

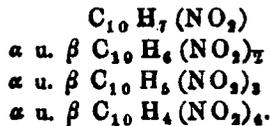
zu; doch können hierüber erst die weiteren Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen, mit denen Herr Dr. Rasenack sich in Bälde zu beschäftigen gedenkt, entscheiden.

98. A. A. de Aguiar: Ueber Nitronaphtaline.

(Eingegangen am 24. April.)

Es mag mir gestattet sein, hier meine weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin werden hauptsächlich 7 gut definirte nitrirte Produkte gebildet, welche sich mit grösserer oder geringerer Mühe durch fractionirte Krystallisationen trennen lassen. Theoretisch sind es wohl nicht die einzigen dieser Klasse, jedoch, da am leichtesten characterisirbar, die bis jetzt am besten studirten Substitutionsprodukte des Naphtalins. Anfangend bei dem wenigst nitrirten Körper, haben wir also



Es hängt nun von der Zeit der Einwirkung und der Concentration der Salpetersäure auf das Naphtalin die Bildung aller dieser Verbindungen oder nur einiger derselben ab, und erscheinen die letzteren nur, wenn die Reaction sehr verlängert wird.

Die Trennung derselben wird gewöhnlich bewerkstelligt durch Aethyl- oder Methylalkohol, Bensen und Chloroform; besser noch und viel rascher gelangt man zum Ziel, wenn man als einziges Lösungsmittel den Eisessig anwendet; und vollständig unvermeidlich wird sich seine Anwendung gestalten, sollte eines Tages die fabrikmässige Darstellung des Naphtalarins ins Leben treten, welcher nothwendiger Weise die eines reinen Dinitronaphtalins vorausgehen muss.

Mononitronaphtalin. Anstatt Naphtalin direkt der Einwirkung starker Salpetersäure in Quantitäten, wie sie von verschiedenen Autoren angerathen werden, auszusetzen, löst man dasselbe in Eisessig, lässt darauf gewöhnliche Salpetersäure einwirken, und kocht schliesslich eine halbe Stunde. Die Reaction geht sehr ruhig vor sich, es erscheinen selbst keine untersalpetersauren Dämpfe; nach dem Erkalten krystallisirt die ganze Masse; man lässt abtropfen, und durch einmalige Krystallisation aus Alkohol erhält man gleich reines Mononitronaphtalin. Bei grösseren Darstellungen braucht man nur die Essigsäure bei 120° abzudestilliren, welche mit der über-schüssigen Salpetersäure und einer Spur des Nitrokörpers überdestillirt,

aber trotzdem zu neuen Operationen verwandt werden kann. Sobald die Hälfte der Säure überdestillirt ist, scheidet die Flüssigkeit in der Retorte sich in 2 Schichten, die untere ist reines geschmolzenes Mononitronaphtalin, welches beim Erkalten erstarrt, während die obere, hauptsächlich Salpeter- und Essigsäure enthaltende Schicht, zugleich mit dem Destillat verworthen werden kann. —

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz erscheint in schwefelgelben, sehr schönen Prismen, welche einen eigenthümlichen, nichts destoweniger unangenehmen Geruch besitzen. Sie schmilzt bei 61° C., also einige Grade höher als von den meisten Chemikern angegeben; krystallisirt aus concentrirten alkoholischen Lösungen recht gut, jedoch besser aus Eisessig.

Dinitronaphtalin. Lässt man rauchende Salpetersäure auf Naphtalin einwirken, so erhält man bei Fortsetzung der Einwirkung die beiden Modifikationen dieses Körpers in beinahe gleichen Quantitäten. Zu diesem Zweck wende ich gewöhnlich 500 Gr. Salpetersäure auf etwa 150 — 160 Gr. dieses Kohlenwasserstoffes an; nach dem vollständigen Eintragen erhitze ich schnell zum Kochen, welches einige Stunden unterhalten wird. Nach dem Erkalten dekantirt man die Flüssigkeit von der undeutlich krystallisirten Masse, wäscht dieselbe mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus und trocknet sie endlich im Wasserbade. Die salpetersaure Flüssigkeit bewahrt man für spätere Operationen auf. Es ist nicht gut dieselbe ebenfalls mit Wasser zu fällen und das erhaltene Produkt zugleich zu verarbeiten, da es unter den angeführten Operationsbedingungen hauptsächlich Körper enthält, die man bis jetzt unter dem Namen verharzte Produkte zusammen fasste. Es ist mir gelungen eine krystallinische Verbindung daraus abzuschneiden, deren Studium ich gegenwärtig noch fortsetze. — Hat man die Einwirkung nicht zu lange andauern lassen, so enthält das trockne Produkt gewöhnlich nur Spuren von Trinitronaphtalin. Dennoch kam mir bei den verschiedenen Scheidungen schon öfter eine krystallinische Substanz unter die Hände, welche ich für eine 3te Modifikation von Dinitronaphtalin halte, was ich jedoch vor der Hand nicht verbürgen will. Es ist mir bis jetzt sehr schwer gewesen dieselbe rein zu erhalten, da gewöhnlich nur sehr kleine Mengen davon entstehen und der Lösungscoefficient dem des β Dinitronaphtalin sehr nahe steht. Auf die bekannten Trennungen der beiden bekannten Modifikationen durch Alkohol, die von Lautemann und Aguiar, durch Chloroform, die von Wichelhaus und Darmstädter, oder auf die durch Benzin, welche von mir vorgeschlagen wurde und wirklich gute Dienste leistet, glaube ich nicht zurückkommen zu müssen; es mag mir nur gestattet sein, einen Prozess zu erwähnen, welchen ich schon in einer früheren Arbeit „über Naphtasarin“ unter Mitarbeitung Herrn Bayer's publicirte.

Das Lösungsmittel *par excellence* der nitrirten Naphtaline ist

der Eisessig. — Die obenerwähnte staubtrockne Masse, welche aus obigen Quantitäten 180–190 Gr. wiegt, erhitzt man in einem Kolben mit 500 Gr. kryst. Essigsäure zum Kochen; dekantirt nach kurzem Absetzen von dem Ungelösten, welches reines α Dinitronaphtalin darstellt und am wenigsten löslich in diesem Mittel ist. Man wiederholt die Operation mit neuen Quantitäten Säure, bis aus diesen α Dinitronaphtalin rein auskrystallisirt. Die aus den dekantirten Flüssigkeiten kryst. Produkte werden durch Erwärmen von dem weniger löslichen α Produkt getrennt und nach einigen Fraktionirungen erhält man β Dinitronaphtalin in grösseren rhomboidalen Krystallen von ausgezeichneter Reinheit. Etwas schwieriger gestaltet sich die Scheidung, wenn Trinitronaphtalin zugegen ist, da seine Löslichkeit sich der des β Dinitronaphtalins sehr nähert und beide zusammen auskrystallisiren. α Dinitronaphtalin krystallisirt in 6seitigen Nadeln. Im reinen Zustand schmilzt es bei 216° , β Dinitronaphtalin schmilzt bei 170° . Seine Krystallform sieht man aus Fig. 1, 2 und a.

Fig. 1.

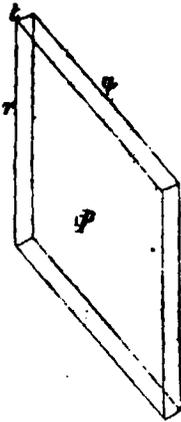


Fig. 2.

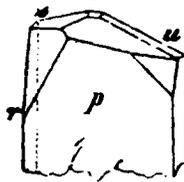
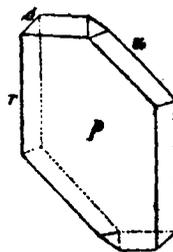


Fig. a.



Die krystallographischen Bestimmungen für β Trinitronaphtalin (218° Schmelzsp.) finden sich in Gerhardt B. III.

Trinitronaphtalin. Von den beiden isomeren Modifikationen beschrieb Laurent eine und bestimmte deren Krystallform. Es ist mir gelungen eine andere abzuscheiden, vom Schmelzpunkt 122° , und grosser Löslichkeit in allen Mitteln; die Krystalle derselben scheinen mir zum monoklinischen System, jedoch einer anderen Serie, wie die Laurent's zu gehören; beide Modifikationen werden bei der gewöhnlichen Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin erhalten; es ist jedoch schwierig dieselben rein abzuscheiden. Besser verfährt man, wenn man von dem dinitrirten α und β ausgeht, wie ich es in diesen Berichten schon angeführt habe.

Man behandelt α Dinitronaphtalin in zugeschmolzenen Glasröhren oder in mit Rückflusskühler versehenen Retorten mit Salpetersäure bei 120—130°. Nach einigen Stunden ist dasselbe in Trinitronaphtalin verwandelt, welches oft in der Salpetersäure beim Erkalten auskrystallisirt.

Man schlägt dann die in der Säure gelösten Körper durch Wasser nieder und scheidet die verschiedenen Produkte durch Krystallisationen aus Alkohol, Benzol, Essigsäure oder Chloroform, wiewohl letzteres Lösungsmittel ich bei dieser Operation den anderen vorziehe, da mit wenig Arbeit gleich schöne Krystalle von α Trinitronaphtalin erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 122° C, (erstarrt wieder

Fig. 3.

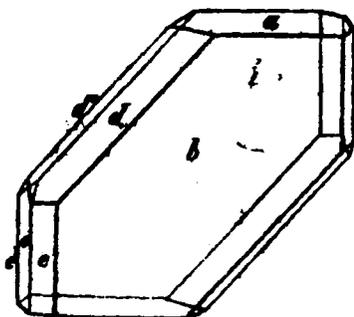


Fig. 4.

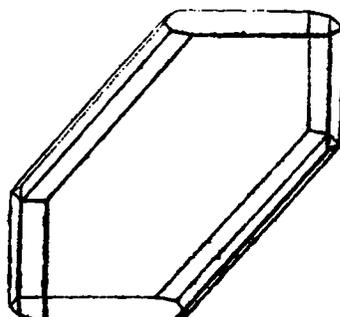
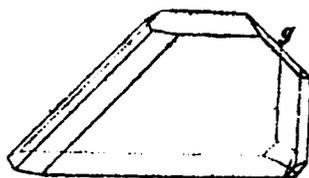


Fig. 5.



- a — Pinakoid,
- b — klino-pinakoid,
- c — ortho-pinakoid,
- d a' — hemipyramide,
- e d' — Prisma,
- f — hemidoma (—),
- g — hemidoma (+).

bei 90°) und krystallisirt monoklinisch. Fig. 3, 4 und 5. Die ausgeführten Analysen gaben folgende beständige Zahlen:

a 0.64415 Gr. Subst. gaben 1.0810 CO₂ und 0.1165 H₂ O
 b 0.2556 " " " 0.428 " " 0.045 "

	Berechnet.	Gefunden.	
		a	b
C	45.63	45.76	45.66
H	1.90	2.00	1.95

Am besten kennzeichnet es seine Löslichkeit: Essigsäure und Alkohol lösen es in grossen Quantitäten auf. Aus letzterem krystallisiert es dann in sägeförmig geordneten Blättern; wie schon erwähnt leistet zu diesem Zwecke Chloroform die besten Dienste, welches es gleich von dem sehr wenig löslichen β Trinitronaphtalin scheidet; durch alkoholische Kalilauge wird seine Lösung roth gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen dunkler wird. Ammoniak ruft dieselben Erscheinungen, jedoch nicht so energisch hervor als Kali. Trocken erhitzt detonirt es, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und Auftreten von Untersalpetersäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst dieses Trinitronaphtalin bei 180° unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf. Bei 200° geht diese Farbe in roth über, es entwickeln sich Gase, wie bei der Bildung des Naphtazarins. Setzt man diese Einwirkung bis 250° fort, so dass durch Wasser kein Trinitronaphtalin gefällt wird, so erhält man beim Kochen mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag unter einer röthlichen Flüssigkeit, welche durch Kalilauge ihre Farbe nicht verändert, während der Niederschlag sich etwas violett färbt. Es bildet sich also keine Spur von Naphtazarin.

Tetranitronaphtalin. Verlängert man die Einwirkung von Salpetersäure auf α Dinitronaphtalin, lässt nach statt gebabter Reaction etwa 2 Tage lang kochen, so bildet sich das 4fach nitrirte α Naphtalin, welches bis jetzt noch nicht beschrieben wurde. Seine Trennung von den andern gebildeten Produkten bewerkstelligt man auf einfache Weise, da der in Rede stehende Körper der am wenigsten lösliche ist. Durch Essigsäure, obwohl dieselbe am meisten davon löst, kann man dennoch keine gute Krystallisation erzielen. In Alkohol ist das α Tetranitronaphtalin fast unlöslich und fällt dasselbe nach dem Erkalten der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit als fast amorphes Pulver nieder, welches nur das Mikroskop als schwefelgelbe Kryställchen erkennen lässt, jedoch aus Chloroform erhält man es in Gestalt schöner Krystallaggregate von lichtgelber Farbe. Dieselben sind ungemein hart; und da ihr Schmelzpunkt sehr hoch liegt, ist es unumgänglich nothwendig, sie zu diesen Bestimmungen nur in feinsten Pulverform anzuwenden. Rein aus Chloroform krystallisiert es bei 259° C. und erstarrt wieder bei etwa 225° .

Die analytischen Belege sind folgende:

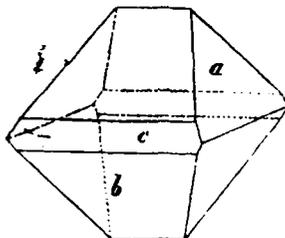
a	0.1147 Gr. Subst.	gaben	0.1647 CO_2 ,	und	0.0150 H_2O
b	0.1668	"	"	0.2390	" " 0.020 "
c	0.2036	"	"	0.2980	" " 0.028 "
d	0.2078	"	"	33.80 CC. Stickstoff	bei 24° C. n. 760.5 Mm.

Seine Zusammensetzung also:

	Berechnet.		Gefunden.		
			b	c	d
C	38.96	39.16	39.07	39.91	—
H	1.29	1.45	1.33	1.52	—
N	18.18	—	—	—	18.15

Die Krystallform des α Tetranitronaphtalins gehört dem prismatischen System und dessen Combinationen an. Oft zeigen sich die Krystalle als Pyramiden mit rechtwinkliger Basis, bei anderen ist die scheinbare Oktaederecke zu einer Kante ausgezogen; die meisten haben die Kanten an den längsten Seiten durch eine kleine Fläche substituirte. (Fig. 6.)

Fig 6.



- a $m\bar{P} \infty$ Brachydoma
 b $m\bar{P} \infty$ Macrodoma
 c $\infty\bar{P} \infty$ Macropinakoid.

In jedem Falle ist das System dieser Krystallform das prismatische. Da jedoch die Krystalle nicht sehr wohlausgebildet sind, so würde von vornherein die Wahl der Hauptachse unter den drei existirenden unmöglich und somit die Messung der Winkel nicht ausführbar sein.

Beim Erhitzen detonirt das α Tetranitronaphtalin heftig und lässt nur unbedeutenden kohligen Rückstand; steigert man die Hitze langsam, kann man es fast ganz zum Sublimiren bringen. Kalilauge und Ammoniak geben den alkoholischen Lösungen dieses Körpers eine blutrothe Färbung.

Wird β Dinitronaphtalin in zugeschmolzenen Glasröhren der Wirkung rauchender Salpetersäure ausgesetzt, so erhält man ebenfalls verschiedene nitrirte Produkte. Dies ist in erster Linie das β Trinitronaphtalin von Laurent, welches später von Lautemann und mir beschrieben wurde und Tetranitronaphtalin, welches wir ebenfalls früher studirt hatten.

β Trinitronaphtalin schmilzt im reinen Zustande bei 218° C., krystallisirt aus Alkohol und Chloroform, weil sehr wenig löslich, in kleinen Krystallen. Eisessig löst es ebenfalls auf, lässt es aber nach dem Erkalten nur in kleinen büschelförmigen Aggregaten fallen.

Ich will mich heute auf das Gesagte beschränken und um für die reinen Körper die Schmelzpunkte nochmals zu rekapituliren, gebe ich folgende Zusammenstellung:

Mononitronaphtalin schmilzt bei 61° C.			
α	Dinitronaphtalin	" "	216° "
β		" "	170° "
α	Trinitronaphtalin	" "	122° "
β		" "	218° "
α	Tetranitronaphtalin	" "	259° "
β		" "	200° "

Lissabon. April 1872.

Laboratorium der polytechn. Schule.

87. C. Graebe: Ueber Synthesen des Carbazols. .

(Eingegangen am 25. April.)

Die interessante Mittheilung von Braun und Greiff*), dass sie das von Glaser und mir vor einiger Zeit beschriebene Carbazol bei der Destillation des käuflichen Anilins mit Kalk erhalten haben, und vor Allem die von denselben ausgesprochene Vermuthung, dass ein Ueberhitzen der Kesselwände hierbei von Einfluss ist, veranlassen mich, schon vor einiger Zeit begonnene Versuche über die synthetische Bildung jener Substanz zu veröffentlichen, obwohl sie noch nicht vollkommen abgeschlossen sind. Dieselben werden jedoch, wie ich glaube, genügen, um die Beobachtung von Braun und Greiff zu erklären, und es möglich machen, schon jetzt eine Ansicht über die Constitution des Carbazols mit einiger Wahrscheinlichkeit aus den Thatsachen herzuleiten.

Die Untersuchungen von Berthelot über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten durch glühende Röhren veranlassen mich, das Anilin derselben Behandlung zu unterwerfen, und zwar unternahm ich den Versuch wesentlich in der Hoffnung, unter den auftretenden Produkten Aeridin oder Carbazol aufzufinden. Anilin wurde langsam durch eine stark rothglühende Porzellanröhre geleitet. Es gaben sich reichliche Mengen von Wasserstoff und Ammoniak und ausserdem auch Cyanammonium zu erkennen. Das flüssige Destillat lieferte beim Behandeln mit Salzsäure einen Rückstand, aus dem durch Ausziehen mit Alkohol, Krystallisiren und Sublimiren theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle erhalten wurden, die sich wie noch nicht vollkommen reines Carbazol verhielten. In die Pikrin-

*) Diese Berichte 1872 S. 276.