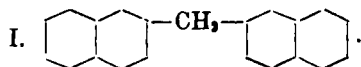


**450. Julius Schmidlin und Max Huber:
Dinaphthyl-methan und Naphthofluoren.**

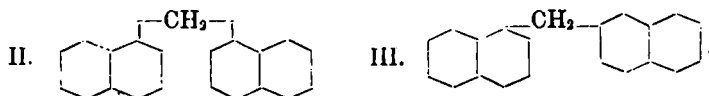
[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Alle drei durch die Theorie vorhergesehenen Dinaphthyl-methane sind dargestellt worden. Aber nur für das β,β -Dinaphthylmethan (Schmp. 92°) ist die Konstitution sichergestellt, indem Richter¹⁾ diesen Kohlenwasserstoff (I.) durch Reduktion des β,β -Dinaphthylketons erhielt.



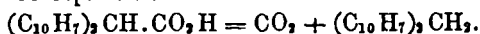
Man weiß dagegen noch nicht, wie die zwei übrigen Dinaphthylmethane auf die beiden noch verbleibenden Formeln eines α,α - (II.) und σ,β -Dinaphthylmethans (III.) zu verteilen sind.



Das eine der beiden Dinaphthylmethane vom Schmp. $99-100^\circ$ wurde von Grabowski²⁾ durch Kondensation von Naphthalin und Methylal mittels Schwefelsäure erhalten. Der andere Kohlenwasserstoff vom Schmp. 137° wurde von Klaus und Ruppel³⁾ durch Reduktion eines Dinaphthoxanthons (Isodinaphthoxanthon) dargestellt.

Zur Feststellung der Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe haben Schmidlin und Massini⁴⁾ schon versucht, α,α -Dinaphthyl-carbinol zu reduzieren. Die verschiedenen Reduktionsmittel ergaben jedoch kein Dinaphthylmethan, und ebensowenig gelang es, α -Naphthylmagnesiumbromid und Brom- α -methylnaphthalin in gewünschter Weise in Reaktion zu bringen.

Es ist uns nunmehr gelungen, die Reduktion des α,α -Dinaphthyl-carbinols auf einem Umwege zu bewerkstelligen, indem wir das Carbinol in α,α -Dinaphthyl-essigsäure überführten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Säure Kohlendioxyd ab, und man erhält beim Destillieren das gewünschte α,α -Dinaphthylmethan vom Schmp. 104° :



¹⁾ Diese Berichte **13**, 1728 [1880]. ²⁾ Diese Berichte **7**, 1605 [1874].

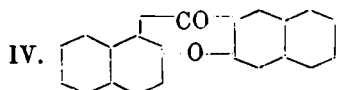
³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **41**, 53 [1890].

⁴⁾ Diese Berichte **42**, 2378 [1909].

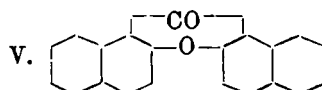
Der Kohlenwasserstoff erweist sich als identisch mit dem von Grabowski aus Naphthalin und Methylal erhaltenen Dinaphthylmethan vom Schmp. 99—100°. Es steht somit fest, daß dem Kohlenwasserstoff von Grabowski die Formel des α, α -Dinaphthylmethans zukommt, und daß somit dem Kohlenwasserstoff von Claus und Ruppel die übrig bleibende Formel eines α, β -Dinaphthylmethans zuerteilt werden muß.

Diese Erkenntnis bringt auch zugleich völlige Klarheit über die Konstitution der isomeren Dinaphthoxanthone (Naphthopyrone). Bei den drei isomeren, aus β -Naphthol dargestellten Dinaphthoxanthonen wissen wir nur, daß die Sauerstoffbrücke immer in beide β -Stellungen der Naphthalinkerne eingreift. Über die Stellung der Ketongruppe sind wir dagegen noch nicht genügend orientiert.

Das »Isodinaphthoxanthon« (Schmp. 149°) von Claus und Ruppel¹⁾ ergibt bei der Reduktion, wie wir bewiesen haben, α, β -Dinaphthylmethan; es muß dementsprechend die Konstitution des Dinaphthyl- α, β -keton- β, β -oxyds (IV.) besitzen.



Isodinaphthoxanthon, Schmp. 149°
(Claus und Ruppel).



» $\beta\alpha$ -Dinaphthoxanthon, Schmp. 194°
(G. Bender).

Gleichzeitig erledigt sich auch die Strukturfrage für das » $\beta\alpha$ -Dinaphthoxanthon (Schmp. 194°), das von G. Bender²⁾ durch Erhitzen des aus β -Naphthol erhaltenen β -Dinaphthyläthylorthocarbonates dargestellt wurde. Der Brückensauerstoff greift auch hier in beide β -Stellungen der Naphthalinkerne ein. v. Kostanecki³⁾ hat durch eine Synthese dieses β -Dinaphthoxanthons aus β -Naphthol- α -naphthoesäure festgestellt, daß die Carbonylgruppe in mindestens eine α -Stellung der beiden Naphthalinkerne eintritt. Man hat demnach nur die Wahl zwischen den obigen beiden Formeln (IV. und V.). Da die eine durch das Isodinaphthoxanthon von Claus und Ruppel nunmehr besetzt ist, verbleibt dem β -Dinaphthoxanthon eindeutig die Konstitution (V.) des Dinaphthyl- α, α -keton- β, β -oxyds.

Für das dritte » $\gamma\alpha$ -Dinaphthoxanthon (Schmp. 241°), welches v. Kostanecki⁴⁾ dargestellt hat, ist von v. Kostanecki schon be-

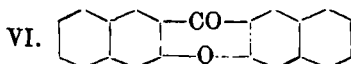
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 53 [1890].

²⁾ Diese Berichte 19, 2267 [1886].

³⁾ Diese Berichte 25, 1641 [1892]; siehe auch R. Fosse, Compt. rend. 188, 1052 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 25, 1642 [1892].

wiesen worden, daß außer der β, β -Stellung des Brückensauerstoffs mindestens eine β -Stellung auch durch die Carbonylgruppe besetzt wird. Diesen Bedingungen entspricht die nach erfolgter Feststellung der Konstitution der übrigen Dinaphthoxanthone einzig verbleibende Formel (VI.) des Dinaphthylen- β, β -keton- β, β -oxyds.



» α «-Dinaphthoxanthon, Schmp. 241⁰ (v. Kostanecki).

Da auch für das aus α -Naphthol erhaltene » α «-Dinaphthoxanthon¹⁾ die Konstitution durch die Untersuchungen von v. Kostanecki²⁾ erkannt wurde, so ist nunmehr die Konstitution sämtlicher dargestellten Dinaphthoxanthone aufgeklärt.

Wir haben ferner die Magnesiumverbindung des β -Jod-naphthalins dargestellt und haben daraus durch Einwirkung von Ameisensäureäthylester das β, β -Dinaphthyl-carbinol gewonnen. Dieses Carbinol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief rotvioletter Farbe, während das α, α -Dinaphthylcarbinol³⁾ mit blaugrüner Farbe in Lösung geht. Besonders charakteristisch ist für das β, β -Dinaphthylcarbinol die Fähigkeit, sich mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen zu verbinden; so vereinigen sich zwei Moleküle Hexan mit einem Molekül Carbinol zu dem Komplex $C_{21}H_{16}O + 2C_6H_{14}$, der erst bei höherer Temperatur sich spalten läßt. Es ist bemerkenswert, daß sich das Ligroin, das wir auf den Mittelwert des Octans berechnet haben, in einem ganz anderen Verhältnis verbindet. Es kommen 3 Moleküle Carbinol auf 1 Mol. Ligroin. Das Ligroin vermag demnach viel mehr Carbinol aufzunehmen als das Hexan, es erscheint als relativ »ungesättigter«. Es ist wohl möglich, daß der ungesättigte Charakter, der sich auch bei diesen Grenzkohlenwasserstoffen durch Bildung von Krystallverbindungen noch äußern kann, mit der Verlängerung der Kohlenstoffkette und somit mit zunehmender Anzahl von Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen wächst.

Das β, β -Dinaphthylcarbinol zeigt große Reaktionsfähigkeit. Durch Chlorwasserstoff läßt es sich leicht in Form des gut krystallisierenden Carbinolchlorids abscheiden. Das β, β -Dinaphthyl-chlor-methan gibt beim Behandeln mit Magnesium und Kohlendioxyd die β, β -Dinaphthyl-essigsäure, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet. Als Nebenprodukt entsteht beim Behandeln

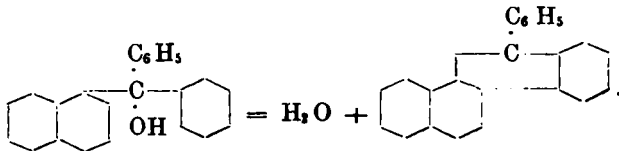
¹⁾ G. Bender, diese Berichte 13, 1702 [1880].

²⁾ v. Kostanecki, diese Berichte 25, 1641 [1892].

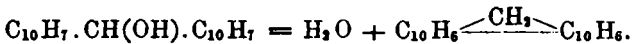
³⁾ Schmidlin und Massini, diese Berichte 42, 2382 [1909].

des Dinaphthylchlormethans mit Magnesium und Kohlendioxyd das Tetra- β -naphthyläthan.

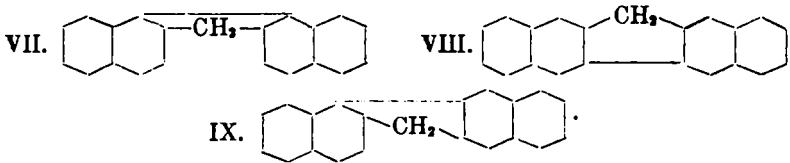
Schmidlin und Massini¹⁾ haben schon festgestellt, daß das α, α -Dinaphthylcarbinol beim Erhitzen mit Zink, Eisessig und etwas Salzsäure nicht reduziert wird, sondern einfach Wasser abspaltet und in α, α -Dinaphthofluoren übergeht. Eine analoge Erscheinung haben schon früher Ullmann und Mourawiew-Winigradoff²⁾ beim Diphenyl- α -naphthylcarbinol beobachtet. Beim Erhitzen mit Eisessig geht es in Phenyl-chrysofluoren über:



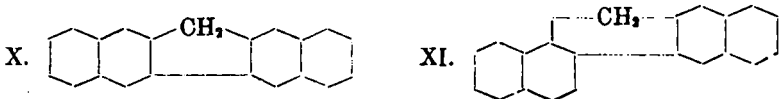
Diese eigentümliche Wasserabspaltung findet beim β, β -Dinaphthylcarbinol noch leichter als beim α, α -Dinaphthylcarbinol statt. Schon bei der Darstellung des β, β -Dinaphthylcarbinols bilden sich durch die wasserentziehende Wirkung des überschüssigen β -Naphthylmagnesiumjodids beträchtliche Mengen von β, β -Dinaphthofluoren,



Für dieses β, β -Dinaphthofluoren kommen drei verschiedene Strukturmöglichkeiten (VII. — IX.) in Betracht:



Es war uns wegen Mangel an Material noch nicht möglich, festzustellen, in welches Dinaphthyl sich der Kohlenwasserstoff überführen läßt. Es war infolgedessen auch nicht möglich, den Entscheid zwischen den beiden Formeln (X. und XI.) für das von Bam-



berger und Chattaway³⁾ als Picylen-methan bezeichnete Dinaphthofluoren zu treffen. Jedenfalls ist sowohl das synthetisch dargestellte α, α -Dinaphthofluoren als auch das β, β -Dinaphthofluoren ver-

¹⁾ Diese Berichte 42, 2387 [1909].

²⁾ Diese Berichte 38, 2213 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. 284, 70 [1894].

schieden von Picylenmethan. Ebenso sind die entsprechenden Ketone verschieden.

Das β, β -Dinaphthofluoren zeigt auffallenderweise gar keine Fluorescenz, während die Benzollösung des α, α -Dinaphthofluorens von Schmidlin und Massini starke rotviolette Fluorescenz zeigt. Geringe Unterschiede in der Stellung können somit für das Fluorescenzvermögen ausschlaggebend sein; die Beziehungen zwischen Fluorescenz und Konstitution komplizieren sich dadurch beträchtlich.

Experimenteller Teil.

α, α -Dinaphthyl-methan aus α, α -Dinaphthyl-essigsäure,
(C₁₀H₇)₂CH₂.

Aus α -Bromnaphthalin und Ameisensäureäthylester wurde nach Schmidlin und Massini¹⁾ das α, α -Dinaphthylcarbinol dargestellt. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff erhielt man das Carbinolchlorid, und dieses lieferte beim Behandeln mit Magnesium und Kohlendioxyd die α, α -Dinaphthylessigsäure vom Schmp. 223°.

2.7 g reine, fein pulverisierte, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete α, α -Dinaphthylessigsäure werden in einem mit weitem gebogenem Ansatzrohr versehenen Destillierkölbchen bis über den Schmelzpunkt im Ölbad erhitzt. Bei 250—260° beginnt eine lebhafte Abspaltung von Kohlendioxyd. Man hält die Temperatur solange auf 270°, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, und erhitzt dann über freier Flamme rasch über 300°. Der größte Teil des Kolbeninhaltes läßt sich unter geringer Verkohlung in das erweiterte Ansatzrohr hineindestillieren.

Die bräunlich gefärbte, amorphe Masse des Destillats wird zuerst mit Petroläther angerieben, wobei sie zu einem Pulver zerfällt, das man zweimal mit wenig kaltem Alkohol extrahiert. Beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol scheidet sich der Kohlenwasserstoff in glänzenden, feinen, langen Nadeln ab. Sie schmelzen scharf bei 104° (korr. 105°).

Das α, α -Dinaphthylmethan ist wenig löslich in Petroläther und in kaltem Alkohol. Es löst sich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht auch in Benzol und Chloroform.

0.1506 g Sbst.: 0.5174 g CO₂, 0.0809 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 0.6292 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₂₁H₁₆. Ber. C 94.03, H 5.97,
Gef. » 93.69, 94.03, » 5.97, 6.06.

Zum Vergleich wurde das bei 99—100° schmelzende Dinaphthylmethan von Grabowski²⁾ aus Methylal und Naphthalin mittels

¹⁾ Diese Berichte 42, 2381 [1909]. ²⁾ Diese Berichte 7, 1605 [1874].

Schwefelsäure dargestellt. Dieser Kohlenwasserstoff kristallisiert etwas weniger gut als das reine, von uns dargestellte α, α -Dinaphthylmethan. Die Schmelzpunkt-Mischprobe bewies die Identität beider Substanzen.

Nebenprodukt bei der Darstellung von Dinaphthylmethan nach Grabowski.

Aus 100 g Naphthalin und 20 g Methylal erhält man nur 3—4 g Dinaphthylmethan. Der größte Teil des verwendeten Ausgangsmaterials verwandelt sich in ein unlösliches, hochschmelzendes Pulver. Man erhält 20 bis 30 g von dieser bisher nicht erwähnten Substanz; sie ist aschefrei und enthält nur Spuren von Schwefel. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Chloroform, läßt sie sich jedoch aus heißem Pyridin umkristallisieren. Die Analyse, sowie die Molekulargewichtsbestimmung deuten auf ein hochmolekulares, sauerstoffhaltiges Kondensationsprodukt, das annähernd der Formel $C_{40}H_{32}O$ entspricht.

0.1472 g Sbst.: 0.4910 g CO_2 , 0.0796 g H_2O . — 0.2184 g Sbst.: 0.7282 g CO_2 , 0.1185 g H_2O .

$C_{40}H_{32}O$. Ber. C 90.91, H 6.06.
Gef. > 90.97, 90.93, > 6.01, 6.03.

0.1571 g Sbst. erniedrigen den Gefrierpunkt von 18.8 g Naphthalin um 0.105° .
0.2941 > > > > > > 18.8 > > > 0.150° .

$C_{40}H_{32}O$. Mol.-Gew. Ber. 528. Gef. 557, 730.

Derivate des β, β -Dinaphthylmethans.

Zur Darstellung des β, β -Dinaphthylcarbinols benötigten wir größere Mengen von β -Jodnaphthalin. Wir haben die Vorschrift von Jacobson¹⁾ zur Darstellung von β -Jodnaphthalin etwas abgeändert. Statt die diazotierte Lösung von β -Naphthylamin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure zu versetzen, verwenden wir das billigere Gemisch von Jodkalium und Schwefelsäure. Die äußerst langwierige Wasserdampf-Destillation des sehr zähflüssigen Reaktionsproduktes ersetzen wir sehr vorteilhaft durch die Destillation im Vakuum.

Darstellung von β -Jodnaphthalin: 100 g fein pulverisiertes β -Naphthylamin werden im Rundkolben mit 4 l Wasser und 71 g 96-prozentiger Schwefelsäure (1 Mol.)²⁾ einige Zeit gekocht und darauf unter beständigem Rühren rasch abgekühlt. Hierauf läßt man bei 0° in die in einem gekühlten Topf befindliche Suspension eine Lösung von 50 g Natriumnitrit (1 Mol.) durch ein unter dem Flüssigkeitsniveau mündendes Rohr langsam zufließen. Die tiefgelb gefärbte, kalte Lösung wird durch große Faltenfilter rasch filtriert.

¹⁾ Diese Berichte 14, 804 [1881].

Zu den vereinigten Filtraten fügt man eine gekühlte Lösung von 36 g 96-prozentiger Schwefelsäure ($\frac{1}{2}$ Mol.) im doppelten Volumen Wasser und trägt sofort 100 g pulverisiertes Jodkalium unter Umrühren ein. Nach mehrstündigem Stehen erhitzt man das Reaktionsprodukt in einer Porzellanschale auf dem Dampfbad. Das β -Jodnaphthalin bildet nach dem Erkalten am Boden der Schale einen dunkel gefärbten Krystallkuchen. Ausbeute 120—150 g. Der leicht schmelzbare Krystallkuchen wird mit warmer Kalilauge und hernach mit heißem Wasser ausgeschüttelt, wieder erstarren gelassen und auf Ton getrocknet. Bei der Vakuumdestillation auf dem Ölbad erhält man bei 172° (21 mm) oder 175° (25 mm) farbloses, reines β -Jodnaphthalin vom Schmp. 53—54°.

Darstellung von β,β -Dinaphthyl-carbinol.

75 g β -Jodnaphthalin, gelöst in 400 ccm absolut trockenem Äther, werden mit 13 g Magnesiumpulver und etwas Jod auf dem Wasserbade angewärmt, bis die braune Jodfarbe verschwunden ist und eine lebhaftere Reaktion einsetzt, die man durch bereitgehaltenes Kühlwasser mäßigen kann. Nach beendeter Reaktion kocht man noch während einer Stunde auf dem Wasserbad und dekantiert dann die aus zwei Schichten bestehende Lösung so gut als möglich vom Magnesium ab; den Rest der Flüssigkeit filtriert man durch Glaswolle. Die in einem Rundkolben befindliche, dekantierte und filtrierte Lösung versetzt man unter Kühlung mit 11 g mit absolutem Äther verdünntem Ameisensäure-äthylester. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei der Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt oder durchgerührt wird, erfolgt die Zersetzung mit Wasser und Salzsäure unter Kühlung. Die abgetrennte, getrocknete, ätherische Lösung liefert beim langsamen Eindunsten eine blättrige Krystallabscheidung vom Schmp. 175—177°. Sie besteht aus durch Wasserabspaltung aus dem Dinaphthylcarbinol entstandenen β,β -Dinaphthofluoren.

Die ätherische Mutterlauge bildet nach dem völligen Eindunsten einen zähen Sirup, der außer Dinaphthylcarbinol und Dinaphthofluoren, neben viel Naphthalin noch einen dritten Körper enthält. Die sehr schwierige Aufarbeitung gelang am besten nach folgender Methode.

Der harzige Eindampfrückstand wird mit Petroläther verrieben, bis er zu Pulver zerfällt. Darauf laugt man das Pulver mit höher siedendem Petroläther (Sdp. 50—80°) wiederholt aus. Nach dieser Reinigung löst man durch Erhitzen mit hochsiedendem Ligroin (Sdp 110—150°) bei Wasserbad-Temperatur die Hauptmenge des Dinaphthylcarbinols heraus. Dasselbe scheidet sich nach mehrtägigem Stehen in warzenförmigen Krystallen ab, welche Krystall-Ligroin enthalten. Die Ausbeute an Carbinol beträgt 9.5 g aus 76 g β -Jodnaphthalin.

Das Auslaugen wird hierauf mit siedendem Ligroin über dem Babo-schen Trichter fortgesetzt. Die Auszüge enthalten nach längerem Stehen eine farblose, blättrige Krystallabscheidung, die nach dem Filtrieren und Umkrystallisieren aus siedendem Äther aus reinem β, β -Dinaphthofluoren besteht. Der Boden der Gefäße, welche die heißen Ligroin-Auszüge aufnehmen, bedeckt sich mit einer harten, gelbrot gefärbten Kruste, welche größtenteils aus nicht krystallisierbarem β, β -Dinaphthylcarbinol besteht; man kann es durch Lösen in Benzol und Einleiten von Chlorwasserstoff in der gut krystallisierenden Form des Carbinolchlorids leicht abscheiden.

Der nach dem Auslaugen mit siedendem Ligroin verbleibende Rückstand läßt sich auf keinelei Weise in krystallisierte Form bringen; er wurde zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Äther fraktioniert ausgefällt.

Verbindung des β, β -Dinaphthylcarbinols mit Krystall-Ligroin.

Die Verbindung bildet farblose, warzenförmige Krystalle vom Schmp. 90° (korr. 91°). Nach dem Umkrystallisieren aus Äther halten die sich abscheidenden Krystalle immer noch etwas Ligroin zurück. Das rohe β, β -Dinaphthylcarbinol kann aus keinem anderen Lösungsmittel außer aus Ligroin in krystallisierter Form abgeschieden werden, und nach dem vollständigen Abreiben des Krystall-Ligroins durch Erhitzen im Vakuum gelingt es ebenso wenig, aus ätherischer Lösung Krystalle zu erhalten.

0.3968 g Ligroin-Verbindung des Carbinols ergaben beim Erhitzen im Vakuum im Ölbad bei 120° bis zur Gewichtskonstanz einen Verlust von 0.0517 g Ligroin. Berechnet man die mittlere Zusammensetzung des Ligroins als Octan, so entsprechen einer Verbindung $3 C_{21} H_{16} O$, $C_8 H_{18}$: 11.6% Ligroin; gefunden 13.3% Ligroin-Verlust.

Verbindung des β, β -Dinaphthyl-carbinols mit Krystall- Hexan, $C_{21} H_{16} O$, $2 C_6 H_{14}$.

Aus Ligroin krystallisiertes Carbinol wurde wiederholt aus Äther umkrystallisiert, so daß es nur noch wenig Ligroin zurückhielt. Hierauf wurde es mehrmals aus reinem Hexan umkrystallisiert. Die Hexan-Verbindung schied sich in kleinen, farblosen, drusenförmigen Krystallaggregaten vom Schmp. 115° (korr. 116.5°) ab. Das Krystall-Hexan wurde bestimmt durch Erhitzen im Willstätterschen Vakuumkölbchen¹⁾ bei 150° bis zur Gewichtskonstanz.

0.1080 g Hexan-Verbindung ergaben einen Verlust von 0.0416 g Hexan.
 $C_{21} H_{16} O$, $2 C_6 H_{14}$. Ber. Hexan 37.7. Gef. Hexan 38.5.

¹ Ann. d. Chem. 358, 231 [1907].

β, β -Dinaphthyl-carbinol, $(C_{10}H_7)_2CH.OH$.

Das Carbinol ist schwer löslich in Petroläther, wenig löslich in Ligroin und in Alkohol, leichter löslich dagegen in diesen heißen Lösungsmitteln. Äther, Benzol, Aceton und Chloroform lösen das Carbinol leicht; aber nur aus Ligroin und Hexan läßt es sich in krystallisierter Form abscheiden, und aus Äther krystallisiert es nur nach vorhergehendem Umkrystallisieren aus Ligroin.

Das Carbinol löst sich wie seine Hexan- und Ligroin-Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe, das α, α -Dinaphthylcarbinol ¹⁾ löst sich dagegen mit blaugrüner Farbe.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit Krystall-Ligroin im Vakuum bei 120° zur Gewichtskonstanz gebracht und der ligroinfreie Rückstand verwendet.

0.1628 g Sbst.: 0.5306 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₂₁H₁₆O. Ber. C 88.73, H 5.63.

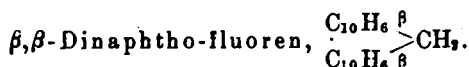
Gef. » 88.88, » 5.62.

Nebenprodukt bei der Darstellung des β, β -Dinaphthyl-carbinols.

Außer dem β, β -Dinaphthofluoren erhält man noch in großen Mengen einen hellgelben, amorphen Körper, der nur durch fraktioniertes Ausfällen der Benzollösung mit Äther gereinigt werden konnte. Er ist aschefrei, sauerstoffhaltig und schmilzt über 250°.

0.1682 g Sbst.: 0.5546 g CO₂, 0.0921 g H₂O.

Gef. C 89.92, H 6.08.



Der Kohlenwasserstoff entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des β, β -Dinaphthyl-carbinols. Die Trennung beruht auf der größeren Löslichkeit des Dinaphthofluorens in heißem Ligroin und auf der Schwerlöslichkeit desselben in kaltem Äther. Der Kohlenwasserstoff ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißem Äther und Benzol. Er scheidet sich daraus in großen, perlmutterglänzenden, farblosen Blättern ab, welche bei 186° (korr. 190.5°) schmelzen und deren Lösungen im Gegensatz zu denen des α, α -Dinaphthofluorens von Schmidlin und Massini ²⁾ gar keine Fluorescenz aufweisen. Der Kohlenwasserstoff ist verschieden von dem von Bamberger und Chattaway ³⁾ als »Picylenmethan« beschriebenen, bei 306° schmelzenden Isomeren. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt weder lösend, noch färbend.

¹⁾ Schmidlin und Massini, diese Berichte 42, 2382 [1909].

²⁾ Diese Berichte 42, 2387 [1909]. ³⁾ Ann. d. Chem. 284, 70 [1894].

0.1076 g Sbst.: 0.3737 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 0.3738 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.1346 g Sbst.: 0.4659 g CO₂, 0.0678 g H₂O.

C₂₁H₁₄. Ber. C 94.74, H 5.26.
Gef. » 94.71, 94.83, 94.40, » 5.66, 5.55, 5.59.

0.1319 g Sbst. ergaben im Beckmannschen Apparat, gelöst in 32.4 g Benzol, eine Siedepunkterhöhung von 0.050°. — 0.2404 g Sbst. ergaben, gelöst in 32.4 g Benzol, eine Siedepunkterhöhung von 0.088°. — 0.3715 g Sbst. ergaben, gelöst in 32.4 g Benzol, eine Siedepunkterhöhung von 0.138°.

C₂₁H₁₄. Mol.-Gew. Ber. 266. Gef. 212, 220, 217.



1.1 g β, β -Dinaphthofluoren, in heißem Eisessig gelöst, wurden bei Wasserbad-Temperatur allmählich mit einer Eisessiglösung von 1 g Chromsäure versetzt. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad fällte man mit kaltem Wasser das Oxydationsprodukt in orangefarbenen Flocken aus. Man erwärmt die Flocken mit etwas verdünntem Alkali zur Entfernung von Carbonsäuren. Durch Behandeln mit kaltem, dann warmem Petroläther und hernach mit kaltem Äther entfernt man noch etwas unverändertes Dinaphthofluoren. Beim Umkrystallisieren aus heißem Äther scheiden sich beim langsamen Verdunsten zentrisch gruppierte, orangefarbene Krystallnadeln ab. Sie zeigen den Schmp. 160—162° (korr. 163—165°) und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die an der Luft rasch in braunrot umschlägt. Das β, β -Dinaphthofluoren ist schwerer löslich als der Kohlenwasserstoff; es ist unlöslich in Petroläther und Alkohol, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Äther. Benzol und Chloroform lösen leicht. Das »Picylenketon« von Bamberger und Chattaway ist verschieden vom obigen Isomeren.

0.1871 g Sbst.: 0.6140 g CO₂, 0.0808 g H₂O.

C₂₁H₁₂O. Ber. C 90.00, H 4.28.
Gef. » 89.50, » 4.80.

α, α -Dinaphtho-fluorenon, C₂₁H₁₂O.

0.5 g reines, nach der Vorschrift von Schmidlin und Massini¹⁾ dargestelltes α, α -Dinaphthofluoren wurde in heißem Eisessig gelöst und mit 0.45 g in Eisessig gelöster Chromsäure oxydiert. Nach dem Ausfällen mit Wasser, Reinigen mit Alkohol und mit Äther, wurde das Rohprodukt mit Äther ausgekocht. Der Rückstand wurde in heißem Benzol gelöst. Das α, α -Dinaphthofluoren schied sich daraus

¹⁾ Diese Berichte 42, 2382 [1909].

in tiefrot gefärbten, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 255° ab. Das Keton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief roter Farbe auf; es ist verschieden vom Picylenketon von Bamberger und Chattaway.

β, β -Dinaphthyl-chlor-methan, $(C_{10}H_7)_2CHCl$.

Nach zweistündigem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine erwärmte Benzollösung von β, β -Dinaphthylcarbinol ist alles Carbinol ins Chlorid verwandelt, das man durch Abdampfen des Benzols im Vakuum in gut krystallisierter Form quantitativ abscheiden kann.

Aus Benzol erhält man das Chlorid in farblosen Prismen vom Schmp. 164° (korr. 167°). Das Chlorid ist unlöslich in Petroläther und Alkohol, in Eisessig ist es schwer löslich, leicht dagegen in Benzol und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt mit dem Chlorid anfangs keine Färbung, erst allmählich tritt schwache Violettfärbung auf, die nach längerem Stehen zu der vollen Intensität der charakteristischen violetten Farbe der Schwefelsäurelösung des Carbinols anwächst. Das α, α -Dinaphthylchlormethan gibt dagegen sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die blaugrüne Schwefelsäurelösung des Carbinols. Auch mit Wasser reagiert das β, β -Dinaphthylchlormethan träger als das α, α -Derivat. Beim Kochen mit Wasser wird alles Chlor abgespalten unter Rückbildung des Carbinols.

0.1629 g Sbst.: 0.4995 g CO_2 , 0.0704 g H_2O . — 0.2282 g Sbst.: 0.1115 g AgCl.

$C_{21}H_{13}Cl$. Ber. C 83.36, H 4.96, Cl 11.74.

Gef. » 83.62, » 4.80, » 11.95.

β, β -Dinaphthyl-essigsäure, $(C_{10}H_7)_2CH.CO_2H$.

8.2 g im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknetes, fein pulverisiertes β, β -Dinaphthylchlormethan wurde in der zur völligen Lösung gerade hinreichenden Menge absolut trocknen Benzols gelöst, mit einem halben Liter absolutem Äther versetzt und mit 0.5 g Jod und 9 g Magnesiumpulver am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Sobald die Jodfarbe verschwunden war, wurde ein Strom von trockenem Kohlendioxyd während drei Stunden in die schwach siedende Lösung eingeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde etwas Jod hinzugefügt. Die ätherische Lösung und das überschüssige Magnesium wurden durch Dekantieren getrennt und gesondert mit verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösungen wurden im Scheidetrichter vereinigt; die ätherische Schicht wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Eindampfdruckstand wurde mit Alkohol verrieben, bis er zu einem lockeren Pulver zerfiel, das nun mehrmals mit stark verdünnter

Natronlauge ausgekocht wurde, bis die alkalischen Filtrate beim Ansäuern keine Fällung mehr ergaben. Die Ausfällung mit Säure geschah, um bessere Filtrierbarkeit zu erreichen, in der Siedehitze. Aus 8.2 g Dinaphthylchlormethan wurden 3 g reine β, β -Dinaphthylelessigsäure erhalten, die aus Eisessig in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 178—179° (korr. 182—183°) auskrystallisiert. Bei 200° beginnt bereits die Abspaltung von Kohlendioxyd.

Die Säure ist unlöslich in Petroläther und Ligroin, wenig löslich in Alkohol und Äther. Sie löst sich leichter in heißem Eisessig, Aceton, Benzol und Chloroform. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich; es wird durch starke Natronlauge in langen Nadeln abgeschieden.

0.1176 g Sbst.: 0.8635 g CO₂, 0.0556 g H₂O.

C₂₂H₁₆O₂. Ber. C 84.61, H 5.12.

Gef. » 84.29, » 5.25.

Tetra- β -naphthyl-äthan, (C₁₀H₇)₂CH.CH(C₁₀H₇)₂.

Der Kohlenwasserstoff entsteht als unvermeidliches Nebenprodukt bei der Darstellung der Dinaphthylelessigsäure, indem sich ein Teil der Magnesiumverbindung mit noch unverändertem Dinaphthylchlormethan umsetzt.

Der nach erschöpfender Extraktion mit Natronlauge verbleibende Rückstand wird gewaschen, getrocknet und dann mit kaltem und hernach mit kochendem Äther gereinigt. Es hinterbleiben 1.5 g Kohlenwasserstoff, der wiederholt aus Benzol umkrystallisiert wird.

Tetra- β -naphthyläthan krystallisiert aus Benzol in kleinen Prismen vom Schmp. 266° (korr. 273.5°). Es ist selbst in heißem Alkohol und Ligroin nur sehr wenig löslich, ebenfalls schwer löslich in Äther; von warmem Benzol wird es leicht aufgenommen.

0.1389 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₄₂H₃₀. Ber. C 94.38, H 5.62.

Gef. » 93.95, » 5.81.

Oxyd des Tetra- α -naphthyläthylens, C₄₂H₂₈O.

Das nach Schmidlin und Massini¹⁾ dargestellte Tetra- α -naphthyläthan wurde oxydiert. 1.7 g Substanz, gelöst in 25 ccm heißem Benzol und verdünnt mit 30 ccm heißem Eisessig, wurden mit 0.7 g Chromsäure, in Eisessig gelöst, oxydiert. Nach öfterem Ausschütteln mit Wasser dampfte man die Benzolschicht ein. Es scheiden sich dabei orangerot gefärbte Kryställchen vom Schmp. 257° aus, deren

¹⁾ Diese Berichte 42, 2383 [1909].

Zusammensetzung der Formel eines Oxyds des Tetranaphthyläthylens nahekomm. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Oxyd grün.

0.1765 g Sbst.: 0.5969 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₄₃H₃₈O. Ber. C 91.97, H 5.11.

Gef. » 92.23, » 5.73.

Versuche zur Darstellung von Dinaphthylketen-Chinolin.

Die α, α -Dinaphthylessigsäure schien uns zur Darstellung des Dinaphthylketens geeignet. Allein die Bereitung des Brom-dinaphthylessigsäurebromids bot allzu große Schwierigkeiten, und andererseits zeigte das α, α -Dinaphthylessigsäurechlorid¹⁾ beim Erhitzen mit Chinolin in Benzollösung zu geringe Reaktionsfähigkeit. Wir beobachteten zwar das anfängliche Auftreten von gelben und gelbgrünen Färbungen, konnten aber mittels dieser von Wedekind²⁾ vorgezeichneten und von Staudinger³⁾ am Diphenylketen erprobten Methode kein analoges Dinaphthylketen-Chinolin erhalten. Trotz sorgfältigen Feuchtigkeitsabschlusses erhielten wir nach dem erforderlichen, lang andauernden Kochen im Kohlendioxyd-Strom nur dinaphthylessigsäures Chinolin (Schmp. 167°).

β, β -Trinaphthyl-carbinol.

Die gleiche Methode, welche α, α, α - und α, α, β -Trinaphthylcarbinol⁴⁾ geliefert hatte, ergab bei der Einwirkung von β -Naphthoesäurechlorid auf β -Naphthylmagnesiumbromid kein einheitliches Produkt. Das Reaktionsprodukt wurde mittels Petroläther aufgearbeitet und dann in kleinen Portionen in viel Äther eingetragen. Das in Äther ungelöst bleibende Pulver wurde aus Benzol gut krystallisiert erhalten. Die Krystalle schmolzen bei 178° und bestanden aus einem mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung verunreinigten Kohlenwasserstoff. Es dürfte den hohen Wasserstoffzahlen entsprechend nicht ein Produkt einer Wasser-Abspaltung vom Fluoren-Typus, sondern wohl eher ein Reduktionsprodukt, vielleicht unreines Trinaphthyl-methan, vorliegen.

0.0875 g Sbst.: 0.2998 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.0884 g Sbst.: 0.3018 g CO₂, 0.0454 g H₂O.

C₃₁H₂₇. Ber. C 94.91, H 5.59.

Gef. » 93.44, 93.11, » 5.60, 5.71.

Der in Äther leicht lösliche Anteil konnte nicht in krystallisierter Form erhalten werden; man reinigte ihn durch fraktioniertes Ausfällen mittels Petrol-

¹⁾ Diese Berichte 42, 2386 [1909].

²⁾ Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 246, 318 [1899]; diese Berichte 34, 2070 [1901]; 39, 1631 [1906].

³⁾ Staudinger und Klever, diese Berichte 40, 1148 [1907].

⁴⁾ Schmidlin und Massini, diese Berichte 42, 2397, 2400 [1909].

äther. Das gelbliche Pulver schmilzt gegen 170° und dürfte aus verunreinigtem β, β, β -Trinaphthylcarbinol bestehen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich erst nach einiger Zeit bläulich.

0.1202 g Sbst.: 0.3955 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1443 g Sbst.: 0.4747 g CO_2 , 0.0728 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}$. Ber. C 90.78, H 5.37.
Gef. » 89.74, 89.71, » 6.04, 5.60.

451. J. v. Braun: Synthese von Verbindungen der normalen Phenylpropan-, Phenylbutan- und Phenylpentan-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1910.)

Während Verbindungen, die den Benzylrest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$ — und den unverzweigten Phenyläthylrest $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ — enthalten (Alkohole, Mercaptane, Amine, Säuren, Aldehyde, Halogenderivate), ohne besondere Schwierigkeit zugänglich und zum Teil seit langer Zeit genau erforscht sind, ändert sich die Sache, sobald wir im fettaromatischen Gebiet zu den höheren Homologen übergehen. Im Zimtaldehyd, Zimtalkohol und Hydrozimtalkohol ist uns zwar ein Material gegeben, mit dessen Hilfe wir noch einige Glieder der Phenylpropan-Reihe aufbauen können, wenn sich auch dieser Aufbau zum Teil nicht besonders einfach und glatt gestaltet¹⁾; um aber in die noch höheren Reihen einzudringen, dafür fehlt es uns noch ganz an Arbeitsmethoden. Die Folge davon ist, daß in der Phenylbutan- und der Phenylpentan-Reihe, abgesehen von den nach der Friedel-Craftsschen und der Wurtz-schen Reaktion zugänglichen Kohlenwasserstoffen, bisher, wie es scheint, bloß die Carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und zwar auf umständlichen Wege²⁾ hat erhalten werden können³⁾.

Die Gangbarmachung eines Weges, welcher ohne große Mühe und Zeitaufwand in das Gebiet höhermolekularer Substanzen mit dem Komplex $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_x$ führt, lockte mich schon seit längerer Zeit aus verschiedenen Gründen — nicht zuletzt deshalb, weil in vielen

¹⁾ Vergl. z. B. die Synthese des Phenylpropylamins, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{NH}_2$, aus Zimtaldehyd von Tafel, diese Berichte 19, 1930 [1886].

²⁾ Diese Berichte 13, 122 [1880]; 31, 2003 [1898]. Ann. d. Chem. 283, 114 [1894].

³⁾ Die Konstitution der um CH_2 reicheren, von v. d. Heide (diese Berichte 36, 2101 [1903]) dargestellten Säure als einer normalen Phenylcapron-säure steht noch nicht fest.