

Studien in der Diphenyl-(naphthyl-1)-methan-Reihe

von A. Bistrzycki und G. Krause.

(17. XII. 32.)

Die Abkömmlinge des Triphenylmethans sind bekanntlich sehr eingehend untersucht worden, und zwar waren es zunächst die gefärbten Derivate, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zogen, dann aber auch die farblosen, zumal in ihren Beziehungen zu den gefärbten. In sehr viel geringerem Masse sind naphtylierte Abkömmlinge des Methans studiert worden. So liegen über die Trinaphthylmethane und ihre Carbinole nur ganz wenige Arbeiten vor¹⁾, obschon die Gruppe wegen der erstaunlich leichten Oxydierbarkeit des Tri-(naphthyl-1)-methans wie auch seines Carbinols, die Sauerstoff schon aus der Luft aufnehmen, ohne Zweifel ein viel eingehenderes Studium verdienen würde. Auch über die Phenyl-dinaphthyl-methangruppe ist sehr wenig bekannt²⁾; viel mehr jedoch über die Reihen der beiden Diphenyl-naphthyl-methane, deren erster Vertreter, das Diphenyl-(naphthyl-1)-methan, bereits 1880 auf Veranlassung von *Emil Fischer* von *Lehne* dargestellt wurde³⁾ im Anschluss an die Studien von *E. und O. Fischer* über die Stammkohlenwasserstoffe des Fuchsins und des Parafuchsins. Spätere Untersuchungen zeigten, dass sich von dem Diphenyl-naphthyl-methan in der Tat einige brauchbare, den Triphenylmethanabkömmlingen ähnliche Farbstoffe ableiten lassen, z. B. das Nachtblau oder das Victoriablau⁴⁾.

Im hiesigen Laboratorium wurden schon vor 30 Jahren Versuche zu einer neuen Synthese eines Diphenyl-naphthyl-methans und von Derivaten desselben aufgenommen, indem zunächst die Paarung von Benzilsäure mit Naphtalin studiert wurde, die in Analogie zu den Kondensationen dieser Säure mit Kohlenwasserstoffen⁵⁾ zu einer Diphenyl-naphthyl-essigsäure führen konnte, welche durch Abspaltung von Kohlenmonoxyd Diphenyl-naphthyl-carbinol hätte ergeben sollen. In der Tat gelang es *O. Rentschler*⁶⁾, Benzilsäure mit Naphtalin in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid zu kondensieren, aber die Reinigung der so erhaltenen Diphenyl-naphthyl-essigsäure liess sich unerwarteterweise nur „recht schwer“

¹⁾ *Tschitschibabin*, J. pr. [2] **84**, 773 (1911), **88**, 513 (1913).

²⁾ *Elbs*, J. pr. [2] **35**, 507 (1887); *C. S. Schoepfle*, Am. Soc. **44**, 191; *C. 1922*, III, 505.

³⁾ *B. 13*, 358 (1880). Gleichzeitig auch von *Hemilian* erhalten (ebenda, S. 678).

⁴⁾ Vgl. *Schultz*, Farbstofftabellen, 6. Aufl. **1**, S. 186 ff. (1923).

⁵⁾ *Bistrzycki* mit *Wehrbein*, *B. 34*, 3080 (1901); mit *J. Gyr*, *B. 37*, 657 (1904); mit *Mauron*, *B. 40*, 4060 (1907).

⁶⁾ *O. Rentschler*, Diss. Freiburg (Schweiz), 1905.

und nur „bei Anwendung äusserster Vorsicht“ durchführen. Stets war „die Ausbeute an reinem Material eine recht geringe“, und die erhaltenen Proben schmolzen öfters recht verschieden.

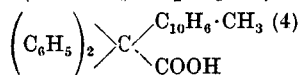
Homologe des Naphtalins wurden damals nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Inzwischen hat sich gezeigt, dass bei Kondensationen der Benzilsäure das Zinntetrachlorid in vielen Fällen durch Eisessig-Schwefelsäure vorteilhaft ersetzt werden kann¹⁾. So lag es nahe, diese Untersuchungen wieder aufzunehmen, zumal da mittlerweile mehrere Homologe des Naphtalins im Handel erhältlich geworden waren.

Wir haben daher zunächst das 1-Methylnaphtalin, sowie das 1,6-Dimethylnaphtalin in dieser Hinsicht näher untersucht, um, gestützt auf die dabei gesammelten Erfahrungen, schliesslich auch das Naphtalin selbst der gleichen Reaktion zu unterwerfen. Im Anschluss daran wurden auch mit 2,7-Dioxynaphtalin einige Versuche ausgeführt.

I. Benzilsäure und 1-Methyl-naphtalin.

Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-essigsäure.



Eine etwa 35—40° warme Lösung von 9,2 g Benzilsäure (3 Centimol) und 6 g 1-Methylnaphtalin (etwas mehr als 3 Centimol) in 10 cm³ Eisessig wird unter Umrühren tropfenweise mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) versetzt. Aus dem rotvioletten Gemisch scheidet sich allmählich eine weisse Masse aus. Bei öfterem Durchrühren des Gemisches ist die Reaktion meist schon nach 12 Stunden beendet. Es wird in kaltes Wasser eingetragen und der dabei ausgeschiedene Niederschlag scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. In warmer verdünnter Soda-lösung gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, krystallisiert die erhaltene Carbonsäure aus Eisessig + wenig Wasser in farblosen, mikroskopischen, abgestumpften Prismen, die, schnell erhitzt, nach kurzem Sintern bei 250—251° unter Braunfärbung und lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd schmelzen.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in kaltem Aceton, mässig in Alkohol²⁾ oder Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, Chloroform oder Äther, sehr wenig in Ligroin. Eine Spur der Säure färbt kalte konz. Schwefelsäure zunächst bräunlich-hellrot. Nach einigem

¹⁾ Kohlhaas, Diss. Marburg 1905.

²⁾ Alle Angaben über Löslichkeit beziehen sich auf das kochende Lösungsmittel, wenn nichts anderes vermerkt ist.

Stehen erscheint die Lösung im auffallenden Lichte rot, im durchfallenden grün.

0,1564 g Subst. gaben 0,4894 g CO₂ und 0,0840 g H₂O

C ₂₅ H ₂₀ O ₂	Ber. C 85,19	H 5,72%
	Gef. „ 85,34	„ 6,01%

Der Beweis, dass der Benzilsäurerest in die p-Stellung zum Methyl eingetreten ist, wird weiter unten geführt werden.

Versuche, Benzilsäure mit 1-Methylnaphtalin in kochender, benzolischer Lösung unter Zusatz von Zinntetrachlorid zu paaren, ergaben uneinheitliche Produkte, deren Reinigung nicht gelang¹⁾.

Verwendete man dagegen statt Benzol Äther als Lösungsmittel, so gelangte man nach fünfstündigem Kochen der Mischung zur gesuchten Säure mit einer Ausbeute von etwa 85% der Theorie²⁾.

Das Natriumsalz schied sich aus einer erkaltenden Lösung der Säure in warmer verdünnter Sodalösung in farblosen, seidenglänzenden, mikroskopischen Nadelchen aus. Sie enthalten lufttrocken 5 Molekeln Krystallwasser.

1,0000 g Subst. verlor bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° 0,1965 g

C ₂₅ H ₁₉ O ₂ Na + 5 H ₂ O	Ber. H ₂ O 19,40%	Gef. H ₂ O 19,65%
--	------------------------------	------------------------------

Sie sind durch eine ganz ungewöhnliche Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet. Ein Teil des wasserfreien Salzes löst sich nämlich erst in etwa 1000 Teilen Wasser von 17°.

0,1629 g wasserfreies Salz gaben 0,0303 g Na₂SO₄

C ₂₅ H ₁₉ O ₂ Na	Ber. Na 6,14%	Gef. Na 6,02%
---	---------------	---------------

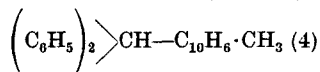
Methylester. In der üblichen Weise in heisser, alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat behandelt, liefert die Säure in einer Ausbeute von 90% d. Th. den entsprechenden Methylester. Farblose, mikroskopische Prismen aus Methylalkohol + Wasser. Sie schmelzen nach kurzem Erweichen bei 185—186°.

0,1504 g Subst. gaben 0,4697 g CO₂ und 0,0876 g H₂O

C ₂₆ H ₂₂ O ₂	Ber. C 85,21	H 6,06%
	Gef. „ 85,17	„ 6,52%

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, mässig in Aceton, sehr schwer in Methylalkohol. In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit bräunlich-gelber Farbe, die sich beim Anwärmen vertieft.

Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-methan.



Die Diphenyl-methylnaphtyl-essigsäure lässt sich glatt in das entsprechende Methanderivat überführen durch 4-stündiges Erhitzen mit etwa 25-proz. Kalilauge im Rohr auf 170—180°. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert: Farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte, zugespitzte, relativ lange Prismen. Smp. 149° (kurz vorher Sinterung). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Ligroin sowie Aceton, leicht in Benzol, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol oder Petroläther.

¹⁾ Vgl. dazu *Bistrzycki und Mauron*, B. **40**, 4060 (1907).

²⁾ Vgl. *Diss. Urech*, Freiburg (Schweiz), 1926, S. 17.

Aus Benzol + Petroläther, aus Petroläther allein, aus Ligroin, Alkohol oder Eisessig sowie aus Aceton + Petroläther krystallisiert dieser Methankörper stets mit dem gleichen Schmelzpunkt, abweichend von den später zu erwähnenden Befunden beim Diphenyl-(naphthyl-1)-methan.

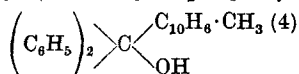
0,1520 g Subst. gaben 0,5195 g CO₂ und 0,0915 g H₂O

C ₂₄ H ₂₀	Ber. C 93,46	H 6,54%
	Gef. „ 93,21	„ 6,73%

In kalter, konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung nur spurenweise und nahezu farblos. Erst beim Anwärmen tritt eine grünstichig-braune Färbung auf.

Auch durch blosses Erhitzen auf 260° spaltet die obige Säure Kohlendioxyd ab; doch erweist sich die Reinigung des so erhaltenen rohen Methankörpers als recht schwierig und verlustreich.

Diphenyl-(4-methylnaphthyl-1)-carbinol.



Gleich andern triarylierten Essigsäuren spaltet auch die vorliegende unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure Kohlenmonoxyd ab, indem sie in das entsprechende Carbinol übergeht¹⁾. Die Isolierung des letzteren erwies sich in diesem Falle schwieriger als sonst, gelang aber endlich in folgender Weise: 2 g der Säure wurden mit einem Gemisch²⁾ von 16 cm³ absoluter Schwefelsäure und 4 cm³ Eisessig übergossen. Die Mischung färbte sich sofort bläulich-grün, in dünner Schicht erschien die Farbe violettstichig-rot. Die sogleich eintretende Abspaltung von Kohlenmonoxyd wurde durch wiederholtes Anwärmen auf 35—40° (nicht höher) gefördert und war nach etwa 4 Stunden beendet. Wurde die schwefelsaure Lösung nun unter guter Kühlung in etwa 200 cm³ Wasser eingetragen, so schied sich ein gelblicher Niederschlag aus, der beim Ausschütteln der Suspension mit Äther in diesen überging. Liess man die ätherische Lösung rasch verdunsten, so hinterblieb eine grüne Masse, die mit Ammoniakwasser kurz aufgeköcht wurde und nach dem Erkalten ein schmutziggelbes Harz vorstellte. Rohausbeute 66% der Theorie; beim Krystallisieren aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle treten jedoch erhebliche Verluste ein. Farblose, seidenglänzende, mikroskopische Nadeln. Sie schmelzen nach kurzem Sintern bei 124—125° unter gelblicher Färbung. Bei höherem Erhitzen (bis auf etwa 170°) färbt sich die Schmelze allmählich tief violett, wird aber beim Erkalten wieder farblos.

0,1526 g Subst. gaben 0,4976 g CO₂ und 0,0875 g H₂O

C ₂₄ H ₂₀ O	Ber. C 88,85	H 6,22%
	Gef. „ 88,93	„ 6,41%

¹⁾ Vgl. *Bistrzycki* und *v. Siemiradzki*, B. **41**, 1665 (1908); *Bistrzycki* und *Ryncki*, *Mém. Soc. Frib. Sc. Nat.* III (3), 139 (1913).

²⁾ Vgl. *St. Graf Rostworowski*, *Diss.* Freiburg (Schweiz), 1911, S. 81 ff.

Die Verbindung ist schon in der Kälte leicht löslich in Benzol oder Äther, sowie bei Siedehitze in Eisessig oder Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Petroläther. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von konz. Salzsäure bläulich-grün. Die Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure ist intensiv grünblau, ähnlich einigen andern Carbinolen, welche eine α -Naphtylgruppe enthalten, wie das α -Dinaphtyl-carbinol¹⁾ oder das Diphenyl- α -naphtyl-carbinol²⁾.

Die quantitative Abspaltung von Kohlenmonoxyd aus der Säure ergab auch bei Anwendung von konz. Schwefelsäure allein nur etwa $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge. Sie wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Weise durchgeführt³⁾.

Es gaben 0,1328 g Substanz (nach Abzug von 1 cm³ beigemengter Luft) 7,3 cm³ feuchtes CO (Endtemperatur 100°), bei 18° und 699 mm Druck.

$C_{25}H_{20}O_2 - CO$ Ber. CO 7,95% Gef. CO 5,92%

Konstitutionsbeweis. Dass der Benzilsäurerest gegenüber der Methylgruppe des Toluols in die p-Stellung eingreift, ist experimentell nachgewiesen worden⁴⁾. Es war daher wahrscheinlich, dass er auch gegenüber dem Methyl des 1-Methylnaphtalins in die p-Stellung eintreten würde; ganz sicher war das jedoch nicht, da ja die Erfahrungen über die Substitutionen im Benzolkern bekanntlich nicht in allen Fällen auch für die Substitutionen im Naphtalinkern gelten.

Die Isolierung des obigen Diphenyl-naphtyl-carbinols gestattete uns nun, die Frage nach dem Eingriffsort des Benzilsäurerestes experimentell zu beantworten. War die angenommene Stellung des Restes in 4 zutreffend, so durfte man erwarten, zu dem eben genannten Methylcarbinol zu gelangen durch Einwirkung von p-Methylnaphtylmagnesiumbromid auf Benzophenon unter der Voraussetzung, dass in dem zur Herstellung dieser Magnesiumverbindung verwendeten Methylbromnaphtalin die Substituenten sich tatsächlich in den Stellungen 1 und 4 befinden. Der experimentelle Beweis, dass letzteres zutrifft, ist von *F. Mayer* und *A. Sieglitz*⁵⁾ bereits geführt worden.

Zur Darstellung der Magnesiumverbindung dieses Methylbromnaphtalins, über die *Mayer* und *Sieglitz* nur kurze Angaben gemacht haben, wurden 22,2 g der Bromverbindung in 30 cm³ absolutem, trockenem Äther gelöst und in Anteilen auf 2,5 g entfettete Magnesiumspäne gegossen. Die Reaktion wurde durch Zusatz von einigen Tropfen Jodäthan eingeleitet und durch zeitweises gelindes Anwärmen in Gang gehalten. Nachdem binnen etwa 1 Stunde das Magnesium zum grössten Teil in Lösung gegangen war, wurde das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und sodann in einer Kältemischung abgekühlt. Zu dieser Lösung liess man eine Lösung von 18,2 g Benzophenon in 50 cm³ absolutem Äther langsam und unter steter Kühlung zutropfen.

¹⁾ *J. Schmidlin*, B. **42**, 2377 (1909).

²⁾ *Acree*, B. **37**, 627, 2756 (1904).

³⁾ Vgl. *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, II. Auflage, S. 566. Oder auch z. B. *J. Ancizar-Sordo*, Diss. S. 24, Freiburg (Schweiz), 1930.

⁴⁾ *Bistrzycki* und *Jos. Gyr*, B. **37**, 657 (1904).

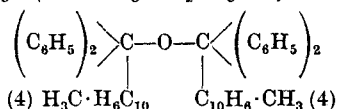
⁵⁾ B. **55**, 1835 ff. (1922). Näheres hierüber in der Diss. von *Gerhard Krause*, Freiburg (Schweiz), 1932, S. 29.

Das Gemisch wurde hierauf noch $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler unter Umschütteln zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene braunrote Flüssigkeit wurde sodann unter starker Kühlung erst mit Eiswasser und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach einigem Stehen hatte sich am Boden des Gefäßes ein gelbes Öl abgesetzt, das von der wässrigen Schicht getrennt und von etwa noch unverändertem Methylbromnaphthalin durch Destillation mit Wasserdampf befreit wurde. Wurde der noch ölige Destillations-Rückstand in Äther gelöst, so hinterblieb nach dem Abdunsten desselben ein langsam festwerdender, brauner Brei, der auf Ton getrocknet wurde.

Das Produkt liess sich jetzt aus Ligroin gut krystallisieren, wobei 13 g (= 40% der Theorie) an Diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-carbinol erhalten wurden. Es erwies sich in jeder Hinsicht als identisch mit dem durch die Abspaltung von Kohlenoxyd (siehe oben) erhaltenen Präparat.

0,1522 g Subst. gaben 0,4958 g CO₂ und 0,0878 g H₂O
 $C_{24}H_{20}O$ Ber. C 88,85 H 6,22%
 Gef. „ 88,84 „ 6,45%

Di-[diphenyl-(4-methylnaphtyl-1)-methyl]-äther.



Bemerkenswerte Ergebnisse lieferten die Versuche zur Reduktion des in Rede stehenden Carbinols. Sie führten nämlich zunächst nicht zu dem gesuchten Methankörper, sondern ergaben nur eine Anhydrierung des Carbinols zum entsprechenden Äther.

Dass Triarylcarginole nicht immer reduzierbar sind, ist bekannt. Wir wandten zunächst die von *Guyot* und *Kovache*¹⁾ empfohlene Methode an, indem wir 2 g des Carbinols mit 30 cm³ Ameisensäure (spez. Gewicht 1,22) und 8 g wasserfreiem Natriumformiat eine Stunde lang unter Rückfluss kochten. Die anfänglich bläulich-grüne Färbung des Gemisches verschwand bald. Auf der trüben Lösung bildete sich ein gelbliches Öl, das nach dem Eingiessen in ungefähr 500 cm³ Wasser zu einem Harz erstarrte. Aus Eisessig krystallisiert, schmolz das Produkt bei 135°, besass also nicht den Schmelzpunkt des erwarteten Methans (149°). Die Analyse liess erkennen, dass das Carbinol nicht reduziert, sondern nur zum Äther anhydriert worden war.

0,1532 g Subst. gaben 0,5132 g CO₂ und 0,0846 g H₂O
 $C_{48}H_{38}O$ Ber. C 91,38 H 6,08%
 Gef. „ 91,36 „ 6,18%

Auch bei 10-stündiger Kochdauer und mehrfachem Zusatz von Natriumformiat blieb das Resultat das gleiche. Auch *Guyot* und *Kovache* (l. c.) haben bereits in einzelnen Fällen eine derartige Ätherbildung beobachtet.

¹⁾ *Guyot*, C. r., **154**, 121 und **155**, 838; C. **1912**, I. 726; *Kovache*, Ann. Chim. [9] **10**, 184—284 (1918); C. **1919**, I. 1018.

Der vorliegende Äther krystallisiert in prismatischen Formen. In millimeterlangen Krystallen lässt sich die Verbindung durch Verdunstenlassen ihrer Lösung in Äther + Petroläther erhalten. Sie ist leicht löslich in Eisessig oder Aceton, ziemlich leicht in Ligroin oder Äther sowie in kaltem Benzol, ziemlich schwer dagegen in Petroläther. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sie sich (ähnlich dem Di-benzhydryläther¹⁾) mit leuchtend orangeroter Farbe, die beim Erwärmen grünstichig-braun wird.

Interessant ist, dass die Verbindung auch in einer zweiten Modifikation erhalten wurde, ähnlich wie das Diphenyl-(naphtyl-1)-methan (s. u.). Aus Eisessig oder Ligroin krystallisiert, schmolz sie bald bei 135°, bald bei 159°. Aus Aceton + Petroläther erhielten wir sie dagegen stets mit dem Smp. 159°. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig ging die Form vom Smp. 159° in die vom Smp. 135° über. Letztere ergab, nochmals aus Aceton + Petroläther krystallisiert, wieder die Form von Smp. 135°.

Versuche zur Reduktion des Carbinols mit geraspeltem Zink oder Zinkstaub in Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure führten gleichfalls zu dem Äther.

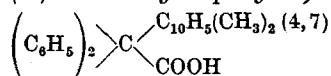
Schliesslich gelang die

Reduktion des Carbinols zu dem Methankörper dennoch, indem wir die kürzlich von *Wanscheidt* und *Moldawski*²⁾ angegebene Methode auf unsern Fall übertrugen. Eine Lösung von 1 g des Carbinols in 20 cm³ Eisessig wurde unter Zusatz von 1,5 g Zinn(II)chlorid in konz. Salzsäure gelöst und 1,5 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,7) während einer Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wurde dann in kaltes Wasser gegossen und der dabei entstandene Niederschlag mit der im Kölbchen zurückgebliebenen festen Ausscheidung vereinigt. Nach dem Filtrieren und Trocknen wurde das Rohprodukt, das sich in quantitativer Menge gebildet hatte, aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle dreimal krystallisiert. Das so erhaltene Methan (Smp. 149°) war in jeder Hinsicht identisch mit dem oben beschriebenen.

Zahlreiche Versuche, das 2-Methylnaphtalin in gleicher Weise wie das 1-Methylnaphtalin mit Benzilsäure zu kondensieren, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Es trat zwar Reaktion ein, doch gelang es bisher nicht, ein krystallisiertes Produkt zu erhalten.

II. Benzilsäure und 1,6-Dimethyl-naphtalin.

Diphenyl-(4,7-dimethylnaphtyl-1)-essigsäure.



Die Paarung von Benzilsäure (2,3 g) mit 1,6-Dimethylnaphtalin (1,6 g) wurde mittels Eisessig und konz. Schwefelsäure in der gleichen

¹⁾ *Stobbe und Zeitschel*, B. 34, 1963 (1901).

²⁾ C. 1931, II., 3208.

Weise durchgeführt wie mit dem 1-Methylnaphtalin. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24 Stunden in kaltes Wasser gegossen und der sich ausscheidende weisse Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Aus Eisessig + Wasser oder Alkohol + Wasser krystallisiert er in farblosen, mikroskopischen Blättchen oder Prismen. Schnell erhitzt, sintern sie bei 265° zusammen und schmelzen bei 271—272°.

Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol, Toluol oder Eisessig, noch schwerer in Benzol, Methylalkohol, Petroläther oder Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff oder Aceton, dagegen ziemlich leicht in Tetralin.

Die Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure ist schwach grünlich-grau. Durch Erhitzen wird sie im auffallenden Lichte violettstichig-rot, im durchfallenden Lichte tief grün. Wohl tritt dabei eine Kohlenmonoxyd-Entwicklung auf, doch konnte das hierbei vermutlich entstehende Carbinol bisher nicht in ausreichender Menge gefasst werden.

0,1504 g Subst. gaben 0,4695 g CO₂ und 0,0882 g H₂O

C ₂₆ H ₂₂ O ₂	Ber. C 85,20	H 6,06%
	Gef. „ 85,14	„ 6,56%

Dass der Rest der Benzilsäure, wie in der Überschrift angenommen, in die p-Stellung zu einem Methyl eingetreten ist, wurde experimentell nicht bewiesen, ist aber sehr wahrscheinlich mit Rücksicht auf den Befund von *F. Mayer* und *Ph. Müller*, die bei der Kondensation von β -Chlorpropionylchlorid mit 1,6-Dimethylnaphtalin mittels Aluminiumchlorid den Eingriff des Chlorpropionylchlorides in die Stellung 4 gegenüber dem in 1 stehenden Methyl nachgewiesen haben¹⁾.

Das Natriumsalz bildet, aus seiner warmen Lösung in verdünnter Natronlauge durch Zusatz von konz. Natronlauge ausgefällt, farblose, mikroskopische, oft zu sternförmigen Büscheln vereinigte Nadeln, die lufttrocken 4 Molekeln Krystallwasser enthalten.

0,4155 g Subst. verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0672 g

0,2026 g Subst. (entwässert) gaben 0,0346 g Na₂SO₄

C ₂₆ H ₂₁ O ₂ Na + 4 H ₂ O	Ber. H ₂ O 16,37	Gef. H ₂ O 16,10%
C ₂₆ H ₂₁ O ₂ Na	Ber. Na 5,92	Gef. Na 5,53%

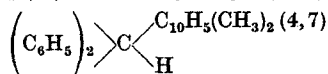
Das Ammoniumsalz bildet ziemlich schwer lösliche, farblose, mikroskopische Nadelchen.

Der Methylester wurde wie der oben beschriebene dargestellt. Farblose, mikroskopische, zugespitzte Prismen aus Methylalkohol + Wasser. Smp. 161—162°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Aceton, mässig in Ligroin, schwer in Methylalkohol. In kalter, konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe löslich.

0,1478 g Subst. gaben 0,4614 g CO₂ und 0,0886 g H₂O

C ₂₇ H ₂₄ O ₂	Ber. C 85,22	H 6,36%
	Gef. „ 85,31	„ 6,72%

Diphenyl-(4,7-dimethylnaphtyl-1)-methan.



Wird die vorliegende Säure in der gleichen Weise mit 25-proz. Kalilauge erhitzt, wie ihr monomethyliertes Analogon (s. o.), so

¹⁾ B. 60, 2278 (1927) und C. 1928, I., 55.

spaltet sie nahezu quantitativ Kohlendioxyd ab. Der entstandene Methankörper krystallisiert aus Alkohol + Wasser oder Eisessig, Ligroin, sowie aus Petroläther in farblosen, mikroskopischen, zugespitzten, langgestreckten Prismen mit dem gleichen Smp. 134—135°. Leicht löslich in Benzol und in Ligroin, ziemlich leicht in Aceton und in Eisessig, ziemlich schwer in Petroläther und in absolutem Alkohol.

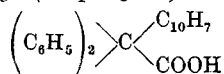
0,1536 g Subst. gaben 0,5237 g CO₂ und 0,0991 g H₂O

C ₂₅ H ₂₂	Ber. C 93,12	H 6,88%
	Gef. „ 92,99	„ 7,22%

Kalte, konz. Schwefelsäure wird von dieser Verbindung nicht gefärbt. Erst beim Anwärmen tritt eine schwache grünstichig-gelbe Färbung auf.

III. Benzilsäure und Naphtalin.

Diphenyl-(naphthyl-1)-essigsäure.



Wir nahmen nun die in der Einleitung erwähnten Versuche *Rentschler's* zur Paarung von Benzilsäure mit Naphtalin wieder auf und konnten zunächst feststellen, dass die Reaktion ganz glatt eintrat, wenn man zu einer Lösung von 3 g Benzilsäure und 1,68 g Naphtalin (je 1 Mol.) in 10 cm³ Eisessig bei etwa 35° allmählich 20 cm³ konz. Schwefelsäure tropfen liess und dann das Gemisch etwa 20 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich selbst überliess. Das Produkt hatte sich dann in klumpiger Form ausgeschieden. Beim Eintragen des Reaktionsgemisches in viel kaltes Wasser erhielt man Brocken, die unter Wasser zerrieben, in einen pulvrigen Niederschlag übergingen. Durch Lösen desselben in heisser, verdünnter Sodalösung und Überleiten eines Luftstromes über die etwa 80° warme Lösung liess sich unverändertes Naphtalin leicht entfernen. Die filtrierte und etwas erkaltete alkalische Lösung ergab beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure die gesuchte Diphenyl-naphthyl-essigsäure.

Das auf Ton getrocknete Produkt krystallisiert aus Eisessig + wenig 50-proz. Essigsäure in farblosen, mikroskopischen, oft zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen, die sich, schnell erhitzt, ziemlich scharf bei 217° zersetzten (Ausbeute 92% der Theorie). Die gleiche Verbindung krystallisierte aus, wenn man eine heisse, violettrote Lösung des nicht umgefällten Rohproduktes in Eisessig mit warmem Wasser bis zur Braungelbfärbung versetzte und erkalten liess. Sie ergab, im Vakuum über Natronkalk bis zur Konstanz getrocknet, Analysenzahlen, die für eine additionelle Verbindung der gesuchten Säure mit Eisessig sprechen.

0,1500 g Subst. gaben 0,4331 g CO₂ und 0,0730 g H₂O

C ₂₁ H ₁₈ O ₂ + C ₂ H ₄ O ₂	Ber. C 78,35	H 5,57%
	Gef. „ 78,75	„ 5,44%

Die Natur dieser Verbindung ist fraglich. Sie erweist sich als auffallend beständig und spaltet selbst bei längerem Erhitzen auf 130° nur einen Teil der Essigsäure ab, ebenso bei monatelangem Verweilen über Natronkalk im Vakuum. Wird sie in verdünnter, kochender Soda gelöst und die filtrierte, klare, noch ziemlich warme Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der, auf Ton getrocknet, nunmehr von 200° an zusammensintert und unscharf bei 230—235°, ganz klar erst bei 240° schmilzt. Allem Anscheine nach wurde durch diese Behandlung die addierte Essigsäure abgespalten. Vergleiche weiter unten die Aceton-Doppelverbindung.

Die essigsäurefreie Diphenyl-naphtyl-essigsäure wurde wiederholt in zwei Modifikationen erhalten, ähnlich wie das später beschriebene Diphenyl-naphtyl-methan, und zwar zunächst in einer Form vom Zersetzungspunkt 246°, die merkwürdigerweise gleichfalls aus der (umgefällten) Säure durch Krystallisation aus Eisessig nach Zusatz von wenig 50-proz. Essigsäure krystallisierte.

0,1512 g Subst. (bei 85° getrocknet) gaben 0,4693 g CO₂ und 0,0757 g H₂O

C ₂₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 85,17	H 5,37%
	Gef. „ 84,65	„ 5,60%

Bemerkenswert ist die einmal gemachte Beobachtung, dass ein bei 246° sich zersetzendes Präparat nach nochmaliger Krystallisation aus Eisessig allein, sich nunmehr bei 217° zersetzte, also wohl Essigsäure aufgenommen hatte.

Die essigsäurefreie Modifikation (Zers.-pkt. 246°) hat *Rentschler* bereits in den Händen gehabt. Er sagt darüber:

„Eine gute Krystallisation gelingt recht schwer und nur mit äusserster Vorsicht, am besten noch aus Eisessig, aus welchem es in Form mikroskopischer, farbloser Prismen erhalten wurde, die meist zu Aggregaten vereinigt waren. Beim Erhitzen auf etwa 200° nimmt die Verbindung ein porzellanartiges Aussehen an, sintert um 240° stark zusammen unter leichter Gelbfärbung und zersetzt sich zwischen 244° und 246° unter Gasentwicklung.“

Die zweite essigsäurefreie Modifikation der Säure gewannen wir wiederholt bei der Krystallisation des Rohproduktes aus Eisessig allein in Form von farblosen, mikroskopischen Prismen vom ziemlich scharfen Zers.-pkt. 258—259°.

0,1506 g Subst. (bei 120° getrocknet) gaben 0,4678 g CO₂ und 0,0752 g H₂O

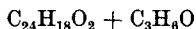
C ₂₄ H ₁₈ O ₂	Ber. C 85,17	H 5,37%
	Gef. „ 84,72	„ 5,59%

Die vorliegenden Modifikationen bedürfen einer eingehenderen Untersuchung, zu deren Ausführung uns das bisher zur Verfügung stehende Material nicht ausreichte.

Konstitution. Dass der Rest der Benzilsäure bei ihrer Paarung mit Naphtalin in die Stellung 1 des letzteren eingegriffen hat, ergibt sich daraus, dass die entstandene Säure bei der Abspaltung von Kohlendioxyd (s. u.) das Diphenyl-(naphtyl-1)-methan

von *Lehne*¹⁾ liefert. Dieses letztere ist als (Naphtyl-1)-Verbindung dadurch charakterisiert, dass es bei der Reduktion von Diphenyl-(naphtyl-1)-carbinol erhalten werden kann, welches seinerseits aus Naphtyl-1-magnesiumbromid und Benzophenon synthetisiert wurde²⁾.

Acetonverbindung der Diphenyl-naphtyl-essigsäure.



Wurden Proben der bei 217° oder der bei 246° schmelzenden, aus Eisessig krystallisierten, scharf abgesaugten, aber nicht getrockneten Verbindung in Aceton gelöst und die Lösungen bei Zimmertemperatur in lose bedeckten Kölbchen einer langsamen, teilweisen Verdunstung überlassen, so schieden sich im Verlaufe einiger Tage gut ausgebildete, farblose, mikroskopische Prismen aus, die (ohne sichtbare Zersetzung) bei 263—264° schmolzen und diesen Schmelzpunkt nach nochmaliger Krystallisation aus reinem Aceton unverändert beibehielten.

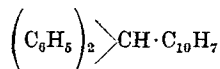
0,1506 g vakuumtrockene Subst. gaben 0,4494 g CO₂ und 0,0822 g H₂O

0,1500 g vakuumtrockene Subst. gaben 0,4506 g CO₂ und 0,0864 g H₂O

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_3$	Ber. C 81,78	H 6,11%
	Gef. „ 81,38; 81,93	„ 6,10; 6,44%

Diese Zahlen stimmen auf eine Verbindung von je einer Molekel Säure und Aceton. Einige Acetondoppelverbindungen mit Säuren sind bekannt³⁾. Die vorliegende Doppelverbindung zeichnet sich durch eine erstaunliche Beständigkeit aus. Wird ihre Lösung in verdünnter Soda aufgekocht und nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigt, so fällt die Doppelverbindung mit unverändertem Schmelzpunkt wieder aus.

Diphenyl-(naphtyl-1)-methan.



Erhitzt man die Diphenyl-naphtyl-essigsäure etwa eine Stunde lang auf 250—260°, so spaltet sie Kohlendioxyd ab. Aus dem Rückstand lässt sich der entstandene Methankörper zwar rein mit dem Smp. 149° (aus Ligroin krystallisiert) erhalten; glatter aber, wenn man 1 g Säure mit etwa 30-proz. Kalilauge im Einschmelzrohr während 4 Stunden auf 170—180° erhitzt. Das Rohprodukt, ein gelbbraunes Harz, wurde mit Wasser verrieben, getrocknet und aus Eisessig, allerdings mit erheblichen Verlusten, krystallisiert. Es bildet dann relativ grosse Bipyramiden vom Smp. 134°, die also um 15° tiefer schmolzen, als das aus Ligroin erhaltene Präparat.

¹⁾ B. **13**, 358 (1880).

²⁾ *Acree*, B. **37**, 617, 627, 2756 (1904).

³⁾ *Mario Passerini*, G. **54**, 672—682 (1924); C. **1925**, I. 66; *G. Weissenberger*, *R. Henke*, *H. Katschinka*, Z. anorg. Ch. **153**, 41—46 (1926); (C. **1926**, II. 1612).

Dass dieser Methankörper in zwei Modifikationen mit den Smp. 134° oder 149° auftreten kann, hat bereits *Lehne*¹⁾ berichtet, der sein Präparat durch Kondensation von Benzhydrol mit Naphtalin mittels Phosphorpentoxyd erhalten hatte.

Er sagt: „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 Umkrystallisieren oder Schmelzen die erste Modifikation in die zweite überzuführen.“

Schon vor *Lehne* hatte *Hemilian*²⁾ die gleiche Verbindung erhalten, und zwar durch Krystallisation aus Eisessig mit dem Smp. 150°, während unser Präparat, aus Eisessig krystallisiert, stets den Smp. 134° aufwies. Dieses Präparat wurde analysiert.

0,1511 g Subst. gaben 0,5205 g CO₂ und 0,0853 g H₂O

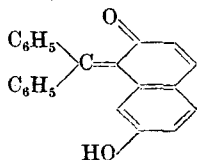
C ₂₃ H ₁₈	Ber. C 93,83	H 6,17%
	Gef. „ 93,95	„ 6,32%

Zur Ergänzung der obenstehenden Angaben *Lehne*'s sei bemerkt, dass es uns gelang, nicht nur die Form vom Smp. 134° durch Krystallisation aus Ligroin in die vom Smp. 149°, sondern auch umgekehrt letztere durch Krystallisieren aus Eisessig in erstere überzuführen.

Es liegt somit hier das dritte Glied der Diphenyl-naphtylmethanreihe vor, das in zwei Formen auftreten kann, und es verdient erwähnt zu werden, dass auch beim Di-(naphtyl-2)-keton³⁾ zwei Schmelzpunkte beobachtet worden sind.

IV. Benzilsäure und 2,7-Dioxy-naphtalin.

Die Paarung von Benzilsäure mit verschiedenen Dioxynaphtalinen ist im unterzeichneten Laboratorium bereits von *W. Drahol* in Angriff genommen worden. Sie wurde aber durch den Weltkrieg unterbrochen, und Herr *Drahol* war bisher nicht in der Lage, seine Versuche zu Ende zu führen. Wir haben sie wieder aufgenommen, und zwar zunächst mit dem 2,7-Dioxynaphtalin in der Absicht, womöglich zu einem 7-Oxy-1,2-naphtofuchson



zu gelangen. Es erschien nämlich möglich, dass das bei der Paarung von Benzilsäure mit 2,7-Dioxynaphtalin zu erwartende Lacton durch Acylierung oder Alkylierung in alkalischer Lösung zunächst eine Di-acyloxy- bzw. Di-alkoxy-diphenyl-naphtyl-essigsäure liefern würde; diese konnte durch milde Entcarbonylierung das entsprechende Carbinol liefern, von dem zu hoffen war, dass es nach der

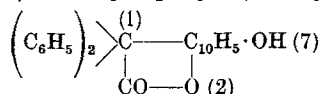
¹⁾ B. **13**, 358 (1880).

²⁾ B. **13**, 678 (1880).

³⁾ B. **6**, 1242 (1873); vgl. *Beilstein*, IV. Aufl., 7. Bd., S. 539.

Entacylierung bzw. Entalkylierung unter Wasserabspaltung das gesuchte Oxy-naphtofuchson liefern würde.

Diphenyl-(2,7-dioxynaphtyl-1)-essigsäurelacton.



Die in Rede stehende Kondensation hat *Drahol* — anscheinend mit Zinntetrachlorid in benzolischer Lösung — bereits vorgenommen. Eine Wiederholung dieses Versuches ergab uns eine Rohausbeute von 83 % der Theorie. Leichter, billiger und mit noch besserer Ausbeute (98 %) gelangten wir zum gleichen Produkt, als wir zu einer Lösung von 9,2 g Benzilsäure und 6,4 g 2,7-Dioxynaphtalin in 40 cm³ Eisessig bei etwa 40° allmählich 40 cm³ Schwefelsäure (spez. Gewicht 1,84) tropfen liessen. Aus dem sich intensiv violett färbenden Gemisch schied sich alsbald eine halb feste Masse aus. Nach einstündigem Stehen wurde das Ganze in viel kaltes Wasser eingetragen und der entstandene dunkelgraue Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Er krystallisiert aus Toluol in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Smp. 265°. Sie lösen sich schon in kaltem Aceton, mässig in Alkohol oder Eisessig, schwer in Toluol, sehr wenig in Ligroin. Kalte, konz. Schwefelsäure wird von dieser Verbindung nicht gefärbt.

0,1520 g Subst. gaben 0,4563 g CO₂ und 0,0658 g H₂O

C ₂₄ H ₁₆ O ₃	Ber. C 81,79	H 4,58 %
	Gef. „ 81,87	„ 4,84 %

Die Analyse stimmt auf das erwartete Oxylacton. Dementsprechend löst sich die Verbindung nicht in kalter Soda, wohl aber beim längeren Kochen mit ihr oder beim Aufkochen mit verdünnter Kalilauge. Die alkalischen Lösungen färben sich bei einigem Stehen blaugrün.

Der Eintritt des Benzilsäurerestes in die 1-Stellung wurde zwar nicht direkt bewiesen, ist aber in Analogie zu ähnlichen Kondensationen sehr wahrscheinlich.

Bei Versuchen, durch Verwendung der doppelten oder einer noch grösseren Menge von Benzilsäure ein Dilacton zu erhalten, bildete sich doch immer nur das obige Monolacton.

Das Präparat *Drahol's* besass den gleichen Schmelzpunkt und hatte gleichfalls stimmende Analysenzahlen ergeben. Weitere Angaben darüber liegen nicht vor.

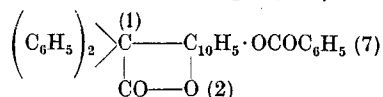
Die Acetylverbindung dieses Oxylactons, durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat gewonnen, krystallisierte nach *Drahol* aus Alkohol in flachen Nadeln vom Smp. 180° und gab stimmende Analysenzahlen:

0,1925 g Subst. gaben 0,5571 g CO₂ und 0,0875 g H₂O

C ₂₆ H ₁₈ O ₄	Ber. C 79,18	H 4,61 %
	Gef. „ 78,92	„ 5,05 %

Wir erhielten sie aus Eisessig mit dem Smp. 179°. Sie ist ziemlich leicht löslich in Eisessig oder Benzol, schwer in absolutem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Diphenyl-(7-benzoxy-2-oxy-naphthyl-1)-essigsäurelacton.



Die Benzoylierung des Oxylactons erfolgte durch abwechselnden Zusatz von Natronlauge und Benzoylchlorid (im ganzen etwa 5 Molekeln auf 1 Mol. Oxylacton) in der üblichen Weise ohne Abkühlung, wobei man darauf achtete, dass das Gemisch stets überschüssiges Alkali enthielt. Die dabei sich ausscheidende, anfangs zähe, gelbrosa Masse erstarrte über Nacht. Sie liess sich aus Eisessig in farblosen, mikroskopischen Blättchen vom Smp. 200—201° krystallisieren. Diese sind leicht löslich in Benzol, mässig in Eisessig, sehr wenig in absolutem Alkohol oder Ligroin.

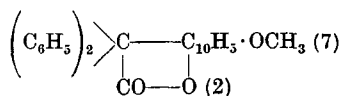
0,1519 g Subst. gaben 0,4531 g CO₂ und 0,0629 g H₂O

C ₃₁ H ₂₀ O ₄	Ber. C 81,55	H 4,42%
	Gef. „ 81,35	„ 4,63%

Der Analyse nach war nur eine Benzoylgruppe aufgenommen worden, und zwar offenbar in das Hydroxyl (7), ohne dass der Lactonring aufgespalten worden war. Eine Dibenzoxysäure C₃₈H₂₆O₆ würde 78,86% C und 4,53% H erfordern. Zudem erweist sich die Verbindung als unlöslich selbst in warmer, verdünnter Soda. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, geht sie in Lösung. Wird diese mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Essigsäure vorsichtig angesäuert, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der beim Schütteln mit kalter, verdünnter Soda teilweise von ihr aufgenommen wird. Der lösliche Anteil stellt also wohl die entsprechende Oxsäure vor, die sich aber beim Trocknen auf Ton wieder zum Lacton anhydriert. Analoge Beobachtungen über die Unbeständigkeit bei andern 2-Oxy-triarylessigsäuren sind schon wiederholt gemacht worden¹⁾.

Es wurde daher versucht, den Lactonring unter gleichzeitiger Methylierung der Hydroxylgruppen zu sprengen, und zwar zunächst unter Verwendung von Alkali und Dimethylsulfat, was indessen kein befriedigendes Ergebnis lieferte, weshalb wir zur Einwirkung von Alkali und Jodmethan übergingen.

Diphenyl-(7-methoxy-2-oxy-naphthyl-1)-essigsäurelacton.



1,76 g Oxylacton (1 Mol.) wurden mit 2,5 g (3,5 Mol.) Jodmethan und 1,2 g Ätzkali (3,5 Mol.) unter Zusatz von 5 cm³ Methylalkohol im Rohr 4 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Das methylierte

¹⁾ *Bistrzycki* mit *Nowakowski*, B. 34, 3070 (1901); mit *Geipert*, B. 37, 671 (1904); mit *v. Weber*, B. 43, 2499 (1910).

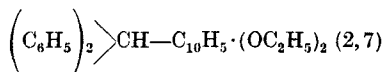
Produkt krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, mikroskopischen, spindelförmigen Stäbchen. Ausbeute 82% der Theorie. Smp. 161—162°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol oder Ligroin, noch schwerer in Methylalkohol.

In kalter, konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit grünstichig-gelbbrauner Farbe, die bald in Braunrot übergeht, während die Lösung im auffallenden Licht schwach grün erscheint.

0,1533 g Subst.	gaben 0,4601 g CO ₂	und 0,0701 g H ₂ O
0,1521 g Subst.	gaben 0,4556 g CO ₂	und 0,0704 g H ₂ O
C ₂₅ H ₁₈ O ₃	Ber. C 81,93	H 4,95%
	Gef. „ 81,85; 81,69	„ 5,12; 5,18%

Demnach war nur eine Mono-methylierung erfolgt, und zwar ohne Zweifel im Hydroxyl in (7), indem der Lactonring auch in diesem Falle unverändert geblieben war, was durch die Unlöslichkeit des Produktes beim Kochen mit verdünnter Soda bestätigt wird. Versuche, dieses Monomethylderivat unter Aufspaltung des Lactonringes weiter zu methylieren, blieben erfolglos.

Diphenyl-(2,7-diäthoxynaphtyl-1)-methan.



Überraschenderweise verlief die Äthylierung des in Rede stehenden Oxy lactons anders, als die eben beschriebene Methylierung. 1,76 g Oxy lacton (1 Mol.) und 1,25 g Stangenkali (3,5 Mol.) in 5 cm³ absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 2,8 g Jodäthan (3,5 Mol.) im Rohr 2 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Das mit Wasser ausgekochte Äthylierungsprodukt krystallisierte aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Blättchen, die bei 107—108° schmolzen.

0,1525 g Subst.	gaben 0,4737 g CO ₂	und 0,0957 g H ₂ O
C ₂₇ H ₂₆ O ₂	Ber. C 84,77	H 6,86%
	Gef. „ 84,71	„ 7,02%

Diese Zahlen entsprechen einem Diäthoxymethan von der Formel der Überschrift. Offenbar war die Reaktion so verlaufen, dass das Hydroxyl in 7-Stellung äthyliert und der Lactonring zu einer Diäthoxycarbonsäure aufgespalten worden war, die unter dem Einfluss des Alkalis Kohlendioxyd abspaltete. Um diese Annahme zu sichern, wurde der vorliegende Methankörper durch Kondensation von Benzhydrol mit 2,7-Diäthoxynaphtalin hergestellt. Dabei ergab sich volle Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte.

Die geplante Entcarbonylierung der erwarteten Diäthoxycarbonsäure und ihre Weiterverarbeitung wurden also hinfällig.

Synthese des Diphenyl-(2,7-diäthoxynaphtyl-1)-methans.

Zu einer Lösung von 1,84 g Benzhydrol und 2,16 g 2,7-Diäthoxynaphtalin¹⁾ in 10 cm³ Eisessig liess man unter Kühlung 20 cm³ konz. Schwefelsäure tropfen. Es schied sich ein Brei aus, der nach 24 Stunden in Eiswasser gegossen, einen weissen Niederschlag lieferte. Dieser krystallisierte aus Alkohol in farblosen, mikroskopischen Blättchen. Smp. 107—108°, wie oben; Mischschmelzpunkt gleichfalls unverändert.

0,1496 g Subst. gaben 0,4653 g CO₂ und 0,0949 g H₂O

C₂₇H₂₆O₂ Ber. C 84,77 H 6,86%

Gef. „ 84,82 „ 7,09%

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. Kalte konz. Schwefelsäure liefert eine grünstichig-gelbe Lösung, deren Farbe allmählich orangefarben wird.

I. Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz.

Der Ramaneffekt von Kieselsäure-methylestern.

74. Mitteilung über hochpolymere Verbindungen ²⁾

von R. Signer und J. Weiler.

(19. XII. 32.)

Die Untersuchung des *Raman*-Spektrums des polymeren Styrols³⁾ hat zu dem überraschenden Ergebnis geführt, dass auch bei hochmolekularen organischen Stoffen von glasartiger Beschaffenheit dieselben einfachen Beziehungen zwischen Streulicht und Konstitution bestehen wie bei niedermolekularen Verbindungen. Dieser Befund hat den Gedanken nahe gelegt, durch eine entsprechende optische Untersuchung gewisse Einblicke in den molekularen Aufbau der Kieselsäuregele zu ermöglichen, die bei geeigneter Herstellung auch in wasserarmem Zustand als ausserordentlich klare Gläser⁴⁾ erhalten werden können. Um eine Grundlage für die Deutung der *Raman*-Spektren dieser Gele zu schaffen, wurden zuerst einige Kieselsäure-ester untersucht, die in neuerer Zeit in verschiedenen Strukturtypen bezüglich der gegenseitigen Verknüpfung der SiO₄-Gruppen hergestellt wurden⁵⁾. Die Untersuchung der *Raman*-Spektren von Kieselsäuregallerten ist mit zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, um deren Überwindung wir uns noch

¹⁾ Dargestellt durch 7-stündiges Erhitzen von 3 g reinem Dioxynaphtalin mit 9 g absolutem Alkohol und 3 g HCl (25-proz.) im Rohr auf 150°. Ausbeute 35% d. Th. Vgl. Liebermann und Hagen, B. **15**, 1428 (1882).

²⁾ 73. Mitteilung vgl. A. **499**, 158 (1932).

³⁾ R. Signer und J. Weiler, Helv. **15**, 649 (1932).

⁴⁾ R. Signer und H. Gross, A. **499**, 158 (1932).

⁵⁾ R. Signer und H. Gross, A. **488**, 56 (1931); ferner E. Konrad, O. Bächle und R. Signer, A. **474**, 276 (1929).