³⁾ Zagumenny, *Ж.*, XII, 429.

gemäss sollte das β -Pinakolin des α -Naphthylphenylketons nach folgender Gleichung sich umsetzen:



In unserem Falle verläuft jedoch beim Kochen mit Alkohol und Kali die Reaction etwas anders; man erhält als Hauptproducte nicht Dinaphthylphenylmethan und Benzoesäure, sondern Dinaphthylphenylcarbinol und Benzaldehyd:



Der Benzaldehyd lässt sich natürlich nicht als solcher auffinden, da er unter der Einwirkung des Kali's in Benzoesäure und Benzylalkohol übergeht, welche Producte qualitativ nachgewiesen wurden. Das Di- α -naphthylphenylcarbinol krystallisirt aus Alkohol in farblosen Körnern, welche unscharf bei 160—170° C. schmelzen.

Die Elementaranalyse lieferte gut stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}$
C	90.4	90.5 pCt.
H	6.1	5.6 »

Ein Dinaphthylphenylmethan würde enthalten:

C	94.15 pCt.
H	5.85 »

Durch Destillation mit Zinkstaub gewinnt man aus dem Carbinol den entsprechenden Kohlenwasserstoff als stark blaugrün fluorescirendes, rasch fest werdendes Oel, welches, wie die meisten übrigen Homologen des Triphenylmethans, erst nach längerer Ruhe zu krystallisiren beginnt und darum vorerst auch noch nicht analysirt wurde. In der zuletzt angedeuteten Richtung werden wir die Untersuchung fortsetzen und auf das isomere β -Naphthylphenylketon ausdehnen.

Freiburg, den 8. Juli, Universitätslaboratorium von Prof. Claus.