

und Hydrastinins zeigt, auch auf gewisse Dihydroderivate aus. So ist zu erwarten, dass das β - γ -Dihydrochinolinjodmethylat (welches wohl durch vorsichtige Oxydation in saurer Lösung aus dem Tetrahydrochinolinjodmethylat zu erhalten sein wird) ein Ketoderivat liefern wird. Die am Stickstoff substituirten Hydrobasen geben ziemlich allgemein, wie aus Versuchen von Roser, Freund, Bamberger und Reissert zu ersehen ist, α -Ketoverbindungen, indem wohl zuerst die Oxyhydrobasen entstehen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Markownikoff, der mir bei der Ausführung dieser Arbeit mit liebenswürdigem Entgegenkommen die Benutzung der Hilfsquellen seines Instituts gestattete, auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

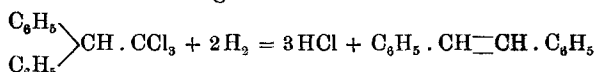
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CXIV. Ueber Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene;

von

Karl Elbs.

Auf Grund der vor einigen Jahren gemachten Beobachtung, dass Diphenyltrichloräthan bei der Reduction im Sinne der nachstehenden Gleichung:



Stilben liefert,¹⁾ entstand die Aufgabe, zu untersuchen, wie weit diese eigenthümliche, unter 100° verlaufende Umlagerung sich verallgemeinern lasse. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche erscheinen jetzt genügend zahlreich, um die Regel aufzustellen:

Körper von der Formel $\begin{array}{c} \text{X} \\ \text{X} \end{array} \text{ > CH} \cdot \text{CCl}_3$, wobei unter X ein Rest eines beliebigen aromatischen Kohlenwasserstoffs, eines Phenols oder eines Phenetols zu

¹⁾ Elbs u. Förster, dies. Journ. [2] 39, 298.

verstehen ist, verwandeln sich beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Zinkstaub in solche von der Structur $X.CH=CH.X$; aus asymmetrischen Trichloräthanen werden symmetrische Aethylene, Stilbene.

Die Reduction des Diphenyltrichloräthans und seiner Homologen geschieht in folgender Weise: das Ausgangsmaterial wird in einem Kolben auf dem Wasserbade mit einer zur Lösung ausreichenden Menge Alkohol erwärmt unter zeitweiliger Zugabe von etwas Zinkstaub und von einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks; ein anfänglicher Zusatz einer kleinen Menge von Kupferoxydammoniak beschleunigt die Reaction beträchtlich. Das Ende der Umsetzung giebt sich durch kein Anzeichen zu erkennen, doch genügen 15—20 Stunden bei Verwendung von 50—100 Grm. Substanz; die in diesem Falle erforderliche Menge Zinkstaub beläuft sich auf 60—120 Grm. Während der ganzen Zeit muss das schwach siedende Gemisch häufig durchgeschüttelt werden, und zweckmässig verbindet man den Kolben mit 2 U-Röhren, welche zur Verdichtung des abdestillirenden Alkohols und gleichzeitig zur Absorption des entweichenden Ammoniaks dienen; ihr Inhalt wird abwechselnd wieder in den Kolben zurückgegossen.

Ganz ebenso wie die Diphenyltrichloräthane werden die entsprechenden Phenoläther reducirt; bei den Phenolen dagegen unterbleibt der Zusatz von Ammoniak.

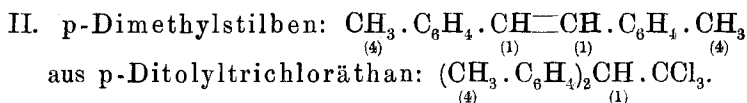
Handelt es sich um sehr schwerlösliche Substanzen, beispielsweise Dinaphtyltrichloräthan, Diäthoxydinaphtyltrichloräthan u. s. w., so müssten unbequem grosse Alkoholmengen verwendet werden, um völlige Lösung zu erzielen; man reicht mit viel weniger Alkohol aus, wenn man die feingepulverten Substanzen zuerst mit Zinkstaub zu einem unfehlbaren Pulver zusammenreibt und dann mit Alkohol gleichmässig anrührt. Andere Lösungsmittel als Weingeist sind ungeeignet.

I. Stilben aus Diphenyltrichloräthan.

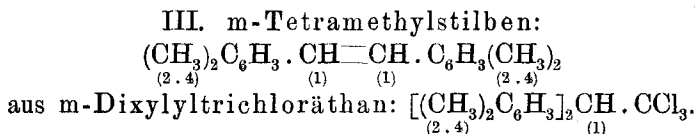
Die Reduktionsversuche wurden in Gemeinschaft mit Herrn Förster ausgeführt; den hierüber schon früher gemachten Mittheilungen¹⁾ bleibt hinzuzufügen, dass das Verfahren sich

¹⁾ K. Elbs u. H. Förster, dies. Journ. [2] 39, 298.

wenig zur Darstellung von Stilben eignet, weil die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoffe nur mässig und die Trennung vom gleichzeitig entstehenden α -Diphenyläthan $(C_6H_5)_2CH \cdot CH_3$ langwierig ist.



In Folge der geringen Löslichkeit des p-Dimethylstilbens lässt es sich ziemlich leicht durch Auskochen des Rohproduktes mit geringen Mengen Alkohol von den gleichzeitig bei der Reduktion entstandenen flüssigen Kohlenwasserstoffen befreien; einmalige Krystallisation aus Alkohol liefert die Substanz rein in grossen, sehr dünnen Blättern, deren Schmelzp. bei 177° und deren Siedep. bei 304° — 305° liegt. Die Ausbeute beträgt kaum 20% der berechneten Menge.



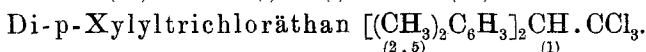
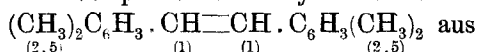
Das Reduktionsprodukt des m-Dixyltrichloräthans wurde destillirt, und die Fractionen 290° — 300° , 300° — 325° , 325° bis 340° , 340° — 360° aufgefangen; die oberhalb 325° siedenden Destillate erstarrten beim Erkalten krystallinisch und lieferten, mit Petroläther gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, das schon von Hepp¹⁾ auf anderm Wege dargestellte m-Tetramethylstilben vom Schmelzp. 105° . Der feste Kohlenwasserstoff fluorescirt sehr schwach, seine alkoholische Lösung kräftig violett. Mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol erhält man ein in blutrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat, welches bei 101° unzersetzt schmilzt, in benzolischer und alkoholischer Pikrinsäure ziemlich schwer löslich ist, und durch reines Benzol oder reinen Alkohol rasch in seine beiden Bestandtheile gespalten wird. Es ist nicht leicht von anhängender Pikrinsäure zu befreien und wurde darum nicht analysirt. Auf dem Umwege über das Pikrat

¹⁾ Hepp, Ber. 7, 1416.

lässt sich aus den beim Erkalten flüssig bleibenden Reduktionsprodukten noch eine erhebliche Menge m-Tetramethylstilben gewinnen; doch ist im Ganzen die Ausbeute unbefriedigend.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Di-m-Xylyltrichloräthan entsteht durch Condensation von m-Xylol mit Chloralhydrat in Gegenwart von Schwefelsäure zu 60^o/_o—70^o/_o der berechneten Menge; das Rohprodukt krystallisirt aus Alkohol in weissen Körnern oder durchscheinenden Prismen, deren Schmelzp. bei 106^o liegt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verwandelt es sich in das bei 112^o schmelzende Di-m-Xylyldichloräthylen $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{C}\equiv\text{CCl}_2$.

IV. p-Tetramethylstilben:



Die Condensation von p-Xylol mit Chloralhydrat verläuft ziemlich glatt. Das Produkt krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 87^o.

Der Gehalt an Chlor wurde zu 30,8^o/_o bestimmt, während sich für Dixylyltrichloräthan $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_3$ 31,2^o/_o berechnen.

Di-p-Xylyldichloräthylen $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{C}\equiv\text{CCl}_2$, aus dem Trichloräthan durch Kochen mit alkoholischem Kali hergestellt, krystallisirt aus Alkohol in bei 93^o schmelzenden Nadeln.

Der Chlorgehalt wurde zu 23,3^o/_o gefunden; die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ verlangt 23,3^o/_o Cl.

Bei der Reduktion liefert das Trichloräthan das gleichfalls früher von Hepp¹⁾ auf andere Weise (durch Destillation des Di-p-Xylylmonochloräthans) gewonnene p-Tetramethylstilben. Dasselbe krystallisirt aus seiner violett fluorescirenden alkoholischen Lösung in Blättchen, welche schwach fluoresciren und bei 157^o schmelzen. Die Ausbeute ist mässig.

¹⁾ Ber. 7, 1416.

48 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

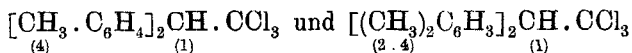
V. Hexamethylstilben: $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$
 aus Dipseudocumyltrichloräthan:
 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$.¹⁾

Behufs Darstellung von Dipseudocumyltrichloräthan versetzt man ein Gemisch von 250 Grm. Pseudocumol und 170 Grm. Chloralhydrat mit 600—800 Ccm. concentrirter Schwefelsäure; dabei muss beständig geschüttelt und die Schwefelsäure in kleinen Antheilen so allmählich eingetragen werden, dass die Mischung sich niemals über 60° erwärmt; das Condensationsprodukt ballt sich schliesslich zu einer zähen Harzmasse zusammen, welche man von der Schwefelsäure trennt, nochmals zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gründlich auswäscht und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gewinnt man 170—180 Grm. reines Dipseudocumyltrichloräthan; zuletzt scheiden die alkoholischen Mutterlaugen nur noch ölige Gemische aus, deren Weiterverarbeitung sich nicht lohnt.

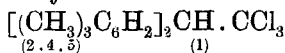
Das Dipseudocumyltrichloräthan krystallisirt in farblosen Prismen, welche sich in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aceton leicht lösen und bei 143° schmelzen.

Für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_3$ berechnen sich 28,9% Cl; eine Chlorbestimmung ergab 29,1% Cl.

Im Hinblick auf die allgemeinen Orientirungsregeln für Benzolsubstitutionsprodukte und auf die Thatsache, dass den Kondensationsprodukten des Chlorals mit Toluol und m-Xylol die Formeln:

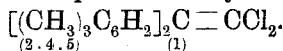


zukommen, darf man wohl auch ohne directen Stellungsnachweis dem Dipseudocumyltrichloräthan die Formel:



zuschreiben.

Alkoholisches Kali verwandelt beim Kochen das Dipseudocumyltrichloräthan in Dipseudocumyldichloräthylen:

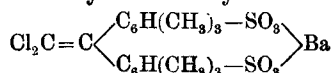


¹⁾ Die Untersuchung des Hexamethylstilbens wurde in Gemeinschaft mit Hrn. C. Zerbe ausgeführt.

Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in sehr gut ausgebildeten, farblosen Prismen, schmilzt bei 118° und löst sich in Alkohol mässig, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht.

Der gefundene Chlorgehalt — 21,2% — stimmt gut mit dem für die Formel $C_{20}H_{22}Cl_2$ berechneten — 21,3% — überein.

Trägt man gepulvertes Dipseudocumyldichloräthylen bei Zimmerwärme in rauchende Schwefelsäure von etwa 20% Anhydridgehalt langsam ein, solange noch Lösung erfolgt und versetzt nach mehrstündigem Stehen die klare violette Mischung mit nicht allzu viel Eis, so scheidet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von Dipseudocumyldichloräthylen-disulfonsäure aus. Man lässt die Schwefelsäure abtropfen, nimmt den Niederschlag in Wasser auf und gewinnt durch Kochen mit Baryumcarbonat das zur Reinigung geeignete Baryumsalz. Dipseudocumyldichloräthylen-disulfonsaures Baryum:



ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in weissen Blättchen, welche wasserhaltig sind. Da das Salz hygroskopisch ist und zudem nur schwer sein Wasser vollständig abgibt, erscheint durch die nachstehende Krystallwasserbestimmung die Zusammensetzung



nicht ganz sicher gestellt.

Es berechnen sich für:

$$C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6Ba + \begin{cases} 4H_2O & 10,28\% H_2O \\ 4\frac{1}{2}H_2O & 11,42\% H_2O \\ 5H_2O & 12,58\% H_2O. \end{cases}$$

Der Gewichtsverlust des Salzes nach mehrstündigem Trocknen bei 130° betrug 11,15%.

Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	I.	II.	III.
S	10,0	10,1 %	—
Cl	—	10,9 „	—
Ba	—	—	21,6 %.

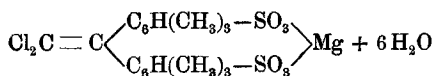
Berechnet für $C_{20}H_{20}Cl_2S_2O_6Ba$:

S	10,1 %
Cl	11,3 „
Ba	21,8 „.

Durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure zur wässrigen Lösung des Baryumsalzes und Eindunsten erhält

man die freie Sulfonsäure in weissen Nadeln, welche hygroskopisch sind und sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in mässig verdünnter Schwefelsäure schwer lösen.

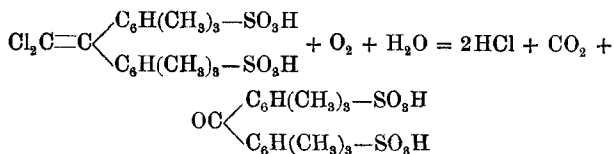
Dipseudocumyldichloräthylendisulfonsaures Natrium, Ammonium, Magnesium, Nickel und Kupfer, gewonnen durch Neutralisation der freien Säure mit den betreffenden Carbonaten, sind sämmtlich in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Das Kaliumsalz bildet weisse Nadeln, das Nickelsalz eine hellgrüne, das Kupfersalz eine blaugrüne krystallinische Masse. Ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit ist das Magnesiumsalz, welches sich beim freiwilligen Verdunsten in grossen, wasserhellen, würfelförmlichen Krystallen von der Zusammensetzung:



abscheidet.

Berechnet		Gewichtsverlust des Salzes
für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Mg} + 6 \text{H}_2\text{O}$:		beim Trocknen bei 120° :
H_2O	17,3 %	17,3 %.
für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_6\text{Mg}$:		Im wasserfreien Salze gefunden:
Mg	4,7 %	4,5 %.

In schwach alkalischer Lösung wird die Sulfonsäure durch Kaliumpermanganat bei gelindem Erwärmen leicht oxydirt bis zu dem Punkte, wo auf ein Molekül der Säure zwei Atome Sauerstoff in Reaction getreten sind; von da ab geht die Oxydation nur schwierig weiter. Es hat sich dann eine chlorfreie Sulfonsäure gebildet und es lässt sich aus der Analyse des Baryumsalzes schliessen, dass eine Dipseudocumylketondisulfonsäure nach folgender Gleichung entstanden ist:

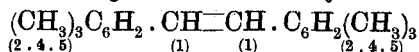


Eine eingehendere Untersuchung unterblieb, weil ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend. Nach einem umständlichen Reinigungsverfahren wurde ein in Wasser sehr leicht, in Alkohol mässig lösliches, sehr hygroskopisches, in

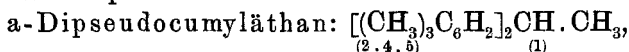
weissen Blättchen krystallisirendes Baryumsalz gewonnen, welches bis zu constantem Gewichte bei 120° getrocknet, bei der Analyse folgende Werthe gab:

Gefunden:		Berechnet für dipseudocumylketon- disulfonsaures Baryum $C_{19}H_{20}S_2O_7Ba$:
Ba	24,5 %	24,4 %
S	10,7 „	11,4 „

Behufs Gewinnung des Hexamethylstilbens:



aus dem Dipseudocumyltrichloräthan destillirt man nach erfolgter Reduction den grössten Theil des Alkohols ab, spült den Kolbeninhalt mit siedendem Weingeist auf ein Filter und kocht den Filtrerrückstand mehrmals mit kleinen Mengen Benzol aus. Die vereinigten Auszüge hinterlassen bei freiwilliger Verdunstung eine Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol das reine Hexamethylstilben liefert. Das ursprüngliche alkoholische Filtrat enthält neben geringen Mengen Hexamethylstilben die Nebenprodukte der Reduction und zwar hauptsächlich



welches man durch umständliche fractionirte Krystallisation aus Alkohol rein erhalten kann. Am besten überlässt man das Filtrat der Verdunstung, solange sich noch krystallinische Produkte abscheiden, kocht diese dann mit Petroläther aus, wobei Hexamethylstilben und anorganische Verunreinigungen zurückbleiben, während die übrigen Kohlenwasserstoffe in Lösung gehen. Dem Rückstand entzieht man mittels Benzol das Stilben; aus dem Petroläther setzen sich nach längerem Stehen farblose Krusten von unreinem Dipseudocumyläthan ab. Im Ganzen erhält man 40%—50% der berechneten Menge an Hexamethylstilben und es kann also das Dipseudocumyltrichloräthan als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs empfohlen werden.

Hexamethylstilben ist in Alkohol schwer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ziemlich leicht, in Petroläther fast gar nicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nadeln oder in flachen Prismen, deren Schmelzp.

52 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

bei 161° liegt. In festem Zustande und in Lösung zeigt es violette Fluorescenz.

In Alkohol gelöste Pikrinsäure bildet mit Hexamethylstilben eine braunrothe, in schwerlöslichen Nadeln sich ausscheidende Verbindung, welche wegen ihrer Unbeständigkeit nicht näher untersucht wurde. Grösseres Interesse besitzt eine leicht zu erhaltende Verbindung, die sich aus 1 Mol. Stilben, 1 Mol. Benzol und 2 Mol. Pikrinsäure aufbaut. Eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Benzol wird zum Sieden erhitzt und so viel Hexamethylstilben eingetragen, als sich leicht auflöst; beim Erkalten bilden sich reichlich Krystalle, welche in Form, Grösse und Farbe den gewöhnlichen böhmischen Granaten ähneln, bei 123° schmelzen und aus pikrinsäurehaltigem Benzol umkrystallisirt werden können. Beim Aufbewahren verwittern die Krystalle, zerbröckeln und verwandeln sich schliesslich in ein grobes, grauschwarzes Pulver, ein Gemisch aus Pikrinsäure, Hexamethylstilben und Hexamethylstilbenpikrinsäure, während das Benzol völlig verflüchtigt ist. Durch Kochen mit einer Mischung aus Alkohol und wässrigem Ammoniak wird die Verbindung leicht zersetzt und liefert reines, bei 161° schmelzendes Hexamethylstilben; sie eignet sich sehr gut zum Nachweis kleiner Mengen, sowie zur Reinigung dieses Kohlenwasserstoffs. Der Analyse zufolge hat die Substanz die Zusammensetzung:



	Berechnet für	Gefunden:
	$\text{C}_{20}\text{H}_{24} + \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$:	
Hexamethylstilben:	33,0	33,6 %
Benzol:	9,8	9,9 „
Pikrinsäure:	57,2	57,7 „

Die Addition von Brom verläuft beim Hexamethylstilben nicht so glatt, wie beim einfachen Stilben; stets erfolgt neben der Addition in erhöhtem Maasse Substitution und die Menge der Nebenprodukte wird noch dadurch erhöht, dass der abgespaltene Bromwasserstoff zum Theil nicht entweicht, sondern sich an Hexamethylstilben anlagert. Zweckmässig tropft man zu einer mit Wasser gekühlten und von der Sonne beschienenen Lösung von 11 Grm. Hexamethylstilben in Schwefelkohlenstoff unter beständigem Schütteln eine Lösung von 2 Ccm. Brom

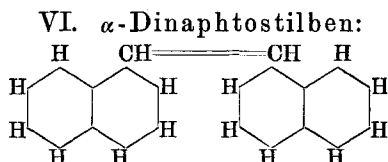
54 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

$C_6H_5 \cdot CHBr-CHBr \cdot C_6H_5 + 2 KOH = 2 KBr + 2 H_2O + C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$;
analog entsteht aus p-Dimethylstilbenbromid Dimethyltolan¹⁾;
beim Hexamethylstilbenbromid jedoch hört die Analogie auf;
man erhält kein Hexamethyltolan, sondern Hexamethylstilben,
welches mit geringen Mengen anderer Stoffe, worunter sich
auch Spuren des erwarteten Tolans befinden mögen, verun-
reinigt ist. Es wird also durch das alkoholische Kali eine
reducirende Wirkung ausgeübt.

Wie oben bereits erwähnt, treten bei der Reduction des
Dipseudocumyltrichloräthans neben Hexamethylstilben leichter
lösliche und niedriger schmelzende Kohlenwasserstoffe auf;
durch häufige Krystallisation aus Alkohol und aus Petroläther
wurde eine Fraction gewonnen, welche zwar noch nicht völlig
rein war, da ihr Schmelzpunkt zwischen 117° und 120°
schwankte, aber bei der Analyse auf ein Dipseudocumyläthan
annähernd stimmende Werthe lieferte.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}$:	Gefunden:
C	90,2	89,1 %
H	9,8	10,1 „

Der Analogie nach besteht die Substanz aus nicht ganz
reinem α -Dipseudocumyläthan: $[(CH_3)_3C_6H_2]_2CH \cdot CH_3$.



aus Di- α -Naphtyltrichloräthan: $\begin{matrix} C_{10}H_7-\alpha \\ C_{10}H_7-\alpha \end{matrix} > CH \cdot CCl_3$ ²⁾

Die Kondensation von Chloral mit Naphtalin ist schon
von Grabowski (Ber. 11, 298) ausgeführt und dabei festge-
stellt worden, dass zwei isomere Dinaphtyltrichloräthane ent-
stehen, wovon das eine, α -Produkt genannte, leicht löslich in
Alkohol ist und in geringer Menge auftritt, das andere, β -
Produkt genannte, sich in Alkohol nur spurenweise löst und als

¹⁾ Goldschmidt, Hepp, Ber. 6, 1505.

²⁾ Die Untersuchungen über α -Dinaphtostilben wurden grösstentheils
in Gemeinschaft mit Hrn. K. Diery ausgeführt.

Hauptprodukt erscheint. Wenn in Folgendem ein von der Grubowski'schen Vorschrift etwas abweichendes Darstellungsverfahren mitgetheilt wird, so geschieht dies nur, weil es bequemer ist für den Fall, dass man eine grössere Menge des schwer löslichen Dinaphtyltrichloräthans rasch darstellen und das leicht lösliche Isomere nicht gewinnen will.

300 Grm. Chloralhydrat und 800 Grm. Naphtalin werden gepulvert, in einen weithalsigen, mindestens 4 Liter haltenden Rundkolben eingetragen, gut gemischt und mit 300—400 Grm. Chloroform übergossen. Durch Zusatz von 1 Liter rauchender Schwefelsäure von etwa 10 % Anhydridgehalt unter den oben bei der Darstellung des Dipseudocumyltrichloräthans erwähnten Vorsichtsmassregeln wird die Kondensation bewerkstelligt; zu bemerken ist, dass anfänglich auf den Schwefelsäurezusatz Abkühlung erfolgt, wodurch man sich aber nicht zum Eintragen grösserer Antheile verleiten lassen darf, weil sonst nach einiger Zeit eine rasche, nicht mehr zu hemmende und mit völliger Zerstörung des Produktes endende Erhitzung eintritt. Ist nach 2—3 Stunden die Reaction beendet, so lässt man das violette, harzartig zähe Kondensationsprodukt sammt der Schwefelsäure in eine Schale fliessen, giebt vorsichtig Eis zu, giesst später die verdünnte Schwefelsäure ab und wäscht unter Durchkneten die Harzmasse mehrmals mit Wasser; darauf lässt man das Wasser abtropfen, übergiesst mit Alkohol, rührt so gut als möglich um, ersetzt den Alkohol durch frischen und lässt schliesslich die Masse mit Alkohol bedeckt einen Tag stehen. Dadurch wird anhaftende Schwefelsäure, Chloroform, unverändertes Chloral und Naphtalin fast ganz in Lösung gebracht und das Harz in krystallinischen Zustand übergeführt; nach dem Trocknen auf dem Dampfbade unter fortwährendem Umrühren bildet das Rohprodukt eine weisse, bröcklige, durch und durch krystallinische Masse, welche in nicht zu viel siedendem Xylol gelöst und rasch filtrirt wird. Beim Erkalten erhält man eine reichliche, körnige Krystallisation von reinem, bei 156° schmelzendem Dinaphtyltrichloräthan, welche man absaugt und mit Alkohol deckt. Auf Zusatz des Deck-Alkohols zur erwärmten Xylolmutterlauge bis zu beginnender Trübung erhält man eine zweite, gleichfalls reine Krystallisation, während die späteren nur gering an Menge und weniger rein sind, wie

der zu niedrige Schmelzpunkt beweist. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung des Di- α -Naphtyltrichloräthans in Aceton scheiden sich wasserhelle, stark glänzende und sehr gut ausgebildete Prismen ab, welche scharf bei 156° schmelzen und erst gegen 260° Salzsäure abzuspalten beginnen; eine Pikrinsäureverbindung ist nicht darstellbar. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 60% — 70% der Theorie.

Wie später bewiesen wird, entsteht durch Reduction dieses Dinaphtyltrichloräthans das α -Dinaphtostilben, woraus mittelbar hervorgeht, dass die Naphtalinkerne in der α -Stellung an den fetten Rest $>\text{CH}.\text{CCl}_3$ gebunden sind. Von den beiden Isomeren, die Grabowski vorläufig durch die Bezeichnung α und β unterschied, ist also das bei 156° schmelzende und als Hauptprodukt auftretende, von ihm β -Derivat genannte, das α -Dinaphtyltrichloräthan, während dem leichter löslichen Nebenprodukte die β -Stellung zuzuschreiben wäre, wenn man nicht eine unsymmetrische Anlagerung der beiden Naphtalinkerne (α - β -) annehmen will.

Zur Reduction des feingepulverten α -Dinaphtyltrichloräthans ist auch in Anwesenheit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Alkoholmenge nur 15—18stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich; die Verarbeitung geschieht in der beim Hexamethylstilben angegebenen Weise, wird aber dadurch beträchtlich erschwert, dass aus der benzolischen Lösung sich Klumpen krystallisirter Substanz und Harz gleichzeitig abscheiden. Man giesst die Lösung ab, trennt mechanisch die krystallinischen Brocken von dem Harze, lässt die Mutterlauge weiter eindunsten, giesst von dem ausgeschiedenen Gemenge ab und wiederholt dies bis zu Ende.

Die krystallinischen Antheile werden durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig in schwer lösliches, bei 161° schmelzendes α -Dinaphtostilben und in leicht lösliches, bei 136° schmelzendes α - α -Dinaphtyläthan getrennt; die dabei abfallenden harzigen Rückstände werden mit den aus den benzolischen Lösungen erhaltenen Harzen vereinigt, mehrmals mit Alkohol ausgekocht und schliesslich das Ungelöste weggeworfen, die Lösung dagegen mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, worauf ein voluminöser, braunrother Niederschlag von fast reiner, leicht auf Dinaphtostilben zu verarbeitender α -Dinaphto-

stilben-Pikrinsäure sich abscheidet. Die Mutterlauge wird mit viel Wasser verdünnt, die harzige Fällung mit Wasser gewaschen und in siedendem Eisessig aufgenommen, wodurch man noch etwas α - α -Dinaphtyläthan gewinnt. Im Ganzen erhält man etwa 10 %—15 % der berechneten Menge an α -Dinaphtostilben und fast ebensoviel α - α -Dinaphtyläthan.

α -Dinaphtostilben löst sich in Alkohol schwer, leichter in Aether und Eisessig, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; es krystallisirt in gelblichen, bei 161° schmelzenden Blättchen und Schuppen mit Seidenglanz; in festem Zustande fluorescirt es kaum, stark violett dagegen in Lösung; die Sublimationsfähigkeit ist gering.

Die Elementaranalyse ergab:		Berechnet für $C_{22}H_{16}$:
	I. II.	
C	94,1 94,4	94,3 %
H	6,1 6,0	5,7 „

α -Dinaphtostilben bildet eine sehr beständige, braunrothe, bei 210° unzersetzt schmelzende Pikrinsäureverbindung. Alkoholische, ätherische oder benzolische Lösungen des Kohlenwasserstoffs färben sich auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung sofort blutroth und scheiden, wenn sie nicht äusserst verdünnt sind, die Pikrinsäureverbindung als voluminösen, flockig krystallinischen Niederschlag aus. Derselbe lässt sich aus den genannten Lösungsmitteln, sofern sie etwas freie Pikrinsäure enthalten, umkrystallisiren, wobei man aus Benzol und Aether tief braunrothe Nadelbüschel, aus Alkohol sammetähnlich aussehende Krusten erhält. Unmittelbar nach ihrer Bildung ist die Verbindung leicht zersetzlich, nach dem Umkrystallisiren und Trocknen jedoch sehr widerstandsfähig und wird in der Kälte von wässrigem, ja sogar von alkoholischem Ammoniak nur sehr langsam angegriffen. Die Spaltung erzielt man am besten auf die Art, dass man das mit Benzol angefeuchtete Pikrat mit Alkohol erwärmt, wässriges Ammoniak und schliesslich viel Wasser zugeibt, wodurch Ammoniumpikrat in Lösung geht, während das α -Dinaphtostilben sich zu Flocken zusammenballt, welche leicht abfiltrirt und ausgewaschen werden können. Die Zusammensetzung der Pikrinsäureverbindung entspricht der Formel: $C_{10}H_7 \cdot CH=CH \cdot C_{10}H_7 + 3C_6H_5(NO_2)_3OH$.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{22}H_{16} + 3C_6H_3N_3O_7 :$	I.	II
Pikrinsäure	71,0	71,4	71,3 %.

Um den Stellungsnachweis für das Dinaphtostilben zu führen, wurden 2 Grm. davon in Eisessig gelöst, dazu 2 Grm. in Wasser gelöste Chromsäure gegeben und erwärmt. Bevor die Mischung ins Sieden kam, war die Oxydation vollendet und zwar ohne Abspaltung von Kohlensäure. Durch Wasserzusatz fiel ein Niederschlag aus, welcher nach längerem Stehen abfiltrirt und in Sodalösung aufgenommen wurde, wobei ein rothbrauner, erdiger Rückstand blieb. Die aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausgefällte Säure war noch braun gefärbt und wurde deshalb sublimirt, wobei die bekannten grossen, farblosen, bei 160° schmelzenden Krystallblätter der α -Naphthoësäure sich bildeten. Zur Bestätigung dieses Befundes wurde noch aus der weniger reinen Säure das in charakteristischen, schwer löslichen Nadeln krystallisirende α -naphtoësaure Calcium dargestellt; β -Naphthoësäure war nicht vorhanden. Hiermit ist nachgewiesen, dass das oxydirte Stilben α -Dinaphtostilben ist.

Die Addition von Brom an das α -Dinaphtostilben verläuft glatt. Man löst 10,5 Grm. Kohlenwasserstoff in der erforderlichen Menge Schwefelkohlenstoff auf und giebt im Sonnenschein 2 Ccm. Brom, mit 30 Ccm. Schwefelkohlenstoff verdünnt, zu. Plötzlich trübt sich die Flüssigkeit und lässt ein schweres Krystallpulver ausfallen, welches man nach einigen Minuten absaugt, mit Petroläther deckt und hierauf bei 100° trocknet. Das so gewonnene α -Dinaphtostilbenbromid: $C_{10}H_7-\alpha-CHBr-CHBr-\alpha-C_{10}H_7$ ist rein.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{22}H_{16}Br_2 :$	I.	II.
Br	36,4	36,4	36,3 %.

α -Dinaphtostilbenbromid krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, schmilzt bei 211° und löst sich in Petroläther und in Alkohol fast gar nicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer, in Benzol leicht. Aus siedendem Aether oder Schwefelkohlenstoff lässt es sich bequem umkrystallisiren, aus Benzol dagegen scheidet es sich gewöhnlich als Firniss aus.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert es kein α -Dinaphtotolan, $C_{10}H_7-\alpha-C\equiv C-\alpha-C_{10}H_7$, sondern verwandelt

sich unter geringer Verharzung in α -Dinaphtostilben zurück. Auch bei der trockenen Destillation eines Gemisches aus Bromid und Natronkalk erhält man ausser etwas Harz und Naphthalin nur α -Dinaphtostilben.

Bei der Reduction des α -Dinaphtyltrichloräthans tritt neben dem α -Dinaphtostilben als normales Reactionsprodukt das

a - α -Dinaphtyläthan, $\begin{matrix} C_{10}H_7-\alpha \\ C_{10}H_7-\alpha \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_3$ auf. Dieser Kohlen-

wasserstoff ist in den üblichen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich, als das Stilben, bildet unter keinen Umständen eine Pikrinsäureverbindung und krystallisirt in farblosen, bei 136° schmelzenden Blättchen, deren Lösungen violett fluoresciren. Zum Umkrystallisiren eignet sich Eisessig am besten.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}$:	Gefunden:
C	93,6	93,5 %
H	6,4	6,2 „

Wenn a - α -Dinaphtyläthan in Schwefelkohlenstofflösung bei Sonnenlicht bromirt wird, so entsteht selbst bei grossem Ueberschuss an Brom stets die nämliche Substanz als Hauptprodukt. Dieselbe scheidet sich unter starker Bromwasserstoffentwicklung allmählich als schweres Krystallpulver aus, welches man absaugt und mit Petroläther deckt. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man farblose, am Lichte sich langsam grau färbende Nadeln. Der Körper ist ein Disubstitutionsprodukt.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}Br_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
Br	36,4	36,1	36,3 %.

Dieses Dibromdinaphtyläthan ist in den üblichen Lösungsmitteln durchweg schwer löslich und schmilzt bei 215° ; weitere Versuche wurden damit nicht angestellt.

VII. p-Dioxystilben: $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH \equiv CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

aus Di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan: $\begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \\ HO \cdot C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH \cdot CCl_3$

Ueber das p-Dioxystilben ist bereits vor 3 Jahren eine Mittheilung in diesem Journal erschienen¹⁾, es handelt sich

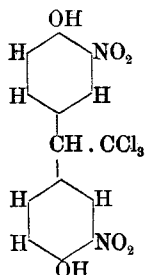
¹⁾ Elbs u. Hörmann, dies. Journ. 39, 498—502.

also nur noch um eine Vervollständigung der damals gemachten Angaben. Stellt man das Diphenoltrichloräthan nach der Vorschrift von Ter Meer, Ber. 7, 1201, dar, so erhält man zwar ein reines Produkt, aber in unbefriedigender Ausbeute. Für die Gewinnung grösserer Mengen empfiehlt sich folgendes Verfahren: In einem geräumigen Rundkolben kondensirt man ein Gemisch von 285 Grm. Phenol und 225 Grm. Chloralhydrat, mit 100 Grm. Eisessig verdünnt, durch Zusatz von 400—500 Ccm. reiner concentrirter Schwefelsäure unter den bekannten Vorsichtsmassregeln. Nach dem Eintragen von Eis und gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser wird das röthliche, harzige Kondensationsprodukt in einer Schale mit Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, nach einiger Zeit das Wasser abgegossen und erneut, bis schliesslich die ursprünglich klebrige, in der Wärme halbflüssige Masse gänzlich in ein hellrosa gefärbtes Krystallpulver zerfallen ist, welches man absaugt und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. So erhält man 420—440 Grm., entsprechend 92%—96% der berechneten Menge eines zwischen 190°—200° schmelzenden Diphenoltrichloräthans, welches für die meisten Zwecke genügend rein ist. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol gewinnt man daraus 370—380 Grm., also gegen 80% der Theorie, chemisch reine, in kurzen dicken Nadeln krystallisirte Substanz, welche bei 202° schmilzt und beim Liegen an Luft und Licht sich nicht mehr röthet.

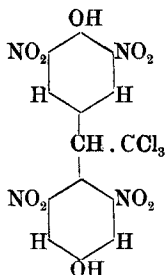
Die Verwendung reiner Schwefelsäure als Kondensationsmittel hat den Vortheil, dass ein sonst sehr lästiger, als Nebenprodukt auftretender rother Farbstoff sich nur in geringer Menge bildet.

Das nicht ganz reine, röthlich gefärbte Diphenoltrichloräthan entwickelt, besonders wenn es noch feucht ist, beim Erhitzen kurz vor dem Schmelzen Salzsäure unter Schwärzung und tiefergehender Zersetzung, eine Erscheinung, welche die reine Substanz nicht zeigt. Aehnlich verhält sich auch das Dinaphtyltrichloräthan, ferner die Diäthoxydinaphtyltrichloräthane und die Dinaphtoläthertrichloräthane, welche man ohne vorherige gründliche Auslaugung mit Wasser und Alkohol nicht einmal aus siedendem Xylol umkrystallisiren kann, da sie schon unter 140° sich zu zersetzen beginnen.

Das p-Dioxydiphenyltrichloräthan lässt sich leicht in ein Dinitroderivat und in ein Tetranitroderivat überführen. Auch ohne experimentellen Stellungsnachweis für die Nitrogruppen darf man wohl diesen Substanzen die beistehenden Strukturformeln zuschreiben:



Dinitrodiphenyltrichloräthan



Tetranitrodiphenyltrichloräthan.

100 Grm. Diphenyltrichloräthan werden in 50 Grm. kochendem Eisessig gelöst und nach dem Erkalten unbekümmert um allenfalls ausgeschiedene Krystalle unter Eiskühlung sehr allmählich mit 200 Ccm. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5—1,52 versetzt. Nach 12—15 Stunden wird der reichliche gelbe Niederschlag über Glaswolle abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus Xylol oder Eisessig umkrystallisirt; eine geringe Menge weniger reiner Substanz fällt durch Verdünnung mit Wasser aus dem Nitrirungsgemische aus und lässt sich durch zweimaliges Umkrystallisiren rein gewinnen; die Ausbeute beträgt im Ganzen etwa 85 Grm. an reinen Krystallen.

Das Dinitro-di-Oxyphenyl-Trichloräthan löst sich in Alkohol schwer, reichlicher in Benzol, Xylol und Eisessig, leicht in Aceton und Nitrobenzol; aus Xylol krystallisirt es in kleinen Tafeln, aus Eisessig in kurzen Prismen von gelber Farbe; bei 159° schmilzt es unter theilweiser Zersetzung. Die sauren Eigenschaften des Diphenyltrichloräthans sind durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen soweit verstärkt, dass der Dinitrokörper in der Siedehitze aus wässerigen Lösungen von Alkalicarbonaten die Kohlensäure austreibt. Von kochendem Wasser wird die Substanz nur spurenweise aufgenommen und nicht verändert; auf Zusatz von Alkalien oder kohlensauren Alkalien tritt sofort Lösung ein, aber auch eine bei längerem

62 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

Kochen langsam fortschreitende Zersetzung unter Abspaltung von Halogenwasserstoff.

	Berechnet für $C_{14}H_9N_2O_6Cl_3$:	Gefunden:
N	6,9	7,4 %.

Durch andauerndes Kochen des Dinitrokörpers mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, Eindampfen der erhaltenen Lösung auf dem Wasserbade unter wiederholtem Alkoholzusatz und Krystallisation des Rückstandes aus Alkohol erhält man ein Diacetylderivat.

Dasselbe krystallisirt in blassgelben Tafeln, schmilzt bei 197° und ist in Alkohol schwer, in Eisessig ziemlich leicht löslich.

Berechnet für Diacetyl-dinitro-
di-p-Oxyphenyltrichloräthan

	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 : \text{COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{(3)} \\ \text{(4)} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3 \right]_2 \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$	
C	43,9	44,2 %
H	2,6	2,8 „.

Behufs weiterer Charakterisirung des Dinitrodiphenyltrichloräthans wurden einige Salze dargestellt.

Das Natriumsalz $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{ONa} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{ONa} \end{array} + 8\text{H}_2\text{O}$ gewinnt man durch sorgfältige Neutralisation des in kochendem Wasser aufgeschlammten Nitrokörpers mit verdünnter Natronlauge. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in gelben Blättchen.

	Berechnet für	Gewichtsverlust beim Trocknen
	$C_{14}H_7Cl_3N_2O_6Na_2 + 8H_2O$	bei 110° — 120° gefunden:
H ₂ O	24,1	23,7 %.

	Berechnet für	Gefunden:
	$C_{14}H_7Cl_3N_2O_6Na_2$ (bei 120° getr.):	
Na	10,2	10,0 %.

Das auf gleiche Weise dargestellte Kaliumsalz ist schwerer löslich als das Natriumsalz und krystallisirt wasserfrei in orangegelben Blättern.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_2O_6K_2$:	Gefunden:
K	16,1	15,8 %.

Ebenso gewonnenes Ammoniumsalz ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt sehr gut in gelben, glänzenden Blättchen.

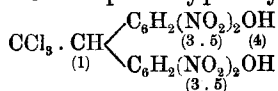
Chlorcalcium erzeugt in der Lösung des Natriumsalzes einen dicken, ockergelben Niederschlag, welcher in Wasser so gut wie unlöslich ist; das so erhaltene Calciumsalz entspricht der Formel $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{O} \end{matrix} \text{Ca} + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (in lufttrockenem Zustande).

	Berechnet für	Gewichtsverlust beim
	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$:	Trocknen bei 120°:
H_2O	12,4	12,1 %
	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{Ca}$	
	(bei 120° getrocknet):	Gefunden:
Ca	8,9	8,7 %.

Analog entsteht durch Chlorbaryum in der Lösung des Natriumsalzes ein hell zimtfarbener, in Wasser kaum löslicher Niederschlag des Baryumsalzes. Sämmtliche Salze verpuffen bei starkem Erhitzen heftig und verändern schon beim Erhitzen auf 120° etwas ihre Farbe; die Alkalisalze sind nachher in Wasser nimmer klar löslich; Zusatz einiger Tropfen Lauge bewirkt jedoch vollständige Lösung. Durch starke Säuren entsteht eine gelbe, flockige oder sehr feinpulverige Fällung des freien Nitrophenols.

Um das Tetranitrodiphenoltrichloräthan darzustellen, löst man 20 Grm. des Dinitrokörpers unter guter Kühlung mit Wasser in 60—70 Ccm. rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5—1,52 und trägt allmählich 20 Ccm. concentrirte Schwefelsäure ein. Nach 12stündigem Stehen giesst man die blutrothe Flüssigkeit sammt dem darin vorhandenen gelben Niederschlag in die 10fache Menge Eiswasser, decantirt nach dem Absetzen, saugt schliesslich die Fällung ab und wäscht sie mit Wasser aus; zur Reinigung krystallisirt man aus siedendem Eisessig oder Xylol um. Die Ausbeute ist gut.

Das Tetranitro - di-p - Oxyphenyl - Trichloräthan



krystallisirt in schwefelgelben, breiten Nadeln, schmilzt bei 252° und verpufft bei stärkerem Erhitzen heftig. In Alkohol löst es sich schwer, wenig leichter in Eisessig und Xylol, leicht in Nitrobenzol. Von kochendem Wasser wird es nur in geringem

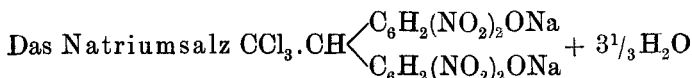
64 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

Betrage, aber immerhin reichlicher als der Dinitrokörper aufgenommen. Aus den Lösungen der kohlensauen Alkalien treibt es schon in der Kälte die Kohlensäure aus.

	Berechnet für $C_{14}H_7Cl_3N_4O_{10}$:	Gefunden:
N	11,3	12,0 %.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte keine zur Untersuchung geeignete Acetylverbindung des Tetranitrokörpers erhalten werden, sondern nur spröde, harzartige, nicht krystallisirbare Gemenge.

Eine Anzahl von Salzen dagegen sind sehr gut charakterisirt.



entsteht durch Neutralisation des in kochendem Wasser aufgeschlämmten Nitrokörpers mit Sodalösung und scheidet sich beim Erkalten in breiten, orangegelben Nadeln aus, welche in der Hitze leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich sind.

	Berechnet für	Gewichtsverlust des Salzes
	$C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}Na_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$:	beim Trocknen bei 120°:
H ₂ O	10,4	10,5 %.

Das auf gleichem Wege gewonnene Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, welche in heissem Wasser ziemlich schwer, in kaltem fast gar nicht löslich sind, je nach der Grösse in der Färbung von orangegelb bis tiefroth schwanken und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

	Berechnet für	Gewichtsverlust beim
	$C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}K_2 + 2H_2O$:	Trocknen bei 120°:
H ₂ O	5,9	5,6 %.

Aus einer heissgesättigten Lösung des Natriumsalzes fällt Chlorcalcium einen gelben, krystallinischen, sehr schwer löslichen Niederschlag des Calciumsalzes; dasselbe enthält 5 Mol. Krystallwasser.

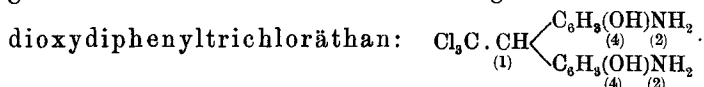
	Berechnet für	Gewichtsverlust bei 120°
	$C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}Ca + 5H_2O$:	gefunden:
H ₂ O	14,3	13,7 %.

Analog erhält man mit Chlorbaryum das Baryumsalz in kleinen, rothgelben Nadeln, welche ebenfalls 5 Mol. Krystallwasser enthalten und in Wasser sehr schwer löslich sind.

	Berechnet für	Gewichtsverlust bei 120°
	$C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}Ba + 5H_2O:$	gefunden:
H_2O	12,4	12,1 %.
	Berechnet für	Gefunden (in bei 120°
	$C_{14}H_5Cl_3N_4O_{10}:$	getrockneter Substanz):
Ba	21,7	21,7 %.

Durch Fällung des Natriumsalzes mit einer ammoniakalischen Kupfervitriollösung und Auswaschen des Niederschlags mit heissem Wasser erhält man ein hellgrünes, feinpulveriges Kupfersalz, welches in Wasser unlöslich ist und von wässrigem Ammoniak in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht mit gelber Farbe aufgenommen wird.

Durch Reduction des Dinitrodioxydiphenyltrichloräthans gewinnt man ohne besondere Schwierigkeit das Diamido-



10 Grm. Dinitrokörper werden mit 30 Grm. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 20 Grm. gekörntem Zinn und 35 Grm. rauchender Salzsäure versetzt. Unter anfänglich stürmischer Reaction färbt sich das Gemisch tief rothgelb; sobald es nur noch blassgelb erscheint, ist die Umsetzung zu Ende. Jetzt wird die Hauptmenge des Alkohols abgedampft, die Lösung vom rückständigen Zinn abgossen und mit verdünntem Ammoniak schwach alkalisch gemacht; dem mit Wasser ausgewaschenen Niederschlage wird durch Aether das Amin entzogen, dann der Aether abgedampft, der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle mit 60procent. Alkohol ausgekocht und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch die Base sich in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet, welche sich leicht blassviolett färben.

Das Diamidodioxydiphenyltrichloräthan löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Petroläther, nur wenig in Wasser. Verdünnte Mineralsäuren, sowie verdünnte Kalilauge nehmen es sehr leicht auf, auch stark verdünntes Ammoniak löst es noch erheblich. Die meisten Salze sind sehr löslich in Wasser und verharzen rasch; Platinchlorid bewirkt nach einiger Zeit Schwärzung unter Abscheidung von metallischem Platin. In der sauren Lösung der Base erzeugt

66 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

Eisenchlorid eine wenig empfindliche, violette Farbenreaction.
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_2O_2Cl_3$:
N	7,7	8,0 %.

Das p-Dioxystilben, $HO \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH} - \underset{(1)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot OH$,
gewinnt man durch zweitägiges Kochen der alkoholischen Lösung des Dioxydiphenyltrichloräthans mit Zinkstaub ohne Zusatz von Ammoniak in vorzüglicher Ausbeute. (Ueber den Nachweis der Structur des Dioxystilbens s. die oben genannte Mittheilung, dieses Journ. 39, 498; daselbst findet sich S. 502 in der Vorschrift zur Darstellung des Diamidostilbens eine durch einen Schreibfehler veranlasste Unrichtigkeit, welche bei dieser Gelegenheit verbessert werden möge. Es muss heissen: 10 Grm. p-Dinitrostilben werden mit 100 Grm. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt und nach einiger Zeit die Hälfte der berechneten Menge Salzsäure (20 Grm. vom spec. Gew. 1,18) und Zinn (15 Grm.) eingetragen. Nach zweistündigem Kochen wird die andere Hälfte Salzsäure (20 Grm.) und Zinn (15 Grm.) zugesetzt u. s. w.)

VIII. Kondensation der Naphtole mit Chloral.

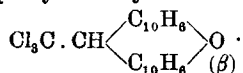
Wenn man ein Gemisch eines der beiden Naphtole und Chloralhydrat mit concentrirter Schwefelsäure kondensirt, so erhält man nicht das entsprechende Dinaphtoltrichloräthan,

$Cl_3C \cdot CH \begin{matrix} \swarrow C_{10}H_6OH \\ \searrow C_{10}H_6OH \end{matrix}$, sondern das Dinaphtylenoxydtrichlor-

äthan, $Cl_3C \cdot CH \begin{matrix} \swarrow C_{10}H_6 \\ \searrow C_{10}H_6 \end{matrix} > O$; die wasserentziehende Wirkung

der Schwefelsäure geht also bei den Naphtolen weiter als beim einfachen Phenol und führt zu einer Verätherung der Phenolhydroxyle.

Di-β-Naphtylenoxydtrichloräthan:



Ein Gemisch aus 90 Grm. Chloralhydrat, 150 Grm. β-Naphtol und 80 Ccm. Eisessig wird allmählich mit 350 Ccm. Schwefelsäurehydrat versetzt, wobei ohne Nachtheil die Wärme

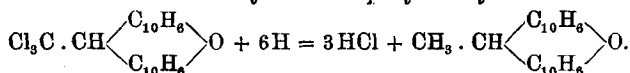
bis auf 80° ansteigen darf. Wenn das Kondensationsprodukt sich zu festen Klumpen zusammengeballt hat, giesst man die ganze Masse in Eiswasser, wäscht möglichst gut mit Wasser aus, nachdem man die Klumpen zerdrückt hat, laugt dann die krümliche Masse zuerst mit kaltem, später mit heissem Alkohol aus und krystallisirt sie nach dem Trocknen aus siedendem Eisessig oder Xylol um. Die Ausbeute beträgt nur 14%—16% der berechneten Menge, da ein grosser Theil des β -Naphthols sich der Kondensation entzieht.

β -Dinaphtylenoxydtrichloräthan löst sich schwer in Eisessig, sehr schwer in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Chloroform und Xylol. Am schönsten krystallisirt es beim langsamen Verdunsten aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol in grossen, farblosen, sehr stark lichtbrechenden Prismen. Durch fractionirte Krystallisation wurde nachgewiesen, dass es einheitlich ist; Isomere bilden sich also entweder gar nicht oder in so geringer Menge, dass sie beim Auslaugen des Rohproduktes mit Alkohol entfernt werden. Die Verbindung schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 241°; von kochender Kalilauge wird sie langsam angegriffen, aber nicht gelöst; mit Pikrinsäure vereinigt sie sich nicht.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{22}H_{18}Cl_3O$:	I.	II.
C	66,1	66,2 %	—
H	3,3	3,9 „	—
Cl	26,7	—	26,5 %.

Oxydationsversuche lieferten aus dem Di- β -Naphthylenoxydtrichloräthan keine einfachen, leicht fassbaren Produkte.

Bei der Reduction war zu erwarten, dass die Verkettung der beiden Naphtalinkerne durch das Sauerstoffatom nicht gelöst würde und somit kein der Stilbenreihe angehöriger Körper, sondern einfach ein Aethylidendinaphtylenoxyd entstände:



Der Versuch bestätigte diese Vermuthung; Di- β -Naphthylenoxydtrichloräthan, zwei Tage lang mit Alkohol und Zinkstaub gekocht, lieferte in guter Ausbeute das schon von Claisen ¹⁾ dargestellte, bei 173° schmelzende Aethylidendi- β -

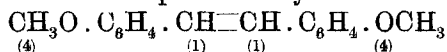
¹⁾ Claisen, Ann. Chem. 237, 270.

Naphtylenoxyd. Um jeden Zweifel auszuschliessen, wurde das Produkt durch Oxydation in das von Claus und Ruppel¹⁾

beschriebene Di- β -Naphtylenketonoxyd $\text{CO} \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \text{O}$ übergeführt.

Das α -Naphtol verhält sich bei der Kondensation mit Chloral ganz analog, wie die β -Verbindung, und das Di- α -Naphtylenoxydtrichloräthan ist seinem Isomeren sehr ähnlich; am besten krystallisirt es aus siedendem Xylol in grossen, sehr gut ausgebildeten Prismen, welche bei 238° bis 239° nicht ganz unzersetzt schmelzen. Eine Chlorbestimmung ergab 26,4 % Cl, während sich für $\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}$ 26,7 % Cl berechnen. Da die Substanz für die hier in Betracht kommende Frage der Stilbenbildung ohne Bedeutung ist, unterblieb eine eingehendere Untersuchung.

IX. Di-p-Methoxystilben:



aus Dianisyltrichloräthan: $\text{Cl}_3\text{C} \cdot \underset{(1)}{\text{CH}} (\underset{(4)}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{OCH}_3)_2$.

Ein Gemisch aus 100 Grm. Anisol, 90 Grm. Chloralhydrat und 100 Ccm. Eisessig wird durch Zusatz von 200 Ccm. concentrirter Schwefelsäure kondensirt und das Rohprodukt zunächst in bekannter Weise gereinigt, dann aus Aether-Alkohol umkrystallisirt, wodurch man dicke, durchsichtige, glasglänzende Prismen erhält, welche bei 92° schmelzen; die Ausbeute beträgt gegen 90 % der theoretischen Menge. In Alkohol ist das Dianisyltrichloräthan mässig, in Aether und den üblichen anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet für $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$:	Gefunden:
Cl	30,8	30,4 %.

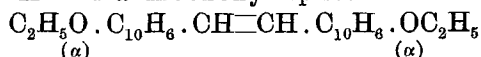
Durch 12stündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Dianisyltrichloräthans mit Zinkstaub und etwas Ammoniak erhält man etwa 20 % der berechneten Menge an Di-p-Methoxystilben. Diese Substanz ist mittlerweile von Kopp²⁾ auf anderem Wege dargestellt worden und unsere Beobachtungen

¹⁾ Claus, Ruppel, dies. Journ. 41, 48.

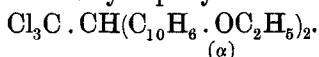
²⁾ Kopp, Ber. 25, 603.

weichen nur in dem einen Punkte ab, dass die durch Reduction gewonnene Verbindung in Lösung sowohl wie in krystallisirtem Zustande schön violett fluorescirt, während Kopp ausdrücklich erwähnt, dass seine Substanz keine Fluorescenz besitze. Das Di-p-Methoxystilben ist sublimirbar und in sehr hoher Temperatur unzersetzt destillirbar; beim Kochen mit Benzol und Pikrinsäure erhält man eine blutrothe Lösung, doch bildet sich keine beständige Pikrinsäureverbindung, sondern es scheidet sich beim Erkalten unverändertes Dimethoxystilben ab.

X. Di- α -Aethoxynaphtostilben:



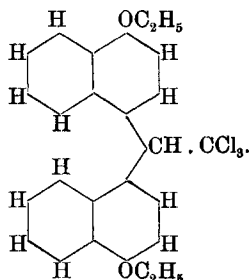
aus Di- α -Aethoxynaphtyl-Trichloräthan:



Der als Ausgangsmaterial dienende α -Naphtyläthyläther wurde durch Kochen einer alkoholischen Lösung von α -Naphtol mit reiner Schwefelsäure in guter Ausbeute gewonnen; das mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschene und hierauf destillirte Rohprodukt ist genügend rein, da es ausser geringen Mengen von α -Naphtol keine weiteren Verunreinigungen enthält. Ein einfacher Versuch erlaubt rasche Beurtheilung der Reinheit: 1 Thl. Substanz, gelöst in 2 Thln. 90procentigen Alkohols und mit 3 Thln. kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, lässt sofort fast die Gesamtmenge des α -Naphtyläthers in Form einer bei 118° bis 119° schmelzenden Pikrinsäureverbindung als orangegelben, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag ausfallen, während beim Verdunsten erst das vorhandene α -Naphtol als bei 189° bis 190° schmelzende Pikrinsäureverbindung auskrystallisirt.

α -Naphtyläthyläther condensirt sich mit Chloral leicht und unter starker Wärmeentwicklung; 70 Ccm. reines Schwefelsäurehydrat genügen, um in bekannter Weise ein mit 70 bis 80 Ccm. Eisessig versetztes Gemisch von 115 Grm. α -Naphtoläther und 60 Grm. Chloralhydrat binnen 1—1½ Stunden in Di- α -Aethoxynaphtyltrichloräthan überzuführen. Das rohe Kondensationsprodukt wird erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser ausgelaugt, hierauf mit wenig Alkohol auf

dem Wasserbade erwärmt, bis sich unter stetem Rühren ein gleichmässiger Krystallbrei gebildet hat, welcher abgesaugt, mit Alkohol gedeckt, dann mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Benzol und Alkohol zu einem Brei angerührt und abermals abgesaugt wird. Das so erhaltene weisse Krystallpulver ist, wie mit Eisessig und mit Aceton durchgeführte fractionirte Krystallisationen ausweisen, eine einheitliche, von Stellungsisomeren freie Substanz, aller Wahrscheinlichkeit nach das Diäthoxydinaphtyltrichloräthan von der Structur:



Die Ausbeute beträgt 60 %—70 % der berechneten Menge; der Verlust des trockenen Rohproduktes durch das Auswaschen mit Alkohol und Benzol beläuft sich auf etwa 10 %; die in Lösung gegangenen Stoffe krystallisiren schlecht und wurden nicht weiter untersucht.

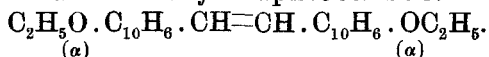
α -Diäthoxydinaphtyltrichloräthan sintert bei 194° bis 196° und schmilzt zwischen 198° und 200° ohne Zersetzung zu einer farblosen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, welche oberhalb 206°—210° unter Salzsäureabspaltung sich zersetzt. Fluorescenz fehlt. In siedendem Xylol und Benzol löst sich die Substanz ziemlich leicht, in Eisessig mässig, in Aceton schwer, in Alkohol und Petroläther sehr schwer; aus all diesen Lösungsmitteln scheidet sich der grösste Theil des aufgenommenen Trichloräthans beim Erkalten wieder ab und zwar meist als ein sehr feines Krystallpulver, von welchem die schleimige Mutterlauge nur schwierig abzusaugen ist. Die besten Krystalle erhält man aus Aceton oder aus Eisessig und zwar unter anscheinend denselben Umständen manchmal Blättchen, manchmal sternförmig gruppirte, stark glänzende Prismen.

Mit Pikrinsäure kalt gesättigtes Benzol nimmt in der Hitze

wie in der Kälte mehr α -Dioxydinaphtyltrichloräthan auf, als reines Benzol unter den gleichen Verhältnissen; die heisse, blutrothe Lösung setzt beim Erkalten rothe Warzen und Krusten einer Pikrinäureverbindung ab, welche sich sehr leicht zersetzt, nur in Gegenwart von überschüssiger Pikrinsäure beständig ist und darum nicht analysirt wurde; die nämliche Verbindung bildet sich, jedoch nur unvollkommen, mit alkoholischer statt benzolischer Pikrinsäure.

Eine Chlorbestimmung gab für das Diäthoxydinaphtyltrichloräthan 22,2 % Chlor, während sich für die Formel $(C_2H_5O \cdot C_{10}H_6)_2CH \cdot CCl_3$ 22,5 % Chlor berechnen.

α -Diäthoxydinaphtostilben:



Möglichst fein gepulvertes und mit Alkohol angeriebenes α -Diäthoxydinaphtyltrichloräthan wird in beschriebener Weise 15—18 Stunden der Reduction unterworfen. Auf 40 Grm. Trichloräthan verwendet man 300—400 Ccm. 90—95procent. Alkohol, 50 Ccm. gesättigtes alkoholisches Ammoniak, 2—3 Ccm. concentrirtes, wässriges Kupferoxydammoniak und 50 Grm. Zinkstaub. Wenn nach Beendigung der Reaction der ammoniakalische Alkohol nahezu abdestillirt ist, spült man den Kolbeninhalt mit siedendem Alkohol auf ein Filter und kocht dann die Masse wiederholt mit Benzol aus; die vereinigten benzolischen Lösungen liefern 2—3 aus annähernd reinem Diäthoxydinaphtostilben bestehende Krystallisationen (zusammen 10—13 Grm.), später mit Harz verunreinigte Gemenge, welche man durch Zusatz von etwas Benzol unter Erwärmung wieder in Lösung bringt und dann mit dem doppelten Volum alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch das Stilben in Form seines fast unlöslichen Pikrates ausfällt und nach dem Erkalten abfiltrirt wird. (9—12 Grm. Pikrinsäureverbindung, woraus 4—5 Grm. Stilben gewonnen werden). Im Ganzen erhält man durchschnittlich 16 Grm. reines Diäthoxydinaphtostilben, entsprechend einer Ausbeute von 51 % der berechneten Menge. Die durch Pikrinsäure nicht fällbaren und schlecht krystallisirenden Nebenprodukte wurden nicht weiter untersucht.

Das α -Diäthoxydinaphtostilben tritt in zwei Modificationen auf: die beständige Form krystallisirt in schwefel-

gelben Tafeln, die unbeständige in farblosen Nadeln; beide Formen besitzen im festen Zustande wie in Lösung sehr starke, blaue Fluorescenz.

Die gelbe Modification löst sich in der Siedehitze leicht in Xylol und Benzol, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, mässig in Eisessig, Aceton und Essigester, schwer in Aether, sehr schwer in Alkohol und fast gar nicht in Petroläther. Beim Erkalten scheidet sich aus Xylol, Benzol und Eisessig fast alles, aus Aceton, Essigester und Alkohol wenig, aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast nichts aus; gerade aus den beiden letztgenannten Lösungsmitteln erhält man aber beim langsamen Verdunsten leicht vorzüglich ausgebildete, dicke Tafeln von mehreren Millimetern Seitenlänge. α -Diäthoxydinaphtostilben sintert gegen 182° , schmilzt zwischen 185° bis 186° und siedet in hoher Temperatur unzersetzt; es sublimirt nur unvollkommen in gelben Blättchen.

Eine benzolische Lösung des Stilbens scheidet auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure sofort eine Pikrinsäureverbindung als braunrothen, krystallinischen Niederschlag aus; die Fällung ist beinahe vollständig, so dass man mit alkoholischer Pikrinsäure von bekanntem Gehalte geradezu eine Titration des Stilbens ausführen kann. Das Pikrat ist sehr beständig; es sintert bei 220° und schmilzt zwischen 236° und 238° zu einer schwarzrothen Flüssigkeit, welche beim langsamen Erkalten zu centimeterlangen, tiefbraunrothen Nadeln erstarrt. Aus Benzol, Eisessig und Alkohol lässt sich das Pikrat, wenn diese Flüssigkeiten etwas freie Pikrinsäure enthalten, unzersetzt umkrystallisiren; man erhält lange, braunrothe Nadeln mit violetter Flächenschimmer. Die Löslichkeit in siedendem Benzol und Eisessig ist mässig, in siedendem Alkohol gering, bei Zimmerwärme in allen drei Flüssigkeiten fast Null. Im Sonnenlichte tritt sehr rasch oberflächliche Spaltung in die Componenten ein, welche sich nach einigen Wochen durch die ganze Masse erstreckt. Auf 1 Mol. Diäthoxydinaphtostilben enthält die Verbindung 2 Mol. Pikrinsäure.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{CH}$	\parallel $+ 2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}:$	I.	II.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{CH}$			
Pikrinsäure	55,4	55,8	55,1 %.

Die Lösungen des Pikrates besitzen keine Fluorescenz; dieselbe erscheint bei Aufnahme der reinen Verbindung in einem reinen Lösungsmittel nur in Folge der Abspaltung von etwas freiem Stilben und verschwindet auf Zusatz einer Spur überschüssiger Pikrinsäure sofort.

Nachstehend das Ergebniss zweier Elementaranalysen des α -Diäthoxydinaphtostilbens:

	Berechnet für	Gefunden:	
	$(C_8H_5O \cdot C_{10}H_6)_2 C_2H_2$:	I.	II.
C	84,8	84,6	84,5 %
H	6,5	7,2	7,4 „

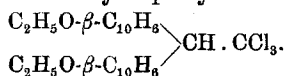
Zu der labilen, farblosen Modification des α -Diäthoxydinaphtostilbens gelangt man durch Umkrystallisiren der stabilen, gelben Form aus siedendem Eisessig oder Alkohol. Am besten kocht man einige Gramm Stilben mit Eisessig und setzt solange von diesem Lösungsmittel zu, bis alles gelöst ist; die ursprünglich blassgelbe Lösung wird während des Kochens farblos und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln; häufig bilden sich daneben noch einige gelbe Tafeln und von diesen aus pflanzt sich bei ruhigem Stehen im Laufe weniger Stunden oder Tage die Umwandlung in die gelbe Form durch die ganze Masse fort; der nämliche Vorgang vollzieht sich auch, wenn ursprünglich nur Nadeln vorhanden sind, beansprucht jedoch in diesem Falle weit mehr Zeit; mit der nämlichen Substanz lässt sich die Umformung beliebig oft wiederholen. Alkohol ist als Lösungsmittel viel weniger geeignet, als Eisessig, weil er nur 0,5 % Diäthoxydinaphtostilben aufnimmt; alle übrigen Lösungsmittel liefern fast ausschliesslich die beständige gelbe Modification und nur ausnahmsweise einige weisse Nadeln. Beim Trocknen im Dampfschrank verwandelt sich die labile Form ziemlich rasch in die stabile und bei 160°—170° erfolgt die Umlagerung in wenigen Sekunden, weshalb auch keine Schmelzpunktsbestimmung auszuführen war.

Eine Lösung von Diäthoxydinaphtostilben in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nimmt im Sonnenlicht binnen weniger Secunden die berechnete Menge (2 At. auf 1 Mol.) Brom auf. Ein Theil des Additionsproductes scheidet sich

sogleich als schwerer, weisser Krystallbrei ab, der Rest fällt auf Zusatz von Petroläther aus. Schon ein geringer Ueberschuss von Brom bringt unter Bromwasserstoffentwicklung die ganze Ausscheidung wieder in Lösung; es entsteht ein in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliches und ganz schlecht krystallisirendes Gemenge von Bromderivaten.

Uebrigens ist auch der ursprüngliche krystallinische Niederschlag nicht einheitlich; dem Diäthoxydinaphtostilbenbromid sind geringe Mengen anderer gebromter Körper beigemischt, deren Entfernung bisher noch nicht gelungen ist. Das einfach mit Petroläther gewaschene Rohprodukt schmilzt unzersetzt bei 170° — 178° und behält auch nach mehrfachem Umkrystallisiren diesen schwankenden Schmelzpunkt bei; in Schwefelkohlenstoff löst es sich schwer, in Alkohol und Aether leicht und krystallisirt mangelhaft; seine Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

XI. Di- β -Aethoxynaphtyl-Trichloräthan.



Der β -Naphtyläthyläther wurde, wie die isomere α -Verbindung, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von β -Naphtol mit Schwefelsäure erhalten und das mit Natronlauge und Wasser gewaschene Rohprodukt fractionirt destillirt; die Ausbeute an reinem, schön krystallisirtem Aether ist sehr gut.¹⁾

¹⁾ Pikrinsäure verhält sich gegen β -Naphtol und β -Naphtyläthyläther ähnlich wie gegen die entsprechenden Körper der α -Reihe. β -Naphtol-Pikrinsäure (Schmelzp. 155°) ist in Alkohol sehr leicht, β -Naphtyläthyläther-Pikrinsäure (Schmelzp. 102°) dagegen schwer löslich. Ein Gemisch aus 2 Grm. β -Naphtol und 2 Grm. β -Naphtyläthyläther, gelöst in 50 Grm. Alkohol und mit 6 Grm. Pikrinsäure versetzt, zeigt nachstehendes Verhalten bei fractionirter Krystallisation:

- | | | | | | |
|------|------------------|-----------|---------------------------------|-----------|---------------------------|
| I. | Krystallisation: | Schmelzp. | 102° ; | 2,8 Grm. | reines Aetherpikrat. |
| II. | " | " | 102° ; | 1,0 " | " " |
| III. | " | " | 101° ; | 0,8 " | fast reines Aetherpikrat. |
| IV. | " | " | 98° — 100° ; | 0,6 Grm., | Gemisch der beiden |
| | | | | | Pikrate. |
| V. | " | " | 150° — 152° . | Annähernd | reines β -Naphtol- |
| | | | | | pikrat. |

Da im Ganzen 5,2 Grm. Aetherpikrat vorhanden sind, wovon 4,6 Grm. sogleich rein sich ausgeschieden haben, so sind also gegen 85 % des β -Naph-

Chloral condensirt sich mit dem β -Aether weit schwieriger, als mit dem α -Aether.

115 Grm. β -Naphtyläthyläther und 60 Grm. Chloralhydrat werden unter schwachem Erwärmen in 90 Ccm. Eisessig gelöst und die Mischung allmählich im Verlaufe einer halben Stunde mit 160 Ccm. reinem Schwefelsäurehydrat versetzt. Binnen $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden vollzieht sich die Kondensation. Das mit Wasser gründlich gewaschene und mehrmals mit Alkohol ausgelaugte Rohprodukt verwandelt sich beim Kochen mit wenig Aceton in einen Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit Aceton gedeckt wird. Etwa ein Viertel der ursprünglichen Masse wird hierbei vom Alkohol und vom Aceton gelöst; das Uebrige ist ein weisses Krystallpulver und nach Ausweis der mit Eisessig und Aceton durchgeführten fractionirten Krystallisation fast ganz einheitlich. Die Ausbeute an diesem β -Diäthoxydinaphtyltrichloräthan beträgt mindestens 60% der berechneten Menge; der Körper sintert bei 202° und schmilzt bei 206° unter heftiger Chlorwasserstoffabspaltung; der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch und destillirt in hoher Temperatur ohne weitere Zersetzung. β -Diäthoxydinaphtyltrichloräthan löst sich in der Siedehitze leicht in Xylol und Benzol, schwer in Eisessig und Aceton, fast gar nicht in Alkohol und Petroläther; beim Erkalten scheidet sich aus Benzol etwa die Hälfte als feinkörnige, krystallinische Masse ab, aus Eisessig und Aceton dagegen nur ein kleiner Theil als unregelmässig verwachsene, farblose Prismen oder als spitzige, stark glänzende, rhombische Tafeln.

Benzolische Pikrinsäure löst in der Wärme das Trichloräthan leicht unter Rothfärbung; doch bildet sich kein einigermassen beständiges Pikrat, sondern es scheiden sich beim Erkalten röthlichweisse Krystallkrusten aus, welche fast nur aus β -Diäthoxydinaphtyltrichloräthan bestehen.

Bei einer Chlorbestimmung wurden 22,1% Cl gefunden; für $(C_{10}H_7OC_2H_5)_2CH.CCl_3$ berechnen sich 22,5% Cl.

Unter denselben Bedingungen wie das α -Diäthoxydinaphtyltrichloräthan wurde auch die β -Verbindung der Reduc-

tyläthyläthers aus dem Gemische auf diesem einfachen Wege wieder erhalten worden.

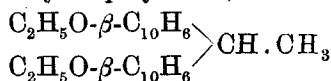
tion mit Zinkstaub unterworfen. Da das zu erwartende Stilben voraussichtlich in Alkohol sehr schwer löslich, die übrigen bei der Reduction gebildeten Substanzen dagegen leicht löslich waren, so wurde das Rohprodukt zuerst mit Alkohol, dann mehrmals mit kleinen Mengen Benzol ausgekocht. Die benzolischen Lösungen gelatinirten beim Erkalten durch die massenhafte Ausscheidung sehr feiner, farbloser Blättchen. Der alkoholische Auszug schied neben halbkrySTALLINISCHEN, weichen Krusten harte, weisse Warzen aus, welche im Wesentlichen aus dem in der benzolischen Lösung enthaltenen Kohlenwasserstoff bestanden. Die Krusten liessen sich trennen in eine harzige, kein Pikrat bildende Substanz und in einen krystallinischen, nur in geringer Menge vorhandenen Kohlenwasserstoff, welcher eine blutrothe, sehr beständige und vorzüglich krystallisirende Pikrinsäureverbindung lieferte, die in Alkohol sich sehr wenig, in Benzol und Eisessig leicht und unzersetzt löste. Die aus benzolischer Lösung erhaltenen blutrothen Krystallwarzen schmolzen bei 166° — 168° . Spuren dieses mit Pikrinsäure sich zusammenlagernden Kohlenwasserstoffs waren auch in den benzolischen Auszügen enthalten.

Das muthmassliche β -Diäthoxydinaphtostilben löst sich in siedendem Eisessig und Benzol leicht und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils wieder ab, aus Eisessig in sternförmig gruppirtten Nadeln, aus Benzol in winzigen, flimmernden Blättchen; Alkohol nimmt in der Wärme nur sehr wenig davon auf und liefert kleine, weisse Warzen. Die Lösungen fluoresciren blauviolett. Bei 186° schmilzt die Substanz unzersetzt. In Eisessiglösung vereinigt sie sich nicht mit Pikrinsäure.

Solange der Kohlenwasserstoff noch nicht genauer untersucht ist, erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass er nicht β -Diäthoxydinaphtostilben,



sondern α - β -Diäthoxydinaphtyläthan,



ist. Bei dem hohen Molekulargewicht des Körpers und bei seiner Schwerverbrennlichkeit giebt die Analyse keinen sicheren Anhaltspunkt:

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_2H_5OC_{10}H_8)_2C_2C_3H_2:$	$(C_2H_5OC_{10}H_8)_2C_2H_4:$
C	84,8	84,3
H	6,5	7,0
		84,5 %
		8,2 „.

Die Einwirkung des Broms auf die Substanz verläuft nicht glatt, gestattet also auch keine unbedingte Entscheidung.

Um einen Ueberblick über die Löslichkeitsverhältnisse der in vorstehender Arbeit beschriebenen Substanzen wenigstens in einem Lösungsmittel zu gewinnen, wurden von allen genauer untersuchten Verbindungen Löslichkeitsbestimmungen in Alkohol vorgenommen. Auf die schwierig herzustellende völlige Gleichheit der Versuchsbedingungen, somit auf möglichste Genauigkeit, wurde Verzicht geleistet, da eine solche für den beabsichtigten Zweck nicht erforderlich schien. Als Lösungsmittel diente ein Weingeist, dessen Gehalt an Alkohol zwischen 90 % und 92 % (Volum) schwankte; unter Zimmerwärme ist bei den verschiedenen zu verschiedenen Jahreszeiten vorgenommenen Bestimmungen eine von +15° bis +24° wechselnde Temperatur zu verstehen.

100 Grm. Weingeist lösen:

	Bei Zimmerwärme Grm.	In der Siedhitze Grm.
Diphenyltrichloräthan $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \rangle CH . CCl_3$	5,40	37,28
Di-p-Tolyl-Trichloräthan $\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ (4) \\ CH_3 . C_6H_4 \\ (4) \end{matrix} \rangle CH . CCl_3 .$	4,69	45,16
Di-m-Xylol-Trichloräthan $\begin{matrix} (CH_3)_2C_6H_3 \\ (2,4) \\ (CH_3)_2C_6H_3 \\ (2,4) \end{matrix} \rangle CH . CCl_3 .$	12,16	19,03
Di-p-Xylol-Trichloräthan $\begin{matrix} (CH_3)_2C_6H_3 \\ (2,5) \\ (CH_3)_2C_6H_3 \\ (2,5) \end{matrix} \rangle CH . CCl_3 .$	9,73	9,92
Dimesityltrichloräthan $\begin{matrix} (CH_3)_3C_6H_2 \\ (2,4,6) \\ (CH_3)_3C_6H_2 \\ (2,4,6) \end{matrix} \rangle CH . CCl_3 .$	0,784	6,29

78 Elbs: Ueber Abkömml. des Diphenyltrichloräthans etc.

	Bei Zimmer- wärme Grm.	In der Siedhitze Grm.
Dipseudocumyltrichloräthan $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \\ (2.4.6) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (1) \end{matrix}$	0,328	4,04
Dipseudocumyltribromäthan	0,53	4,69
Di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan $\begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ (4) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (1) \end{matrix}$	298,8	{ fast in jedem Verhältn.
Dinitro-di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan $\begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \\ (4) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (1) \end{matrix}$	1,47	4,26
Tetranitro-di-p-Oxyphenyl-Trichloräthan $\begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \\ (4) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (1) \end{matrix}$	0,060	0,26
β -Dinaphtylenoxydtrichloräthan $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ (\beta) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (1) \end{matrix}$	0,047	0,46
Di- α -Aethoxynaphtyl-Trichloräthan $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ (\alpha) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (\alpha) \end{matrix}$	0,118	0,538
Di- β -Aethoxynaphtyl-Trichloräthan $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ (\beta) \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CCl}_3 \\ (\beta) \end{matrix}$	0,059	0,484
Diphenyldichloräthylen $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{C} = \text{CCl}_2$	11,91	19,87
Di-p-Tolyl-Dichloräthylen $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \\ (4) \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} = \text{CCl}_2 \\ (1) \end{matrix}$	5,43	33,37

	Bei Zimmer- wärme Grm.	In der Siedehitze Grm.
Di-m-Xylyl-Dichloräthylen $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 \\ (2.4) \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \\ (2.4) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ (1) \end{matrix} \text{C}=\text{CCl}_2$	6,52	8,64
Di-p-Xylyl-dichloräthylen $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \\ (2.5) \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \\ (2.5) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ (1) \end{matrix} \text{C}=\text{CCl}_2$	8,93	8,71
Dipseudocumyldichloräthylen $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \\ (2.4.6) \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \\ (2.4.6) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ (1) \end{matrix} \text{C}=\text{CCl}_2$	0,51	11,56
Dipseudocumyldibromäthylen	0,21	10,04
Stilben $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \end{matrix}$	1,13	7,77
p-Dimethylstilben $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ (4) \parallel (1) \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ (4) \end{matrix}$	0,76	1,28
p-Tetramethylstilben $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \\ (2.5) \parallel (1) \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}_1\text{H}_3 \cdot \text{CH} \\ (2.5) \end{matrix}$	0,13	0,77
Hexamethylstilben $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} \\ (2.4.6) \parallel (1) \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH} \\ (2.4.6) \end{matrix}$	0,13	1,81
Di- α -Naphlostilben $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha-\text{CH} \\ \parallel \\ \text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha-\text{CH} \end{matrix}$	0,26	0,67
α -Di- α -Naphthyl-Aethan $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha \\ \diagup \\ \text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$. . .	1,30	2,04
p-Dioxystilben $\begin{matrix} \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ (4) \parallel (1) \\ \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \\ (4) \end{matrix}$	1,67	6,44
β -Dinaphtylenoxydäthan (Aethyliden- β -Dinaphtylenoxyd) $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$	1,02	1,70
Di- α -Aethoxy-Naphlostilben (gelbe Modification)	0,029	0,113

Freiburg i. B., Herbst 1892.