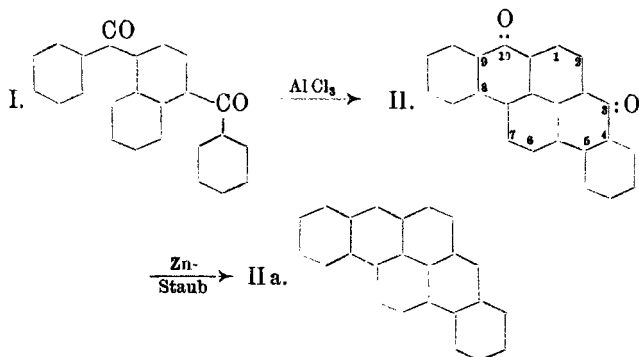


14. Roland Scholl und Heinrich Neumann:
Abspaltung aromatisch gebundenen Wasserstoffes unter Ver-
knüpfung aromatischer Kerne durch Aluminiumchlorid
4. Mitteilung¹⁾: Über den Ringschluß bei zweifach benzoy-
lierten Naphthalinen.

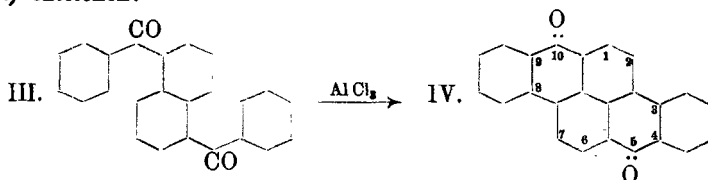
(Eingegangen am 21. Oktober 1921.)

In der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand haben Scholl und Seer²⁾ u. a. einen Weg gezeigt, um aromatische Mono- und Polyketone, die wenigstens 1 freie *peri*-Stellung zu einem Keton-Carbonyl aufweisen, in Benzanthron-Abkömmlinge zu verwandeln. In der voranstehenden (3.) Mitteilung sind weitere Belege für diese Reaktionsweise angeführt, aber die einfachsten, hier in Betracht kommenden Polyketone, 1,4- und 1,5-Dibenzoyl-naphthalin, waren bisher nicht Gegenstand der Untersuchung gewesen. Diese Lücke soll durch folgende Mitteilung ausgefüllt werden.

Aus 1,4-Dibenzoyl-naphthalin (I.) muß bei normalem Reaktionsverlaufe 4,5,8,9-Dibenz-pyrenchinon-3,10 (II.), aus 1,5-



Dibenzoyl-naphthalin (III.) 3,4,8,9-Dibenz-pyrenchinon-5,10 (IV.) entstehen:



Die erste Kondensation hat sich in der Tat durchführen lassen, die zweite dagegen nicht. Zur Entscheidung der Frage, ob dem ne-

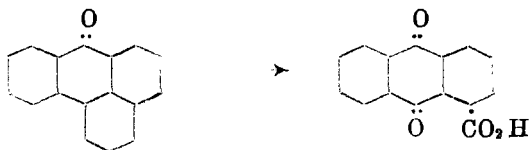
¹⁾ 3. Mitt.: Die voranstehende Abhandlung.

²⁾ A. 394, 111 [1912].

gativen Befunde im zweiten Falle eine Gesetzmäßigkeit zugrunde liegt, reicht der vorhandene Tatsachenbestand nicht aus.

Während 4.4'-Dibenzoyl-1.1'-binaphthyl leicht in Violanthron übergeht¹⁾, läßt sich 5.5'-Dibenzoyl-1.1'-binaphthyl mit Aluminiumchlorid nicht zu Violanthron verbacken²⁾. Während sich 2-Anthrachinonyl- α -naphthyl-keton zu 6.7-Phthalyl-1.9-benzanthron kondensieren läßt³⁾, obwohl einer der beteiligten Ringe mit 3 Carbonylen verbunden ist, scheinen *o*-, *m*- und *p*-Di- α -naphthoyl-benzol, also Verbindungen mit nur 2 Carbonylen in dem Benzolkern, der an der Kondensation beteiligt werden soll, nicht in die entsprechenden Benzanthron-Derivate überzugehen⁴⁾. Von den drei isomeren Chlorbenzoyl- α -naphthalinen konnten nur das *meta*- und *para* Isomere zu Chlorbenzanthronen verbacken werden⁵⁾. Stellung und Zahl der Carbonyle und anderer Substituenten dürften wohl eine Rolle spielen, deren Gesetzmäßigkeit indessen noch nicht erkennbar ist.

Das im ersten oben erwähnten Falle aus 1.4-Dibenzoyl-naphthalin entstehende 4.5, 8.9-Dibenz-pyrenchinon-3.10 (II.) dürfte, nachdem gewichtige Gründe geltend gemacht worden sind, wonach das von Gräbe aufgefundenene, bei der Oxydation des Pyrens mit Chromsäure entstehende Pyrenchinon nicht, wie von Goldschmiedt und Langstein angenommen, als 3.10-Diketo-pyren, sondern als 3.8-Diketo-pyren anzusprechen ist⁶⁾, der erste Abkömmling des 3.10-Diketo-pyrens sein⁷⁾. Da es zugleich ein Abkömmling des Benzanthrons ist, das bekanntlich durch Chromsäure zu Anthrachinon-1-carbonsäure



abgebaut werden kann⁸⁾, durfte man erwarten, daß es bei gleicher Behandlung in das wiederholt vergebens gesuchte 1.2- oder *ang*. Phthalyl-anthrachinon (V.) übergehen werde:

¹⁾ Scholl und Seer, A. **398**, 82 [1913].

²⁾ Scholl und Seer, A. **398**, 84, 95 [1913].

³⁾ Scholl und Seer, A. **394**, 119 [1912].

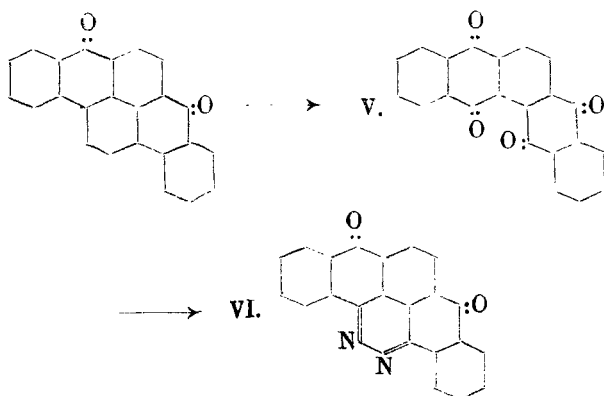
⁴⁾ Seer und Dischendorfer, M. **34**, 1493 [1913].

⁵⁾ Scholl und Seer, in der voranstehenden 3. Mitteilung.

⁶⁾ Scholl und Seer, A. **394**, 125 [1912].

⁷⁾ Ein Hydroxylderivat des 4.5,8.9-Dibenz-pyrenchinons-3.10 ist vielleicht das nach dem D. R.-P. 298345 der Elberfelder Farbenfabriken (nach Beispiel 5) aus 2-Oxy-anthracen, Phthalsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid entstehende Produkt.

⁸⁾ Bally und Scholl, B. **44**, 1666 [1911].



Das hat sich in der Tat bewahrheitet. Das so erhaltene, mit dem *lin.* Phthalyl-anthrachinon¹⁾ isomere *ang.* Phthalyl-anthrachinon hat sich durch Hydrazinhydrat leicht in das Azin der Formel VI. verwandeln lassen.

Durch Zinkstaub-Destillation des 4.5,8,9-Dibenz-pyrenchinons-3.10 im Wasserstoff-Vakuum erhielten wir die sauerstofffreie Stammsubstanz, das in grünlichgelben Blättern krystallisierende, in Lösung fluorescierende, durch Chromsäure in das Chinon zurückoxydierbare 4.5,8,9-Dibenzpyren (IIa).

Vergleicht man die Eigenschaften der im Folgenden beschriebenen Naphthalin-Derivate, so findet man, daß die 1.4-Derivate durchgängig größere Löslichkeit und tiefere Schmelzpunkte aufweisen als die isomeren 1.5-Derivate.

Versuche.

1.4-Dicyan-naphthalin²⁾.

Zur Darstellung dieser Verbindung benutzten wir das nach der Methode von Gattermann³⁾ leicht zugängliche naphthalin-1.4-di-

¹⁾ Philippi, M. **32**, 631 [1911]; Scholl und Seer, A. **394**, 120 [1912].

²⁾ Dieses Nitril haben offenbar schon Darmstädter und Wichelhaus, B. **2**, 358 [1869]; A. **152**, 307 [1869], in Händen gehabt, als sie die aus α -Brom-naphthalin und rauchender Schwefelsäure entstehende Brom-naphthalin-sulfonsäure vom Schmp. 138—139°, in der nach Meldola, B. **12**, 1964 [1879], höchst wahrscheinlich die 1.4-Verbindung vorliegt, mit Cyankalium destillierten. Sie geben den Schmp. zu 204° an. In Richters Lexikon ist es als Nitril der γ -Naphthalin-dicarbonsäure verzeichnet.

³⁾ B. **32**, 1145, 1156 [1899]. Die Diazotierung der Naphthionsäure führten wir, statt in Salzsäure wie Gattermann, in Schwefelsäure durch, wegen der darauf folgenden Behandlung mit Kupferpulver.

sulfonsaure Natrium, indem wir es in rohem, trockenem Zustande in Anteilen von 10 g mit je 15 g Cyankalium destillierten. Das in einer Ausbeute von bis zu 50 % der Theorie erhältliche Nitril ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol und krystallisiert aus Eisessig in langen, schwachgelben Nadeln vom Schmp. 206° (unkorr.).

0.1438 g Sbst.: 20.8 ccm N (24° , 724 mm).

$C_{12}H_6N_2$ (178.07). Ber. N 15.74. Gef. N 15.84.

Naphthalin-1.4-dicarbonsäure.

Offenbar identisch mit dieser Säure ist aus den in der Fußnote 2^a zu S. 120 schon angeführten Gründen die in Richters Lexikon angeführte γ -Naphthalin-dicarbonsäure. Man gewinnt sie aber aus dem Nitril, statt durch Kochen mit konz. Lauge nach Darmstädter und Wichelhaus¹⁾, besser durch $\frac{1}{4}$ -ständiges Erhitzen mit mäßig konz. Schwefelsäure (1 Tl. Nitril, 2 Tle. Wasser, 6 Tle. konz. Schwefelsäure) unter Rückfluß in einem Bade auf 170 – 180° . Beim Erkalten scheidet sie sich krystallinisch ab. Man verdünnt mit Wasser, filtriert, löst die Säure in verd. Kaliumcarbonat, kocht längere Zeit mit Tierkohle und scheidet die Säure aus dem Filtrat durch Salzsäure aus. Ausbeute fast quantitativ. Durch Umkrystallisieren zunächst aus Eisessig, dann aus Nitro-benzol gereinigt, schmilzt die in den meisten Mitteln schwer lösliche Säure bei 309° (unkorr.).

0.2173 g Sbst.: 0.5333 g CO_2 , 0.0791 g H_2O .

$C_{12}H_6O_4$ (216.06). Ber. C 66.65, H 3.73.

Gef. » 66.93, » 4.07.

Naphthalin-1.4-dicarbonsäurechlorid

Aus der Säure mit Phosphorpentachlorid nach den Angaben von Moro²⁾ für Naphthalin-1.5-dicarbonsäurechlorid. In den gebräuchlichen Mitteln schwer löslich, krystallisiert es aus Petroläther in dünnen Nadeln und schmilzt bei 80° .

0.1145 g Sbst.: 0.1278 g AgCl.

$C_{12}H_6O_2Cl_2$ (252.97). Ber. Cl 28.03. Gef. Cl 27.61.

1.4-Dibenzoyl-naphthalin.

Man versetzt eine Lösung von 6.8 g Naphthalin-1.4-dicarbonsäurechlorid in 8 g Benzol und 80 g Schwefelkohlenstoff mit 15 g feingepulvertem Aluminiumchlorid in drei Gaben, läßt die Mischung unter Chlorcalcium-Verschluß 3–4 Tage bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade. Der

¹⁾ B. 2, 358 [1869]; A. 152, 307 [1869]. ²⁾ G. 26, I 91 [1896].

Schwefelkohlenstoff wird abgegossen, der Rückstand mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, der Rest von Schwefelkohlenstoff und Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und der klebrige Rückstand nach dem Abgießen der sauren Flüssigkeit 1 Stde. mit 12-proz. Natronlauge ausgekocht. Das ungelöste Öl erstarrt bei Zimmertemperatur zu einem spröden Harz (7.2 g) und ist nahezu reines Keton, zeigt aber sehr geringe Krystallisationsfähigkeit. Eine Lösung desselben in verd. Essigsäure setzte nach etwa 10 Tagen einige Krystalle ab. Übergießt man das Harz mit ganz wenig Eisessig und impft diese Krystalle ein, so zerfällt es rasch zu farblosen Krystallen. Jetzt läßt sich das Keton durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus 75-proz. Essigsäure leicht reinigen, bildet dann farblose Nadeln und schmilzt bei 106° (unkorr.).

4.510 mg Sbst.: 14.154 mg CO₂, 1.85 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₂ (336.13). Ber. C 85.68, H 4.80.

Gef. » 85.59, » 4.59.

Das Keton löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

4.5,8.9-Dibenz-3.10-pyrenchinon (II).

Ein feinzerriebenes Gemisch von 4 g 1.4-Dibenzoyl-naphthalin mit 40 g frisch bereitetem wasserfreiem Aluminiumchlorid wird in einem weiten, mit Rührwerk versehenen und gegen Feuchtigkeit geschützten Reagensrohre in ein auf 130° vorgewärmtes Bad eingeführt und die Temperatur 1 Stde. auf dieser Höhe gehalten. Die Masse schmilzt, wird rot und entwickelt lebhaft Chlorwasserstoff. Man stellt den Rührer ab, läßt die Badtemperatur auf 100—110° sinken, hält sie 24 Stdn. auf dieser Höhe, versetzt dann die grünlich schwarze Schmelze mit Eis und verd. Salzsäure, filtriert, wäscht mit Wasser aus und extrahiert den rotbraunen, getrockneten und nötigenfalls gepulverten Rückstand mit Äther. Der Äther löst unverändertes Keton und Reduktionsprodukte des Chinons, nimmt gelbe Farbe an und grünlichgelbe Fluoreszenz¹⁾. Der äther-unlösliche Rückstand, ein schokoladenbraunes Pulver, löst sich leicht in Nitro-benzol und krystallisiert daraus zum geringen Teile in kleinen, dunklen Nadeln, läßt sich aber auf diesem Wege von den Verunreinigungen kaum befreien. Leicht, wenn auch mit großen Verlusten, gelingt dies durch vorsichtiges Sublimieren mit Hilfe eines Luftbades aus dem Schiffchen im

¹⁾ Die ätherische Lösung scheidet nach einiger Zeit geringe Mengen des Chinons ab, durch Filtrieren und Eindunsten des Filtrats erhält man das nicht in Reaktion getretene, von neuem verwendbare Keton.

evakuierten Verbrennungsrohr unter Hindurchleiten von Kohlendioxyd, wobei große Mengen von aschehaltiger Kohle zurückbleiben. Das Sublimat bildet breite rotbraune Nadeln, die Ausbeute beträgt aber kaum mehr als 5 %. Für die Analyse wurde das Sublimat noch viermal aus Nitro-benzol und einmal aus Xylol umkristallisiert und bei 200° getrocknet. Die Verbindung bildet so leuchtendrote, gelbschimmernde Nadeln und schmilzt bei 365° (unkorr.).

3.494 mg Sbst.: 11.09 mg CO₂, 1.13 mg H₂O.

C₂₄H₁₂O₂ (332.1). Ber. C 86.72, H 3.64.

Gef. » 86.56, » 3.62.

Das Dibenz-pyrenchinon zeigt eine sehr geringe Löslichkeit; in siedendem Xylol von etwa 1:400, in siedendem Nitro-benzol von etwa 1:200. Die Lösung in Nitro-benzol ist orangefarben mit leuchtend gelber Fluoreszenz, die Lösung in Xylol gelb mit grüngelber Fluoreszenz. Die Farbe in konz. Schwefelsäure ist olivgrün und wird bei abnehmender Schichtendicke über gelb fleischfarben. Mit heißem, alkalischem Hydrosulfit entsteht eine gelbrote Küpe, die keine Verwandtschaft zur pflanzlichen Faser zeigt. Bezeichnend ist der Farbenumschlag von rotgelb in grün, den eine Lösung von Spuren des Chinons in äthylalkoholischer Natronlauge beim Sieden zeigt¹⁾. Beim Erkalten an der Luft wird die Lösung sofort wieder rotgelb. In Natriumbisulfit löst sich das Chinon im Gegensatz zum gewöhnlichen Pyrenchinon nicht.

4.5,8,9-Dibenz-pyren (IIa.).

0.115 g Dibenz-pyrenchinon wurden in üblicher Weise im evakuierten und von Wasserstoff durchströmten Rohre langsam unterhalb Rotglut über Zink-Bimsstein²⁾ destilliert. Das gelbe Sublimat kristallisierte aus Eisessig oder Benzol in Nadeln vom Schmp. 278° (Ausbeute 0.063 g oder 60 % der Theorie), ließ sich aber auf diesem Wege nicht aschefrei erhalten und wurde deshalb im evakuierten Rohre im Wasserstoff Strom umsublimiert, wobei es zwischen 220° und 260° unter Zurücklassen der Asche übergang. Aus Benzol kristallisiert es nun bei langsamem Erkalten in gerippten grünlichgelben Blättchen, sonst in stabförmigen Prismen, und schmilzt bei 281.5—282° (unkorr.).

¹⁾ vergl. damit die durchaus abweichende, von Bamberger und Philip, A. 240, 166 [1887], angegebene Farbenreaktion des 3,8-Pyrenchinons mit alkoholischer Natronlauge. Scholl und Seer, A. 394, 126, 163 [1912].

²⁾ Die Rohrfüllung mit Zink-Bimsstein wurde vor der eigentlichen Operation im Wasserstoff-Strom und im Vakuum der Wasserstrahl Pumpe durchgeheizt und dadurch nicht unerhebliche Mengen von Verunreinigungen entfernt,

4.531 mg Sbst.: 15.785 mg CO₂, 1.93 mg H₂O. — 4.828 mg Sbst.: 16.82 mg CO₂, 2.07 mg H₂O.

C₂₁H₁₄ (302.11). Ber. C 95.33, H 4.67.
Gef. » 95.02, 95.02, » 4.77, 4.80.

Der neue Kohlenwasserstoff löst sich sehr schwer in Alkohol und Äther, in siedendem Eisessig im Verhältnis von etwa 1 : 500, in siedendem Benzol von etwa 1 : 200. Die gelben Lösungen zeigen bei starker Verdünnung schwache blaue Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst blau mit starker roter Fluorescenz; der Kohlenwasserstoff wird in dieser Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch in Dibenz-pyrenchinon zurückverwandelt, aber unter Umständen zugleich sulfiert. Glatter erfolgt die Oxydation in Eisessig mit wenig Chromsäure, wobei man leicht die roten Nadeln des Dibenz-pyrenchinons zurückerhält. Mit mehr Chromsäure entsteht das im Folgenden beschriebene 1.2-Phthalyl-anthrachinon.

*1.2- oder ang. Phthalyl-anthrachinon (1.2,3.4- oder ang.
Diphthalyl-benzol (V.).*

Wir lösten 0.0729 g sublimiertes 4.5, 8.9-Dibenz-3.10-pyrenchinon durch Zerreiben mit $\frac{1}{2}$ ccm konz. Schwefelsäure, fällten es aus der grünen Lösung durch Wasser amorph, wuschen durch Absaugen neutral, suspendierten den noch feuchten Niederschlag in 10 ccm siedendem Eisessig und fügten dazu 0.22 g, d. i. das Doppelte der berechneten Menge Chromsäure. Unter Kohlendioxyd-Entwicklung entsteht rasch eine grüne Lösung, die man sofort¹⁾ heiß filtriert, wobei etwa nicht oxydiertes Dibenzpyrenchinon zurückbleibt. Da das Filtrat das Oxydationsprodukt beim Erkalten zwar krystallinisch, aber mit einem hartnäckig anhaftenden, in Lauge und Soda mit grüner Fluorescenz löslichen Begleiter ausscheidet, läßt man es heiß gleich in Wasser einlaufen und kocht den amorphen, gelben, neutral gewaschenen Niederschlag mit durch wenige Tropfen Natronlauge alkalisch gemachtem Wasser aus. Durch Umkrystallisieren des getrockneten Rückstandes (0.0513 g = 69 % der theoretischen Menge) aus einem Gemisch von 20 g Eisessig und 2 ccm Nitro-benzol erhält man das 1.2-Phthalyl-anthrachinon in schönen, gelben Blättchen vom Schmp. 325° (unkorr.).

5.463 mg Sbst. (bei 220° getrocknet): 15.59 mg CO₂, 1.47 mg H₂O.

C₂₂H₁₀O₄ (338.08). Ber. C 78.09, H 2.98.

Gef. » 77.83, » 3.08.

Die Verbindung löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln schwer mit gelber Farbe ohne Fluorescenz, in siedendem Pyri-

¹⁾ Bei längerem Kochen scheidet sich das Oxydationsprodukt krystallinisch ab und ist dann schwer wieder in Lösung zu bringen.

din etwa im Verhältnis 1 : 100. Konz. Schwefelsäure löst gelb. Alkalisches Hydrosulfid gibt eine orangerote, küpenartige Lösung, die keine Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt; mit Luft entsteht daraus zuerst ein blaugrüner, dann ein fast farbloser, roststichiger Niederschlag (NaOH-Verbindung?), der beim Ansäuern in das gelbe Ausgangsprodukt zurückverwandelt wird. Beim Kochen der Lösung treten keinerlei Farbänderungen auf, wie beim 2,3- oder *lin.* Phthalyl-anthrachinon¹⁾.

Mit Bisulfidlauge reagiert die Verbindung nicht, läßt sich auch mit *ortho*-Diaminen nicht kondensieren — kann also, was schon aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich, kein Picen-di-*o*-ohinon sein —, leicht dagegen wie das *ang.* Anthrachinon-acridon von Ullmann und Sone²⁾ mit Hydrazinhydrat zum

Azin des ang. Diphtalyl-benzols (diperi-Dibenzoylen-phthalazin) (VI).

Beim Zufügen von 1 ccm Hydrazinhydrat zu einer siedenden Lösung von 0,2 g *ang.* Diphtalyl-benzol in Pyridin trat ein Farbenwechsel über rotviolett zu braungelb ein. Das Azin beginnt sich schon in der Hitze abzuscheiden. Nach 1-stündigem Kochen wurde kalt filtriert, der Rückstand aus siedendem Pyridin, dann aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert und die dabei in gelbbraunen, glänzenden Nadeln erhaltene, aber unter dem Mikroskop noch nicht ganz einheitlich erscheinende Substanz (0,1 g) zur vollständigen Reinigung für die Analyse im Kohlendioxyd-Strome im 11-mm-Vakuum sublimiert. Zwischen 360° und 420° sublimieren lange breite Nadeln, die nun aus Nitro-benzol in zu Büscheln vereinigten, gebogenen, goldglänzenden, orangeroten Nadeln mikroskopisch einheitlich anschließen. In Wasserstoff wird die Verbindung bei etwa 430° dunkel und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei etwa 440°.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Hans Lieb in Graz ausgeführt, dem auch an dieser Stelle dafür gedankt sei.

3,629 mg Sbst. (bei 240° getrockn.): 10,49 mg CO₂, 0,99 mg H₂O. — 3,005 mg Sbst.: 0,289 ccm N₂ (22,5°, 711 mm).

C₂₇H₁₀O₂N₂ (334,1). Ber. C 79,02, H 3,03, N 8,39.

Gef. » 78,84, » 3,05, » 8,59.

Die Verbindung löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln sehr schwer orangerot, in siedendem Nitro-benzol etwa im Verhältnis 1 : 500. Auch konz. Schwefelsäure löst orangerot. Mit alkalischem Hydrosulfid entsteht eine kirschrote küpenartige Lösung, die keine nennenswerte Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser zeigt.

¹⁾ E. Philippi, M. 32, 631 [1911]; Scholl und Seer, A. 394, 120, 159 [1912].

²⁾ A. 380, 341 [1911].

1.5-Dicyan-naphthalin und Naphthalin-1.5-dicarbonsäure.

Auch dieses zuerst von Moro¹⁾ aus 1.5-Naphthylendiamin durch Austausch der Aminogruppen gegen Cyan erhaltene 1.5-Dicyan-naphthalin haben wir mit gutem Erfolge in einer Ausbeute von 35 % der Theorie durch Destillation von je 10 g reinem, trockenem, uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestelltem naphthalin-1.5-disulfonsaurem Kalium mit je 15 g trockenem Cyankalium nach dem Verfahren von Baltzer bzw. Ebert und Merz²⁾ dargestellt.

Zur Umwandlung des durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigten Nitrils (Schmp. unkorrr. 260°) in Naphthalin-1.5-dicarbonsäure verfahren wir, abweichend von Moro (a. a. O.), wie oben bei der Darstellung der 1.4-Dicarbonsäure. Durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol gereinigt, bildet die in den meisten Mitteln sehr schwer lösliche Säure farblose Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 315—320° (unkorr.).

1.5-Dibenzoyl-naphthalin.

Man löst 16 g des nach Moro (a. a. O.) gewonnenen und durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol gereinigten Naphthalin-1.5-dicarbonsäurechlorids in einer Mischung von 20 g Benzol mit 160 g Nitro-benzol, fügt zur erkalteten Lösung 70 g wasserfreies Aluminiumchlorid in Einzelgaben von 10 g, überläßt die Flüssigkeit 2 Stdn. sich selbst und bringt sie dann noch 6 Stdn. in ein auf 80° erwärmtes Bad. Hierauf gießt man die Lösung auf Eis, bläst das Nitro-benzol mit Wasserdampf ab, filtriert nach dem Erkalten und kocht den Rückstand im Dampfstrom mit 1-proz. Kalilauge aus. Das als braunes Krystallpulver zurückbleibende 1.5-Dibenzoyl-naphthalin erhält man aus verd. Essigsäure bei Zuhilfenahme von Tierkohle in farblosen Krystallen in einer Ausbeute von 16 g, d. i. 75 % der Theorie. Der Schmelzpunkt des wiederholt aus Eisessig umkrystallisierten Ketons liegt bei 185—186° (unkorr.).

0.1606 g Subst.: 0.5010 g CO₂, 0.0672 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₂ (386.13). Ber. C 85.68, H 4.80.

Gef. » 85.59, » 4.68.

Das reine Keton löst sich in der Kälte leicht in Chloroform und Pyridin, weniger in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Die Versuche, das Keton mittels Aluminiumchlorids zu einem Benzanthron-Derivat zu verbacken, waren erfolglos. Es wurde aus den Mischungen verschiedenster Zusammensetzung, selbst beim Erhitzen bis 250°, unverändert zurückgewonnen. Auch schmelzendes alkoholisches Kali war ohne Einwirkung.

¹⁾ G. 26, I 91 [1896].

²⁾ B. 9, 604 [1876]. Vergl. auch Darmstädter und Wichelhaus, B. 2, 358 [1869]; A. 12, 307 [1869].