

240. A. de Aguiar: Ueber Nitronaphtaline.

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In Fortsetzung meiner Arbeiten in diesem Gebiet will ich in Folgendem einige neue und interessante Thatsachen aufzählen, die sich aus meinem Studium ergaben. Ich werde mich dabei zuerst mit dem Dinitronaphtalin α beschäftigen, welches sich als gelbliche, brillante, in Eisessig lösliche Nadeln darstellt, und dessen Schmelzpunkt bei 216° C. liegt, obwohl von mir und Lautemann zuerst 210, von Wichelhaus und Darmstädter 214 angegeben wurde. Ich glaube, ersterer dürfte wohl als der richtigste angesehen werden, da ich ihn durch etwa hundert Bestimmungen bestätigt fand, die mit reinem, von harzartigen Verunreinigungen gänzlich freiem Dinitronaphtalin ausgeführt wurden.

Um den Gang der Nitrirung dieses Körpers zu beobachten, stellte ich folgenden Versuch an: In einem Glasballon erhitzte ich 15 Gr. desselben mit 200—250 Gr. rother rauchender Salpetersäure von 45° B., währenddem der Ballon nur mit einem kleinen Trichter bedeckt wurde, mittelst eines Bunsen'schen Brenners zum gelinden Kochen.

Zur vollständigen Ueberführung würden acht Stunden genügen; ich unterbrach jedoch nach der dritten und liess erkalten. Es krystallisirten lange gelbe Nadeln von Dinitronaphtalin, während am Boden des Gefässes etwas längere und breite Krystalle anschossen. Ich setzte das Kochen nun fort und nach abermaligen drei Stunden zeigten sich, wie es scheint, zwei von einander verschiedene Krystallisationen, die eine, die Mehrzahl der Krystalle, in breiten gezähnten Blättchen, die andere in kleineren durchscheinenden Individuen. Beim Abkühlen der Säure krystallisirt eine Substanz in Nadeln, den ersteren vorerwähnten ähnlich, Prismen mit 4 Seiten, zwei breiteren und zwei relativ schmälere Flächen, ausserdem kleinere Krystalle mit gebogenen Kanten und kreuzförmig gruppiert. Nach fernerm zweistündigen Kochen und vierundzwanzig Stunden Abkühlen erscheinen nun gut formirte, breite, durchsichtige Blätter, ausserdem Krystalle von federförmiger Gruppierung und weisser Farbe, sowie einige weissliche kleine Kryställchen am Boden des Gefässes. Während dieser Operation hat sich die Salpetersäure etwa auf ein Fünftel vermindert. Die Krystalle werden von der Säure durch Decantation getrennt, auf porösem Porzellan getrocknet und zeigen sich dann von gelber Farbe, wobei ein grosser Theil eben dieses federbartartige Aussehen hat. Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, der Niederschlag, der

sich in ziemlicher Menge bildet, abfiltrirt, und das Filtrat zur Trockene abgedampft, bis keine Säure mehr wahrnehmbar ist. Der Rückstand wird behandelt, wie wir später sehen werden.

Von den angewandten 15 Gr. Dinitronaphtalin α erhielt ich 11 Gr. Krystalle; 1 Gr. Niederschlag nach dem Trocknen und etwa 6 Gr. Rückstand in Wasser löslich. — Hätte sich die Totalität des Di- in Trinitronaphtalin verwandelt, so müsste man ziemlich genau 18 Gr. erhalten. Doch ist dies nie der Fall, da das Produkt der Operation nie rein ist und ausserdem einige Verluste während derselben die Quantität noch vermindern.

Den erwähnten Niederschlag behandelt man zugleich mit den Krystallen in folgender Weise, welche erlaubt, mit Leichtigkeit und einer gewissen Genauigkeit alle gebildeten Produkte zu trennen. Man krystallisirt mittelst etwa 20 Gr. heissem Eisessig um, wobei höchstens bis 2 Gr. Substanz in Lösung bleiben; das erhaltene Produkt wird mit etwa 100—120 Gr. Alkohol erhitzt; dabei löst sich ungefähr die Hälfte auf, und aus der Lösung krystallisirt nach dem Erkalten das schon früher beschriebene Trinitronaphtalin α (Schmelzp. 122^o). Der Rückstand wird mit etwas Chloroform gewaschen, um ihn noch von Spuren dieses letzteren Körpers zu befreien, da die andern ihn bildenden Verbindungen darin unlöslich sind. Jetzt wird derselbe zweimal mit kleinen Portionen sehr starkem Alkohol ausgekocht und das Ungelöste durch Eisessig umkrystallisirt, wobei nach dem Erkalten das oktaedrische Tetranitronaphtalin α schön krystallisirt niederfällt. — Als Hauptprodukt dieser Operation tritt Tri-, in kleinsten Quantitäten Tetranitronaphtalin auf. Zwischen beiden steht der in Alkohol lösliche Antheil.

Im Eisessig, welcher zur ersten Krystallisation des Rohproduktes angewendet wurde, bleibt noch ein bei 98—115^o C. schmelzbarer Körper gelöst, ausser einer kleinen Quantität der in Alkohol löslichen Substanz. Es scheint jedoch, dass ersterer ebenfalls Trinitronaphtalin α ist, dessen Schmelzpunkt aber durch das Vorhandensein der sich bei der Nitrirung immer bildenden harzartigen Substanz so herab gestimmt wurde.

Das Produkt der Verdampfung der salpetersauren Flüssigkeit löst sich in Alkohol, und wird dem im Vorhergehenden rückständigen geistigen Flüssigkeiten beigemischt, da dieselben den nämlichen Körper enthalten.

Auf diese Weise erhält man Trinitronaphtalin sehr leicht, da dieselbe die Gefahren der Operation in zugeschmolzenen Röhren vermindert, man mit grösseren Quantitäten arbeiten kann und keine Verluste durch Explosionen, die beim Erhitzen über 100^o immer stattfinden, auch wenn man täglich die gebildeten Gase ausströmen lässt, erleidet. Ausserdem bemerkte ich immer eine verminderte Bil-

dung harzartiger Materien, die bei der Reinigung ziemlich lästig werden.

Ich zeigte nun bis jetzt, wie es mir gelang, alle bei dieser Reaction auftretenden Produkte zu scheiden. Meine Aufmerksamkeit nahm alsdann der in Alkohol leicht lösliche Körper in Anspruch; derselbe krystallisirt daraus nicht und hatte diese Behandlung auf vorher angegebene Weise nur den Zweck, die Trennung in der angezeigten Ordnung zu bewerkstelligen. — Die alkoholische Lösung wird im Wasserbad zur Trockene gebracht und wieder in gerade der erforderlichen Menge kochendem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten erhält man ausgezeichnet schöne weisse Krystalle, bei 212° C. schmelzbar, an der Luft etwas Feuchtigkeit anziehen, wenig löslich in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser sind, mit dem sie eine etwas gelblich gefärbte Lösung geben. Erhitzt sublimirt dieser Körper theilweise, in federbartartigen dem Salmiak ähnlichen Krystallen, und detonirt bei rascherer Erhitzung. — Alkohol löst davon fast unendliche Mengen, heisses Chloroform nur Spuren, und Eisessig bei 26° C. 7,5 pCt. auf.

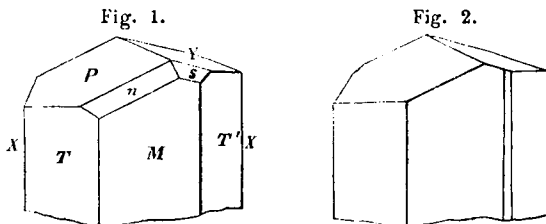
Die analytischen Resultate sind folgende:

1. Versuch.	Subst.	0,3459	gaben	CO ₂	0,5771	u.	H ₂ O	0,0862
2. -	-	0,6947	-	-	1,1605	-	-	0,1570
3. -	-	0,4137	-	N vol.	25,0 C.C.	bei	760 u.	24,5 ^o C.

	1. Versuch.	2. Versuch.	3. Versuch.	Theorie.
C	45,52	45,55	—	45,49
H	2,76	2,51	—	2,37
N	—	—	6,75	6,64

Diese Zahlen stimmen mit der Formel der Nitroptalsäure $C_6 H_3 (NO_2) (COOH)_2$ überein.

Hr. Dr. Costa, welcher uns schon so oft hilfreiche Hand beim Studium vieler Körper durch seine Krystallformbestimmungen leistete, hatte auch hier wieder die Güte, einige gut ausgebildete Individuen dieser Substanz zu studiren. Er fand, dass sie einem der clinorhombischen Systeme angehören, und für das monoclinische stellte er für die Flächen folgende Formeln auf (Fig. 1 u. 2).



Nitroptalsäure.

$$\begin{array}{l}
 s = + \frac{mP}{2} \text{ oder } + \frac{P}{2} \text{ Hemipyramide (Grund- oder abgeleitete).} \\
 n = + \frac{mPn}{2} \text{ Hemiclinopyramide} \\
 P = + \frac{mP\infty}{2} \text{ Hemiclinodoma} \\
 y = - \frac{mP\infty}{2} \text{ dito} \\
 T = \infty Pn \text{ Hemiclinoprisma} \\
 T' = \infty Pn \text{ dito} \\
 M = \infty P\infty \text{ Orthopinakoid.}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} n \\ P \\ y \\ T \\ T' \\ M \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Diese beiden Formen gehören} \\ \text{entweder demselben Clino-} \\ \text{doma oder zwei verschiede-} \\ \text{nen an.} \\ \\ \text{Clinoprisma.} \end{array}$$

Er setzte dabei voraus, dass die 4 Flächen n und s an beiden Enden des Krystals sich symmetrisch wiederholen; da er aber bei demselben Krystal nur eine dieser Flächen und bei andern gar keine wahrnahm, überzeugte er sich, dass die Unregelmässigkeit grösser sei, als er anfangs voraussetzte. Er bemerkte dann bei einigen die Kante x modificirt, eine Kante, die obiger Hypothese zufolge dem Clinopinakoid angehören würde, ferner eine schmale Fläche längs der Combinationskante zwischen M und T' , ohne dass dieselbe regelmässig bei M und T wiederkehren würde. Es führten ihn diese Bemerkungen zum Schluss, dass die Flächen s und n tetartoëdrische Formen zeigen, dass daher diese Krystalform dem tetartoëdrischen System nach Mohs oder einem der letzten di- oder triclinischen Systeme und wahrscheinlich dem letzteren angehören.

Die beobachteten Krystalformen zeigen also folgende einfache Formen:

$$\begin{array}{l}
 s = P'n \text{ oder } P' \text{ Tetartopyramide} \\
 n = 'Pn \text{ oder } 'P \text{ dito} \\
 T = \infty 'P \\
 T' = \infty P'
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} s \\ n \\ T \\ T' \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 'P'n \text{ oder } 'P \text{ Hemipyramide.} \\ \\ \text{Hemiprismen } \infty 'P'. \end{array}$$

Die Seite zwischen T' und M , $O = \infty P'\bar{m}$.

$$\begin{array}{l}
 M = \infty P\check{\infty} \text{ Brachipinakoid.} \\
 x = \infty P\bar{\infty} \text{ Macropinakoid.} \\
 P = oP \text{ Pinacoid oder Basis.} \\
 y = + P\bar{\infty} \text{ Hemimacrodoma.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccc}
 \infty 'P' & . & \infty P'\bar{m} & . & \underbrace{P'n \text{ oder } P' \quad 'Pn \text{ oder } 'P}_{s'P'n \text{ oder } 'P'} & . & \infty P\check{\infty} & . & \infty P\bar{\infty} & . & + P\bar{\infty} & . & oP \\
 TT' & & O & & & & M & & x & & y & & P \\
 & & \text{Seite zw.} & & & & & & & & & & \\
 & & T' \text{ u. } M & & & & & & & & & & \\
 & & & & n & & & & & & & &
 \end{array}$$

Marignac*) studirte eine Nitroptalsäure, deren chemische Eigenschaften mit denen der von uns erhaltenen, wie wir weiter unten sehen werden, vollständig übereinstimmen. Er stellte dieselbe aus den sauren Mutterlaugen, die von der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin zurückbleiben, dar und erhielt rhombische Tafeln, welche er von einem monoclinischen Prisma, mit Abstumpfung der spitzeren Ecken, die ihm die sechseckige Form geben, abgeleitet glaubt ($oP: \infty P = 104^{\circ}$, $\infty P: \infty P = 125^{\circ}$ ungefähr, $oP: \infty P \infty = 124^{\circ}$); dabei sollen die meisten Krystalle hemitropisch sein. — Ich bin überzeugt, dass der erwähnte Chemiker durch ein eingehenderes Studium dieser Krystalle zu demselben Resultat gelangt wäre als wir, und wird auch meinerseits die Reduction dieses Körpers zu Phtalsäure mit vollständiger Sicherheit schliessen lassen, ob wir es mit demselben, auf verschiedenem Wege erhaltenen Produkte zu thun hatten.

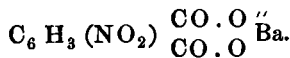
Nitroptalsaure Baryt. Man löst oben besprochene Säure in kochendem Wasser und trägt in Wasser suspendirten kohlen sauren Baryt ein, doch so, dass derselbe nicht im Ueberschuss vorhanden bleibt. Die Reaction vollendet sich unter starkem Aufbrausen und in kurzer Zeit verwandelt sich die klare Flüssigkeit fast in eine Masse eines krystallinischen Niederschlages. Unter dem Mikroskop erscheint der nitroptalsaure Baryt, bestehend aus kleinen durchsichtigen Blättchen, sehr brilliant, fast weiss mit einem sehr leichten Stich in's Gelbe. Derselbe enthält kein Krystallwasser; kaltes und heisses Wasser lösen Spuren davon auf, sehr leicht lösen ihn Mineralsäuren und Essigsäure.

Bei 100° getrocknet gaben meine Analysen folgende Resultate:

- a) Subst. 0,2058 gaben $Ba SO_4$ 0,1386
 b) - 0,1590 - $Ba SO_4$ 0,1072.

	Versuch.		Theorie.
	a	b	
Ba	39,59	39,64	39,59

Diese Resultate führen also zu der Formel:



Nitroptalsaures Silber. Auf dieselbe Weise dargestellt als das vorhergehende Salz, erhält man es als einen schweren weissen Niederschlag, der, getrocknet, beim Erhitzen explodirt und sich in Säuren leicht löst.

Subst. 0,3464 gaben $AgCl$ 0,2348.

	Versuch.	Theorie.
Silber	51,01	50,82.

*) Gerhardt Bd. 3, pag. 485.

Seine Formel ist also $C_6 H_3 (NO_2) \begin{array}{c} CO \cdot O \\ CO \cdot O \end{array} Ag_2$

Aus der Bildung dieser Säure aus Dinitronaphtalin glaube ich schon jetzt schliessen zu dürfen, dass die eine der Nitrogruppen im Benzolring des Naphtalins, das andere ausserhalb demselben im Neben-Nucleus enthalten ist. Ich will jedoch diese meine Meinung noch nicht mit voller Gewissheit aussprechen und werde später auf diesen Punkt nochmals zurückkommen.

Bei der oben angeführten Art der Operation habe ich niemals einen bei 147—154° C. schmelzenden, noch andere Körper als die angeführten entdecken können. Zu diesem Ende machte ich verschiedene Versuche, indem ich das Produkt mittelst mehrerer Flüssigkeiten verschiedene Male krystallisirte. Nachdem das Rohprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitronaphtalin α von Tetranitronaphtalin und Mononitroptalsäure befreit und die ziemlich bedeutenden Mengen desselben (etwa 30 Gr.) durch Eisessig umkrystallisirt waren, löste ich dasselbe successive in vier Portionen Alkohol von 36°. Die ersten zwei Flüssigkeiten liessen nach dem Erkalten, dem Dinitro α sehr ähnliche, weissliche Nadeln fallen, zum Verwechseln für denjenigen, dem dieses Verhalten des Trinitronaphtalins noch nicht bekannt ist, was ich ebenfalls studirte. In den zwei letzten Mengen Flüssigkeit aber zeigten sich ansser diesen Nadeln kleine dickere, mit gebogenen Flächen versehene Krystalle. Ich krystallisirte beide Körper separat aus Eisessig um, und erhielt breite durchscheinende dünne Prismen und andererseits gruppirte durchsichtige brillante Krystalle. Letztere aus Chloroform krystallisirt wandelten sich fast vollständig in Krystalle mit gebogenen Flächen um; ausserdem waren nur einige sehr wenige wahre vierseitige Pyramiden wahrnehmbar, die jedoch den Schmelzpunkt 122° C. hatten (Schmelzp. des reinen Trinitronaphtalins α). Dieselben wurden uochmals aus Alkohol umkrystallisirt und erhielt ich dünne durchsichtige Blätter, die nach dem Trocknen das Aussehen von Dinitronaphtalin β hatten.

Vererwähnte breite durchscheinende dünne Prismen, nochmals aus minder concentrirter Lösung in Eisessig umkrystallisirt, gaben ebenfalls Krystalle mit gebogenen Flächen, gleich den obigen, vom Schmelzpunkt 118° C. Man sieht also, wie der Habitus der Krystalle von den Lösungsmitteln abhängt, gleichwohl die Schmelzpunkte dieser (reinen) Körper zwischen 110—122° variiren. Immer, wenn ich schliesslich aus Eisessig und Chloroform umkrystallisirte, hatten sie dieselbe Form und Schmelzpunkt. Ebenso ändert die Concentration der Flüssigkeiten das Aussehen. So erhielt ich aus einer sehr concentrirten Lösung reinen Trinitronaphtalins α in Chloroform sehr dicke

Krystalle mit gebogenen Flächen, deren Schmelzpunkt und chemische Analyse jedoch mit dem reinen Produkte übereinstimmen.

In seinem Bericht an die chemische Gesellschaft zu St. Petersburg beschreibt Hr. Beilstein ein Trinitronaphtalin mit dem Schmelzpunkt 147° C., über welches er mir einige Details in einem Privatbrief mittheilte. Obwohl dasselbe mir schon öfters durch die Hände lief, erwähnte ich es doch bis jetzt noch nicht, da es sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Dinitro α unter den von mir beschriebenen Umständen nicht bildet. Ich theilte aber diesem Chemiker privatim andere Processe seiner Bildung mit und fand den Schmelzpunkt dieses Trinitronaphtalins in reinem Zustande zu 154° C. Dasselbe wurde auf die von Hrn. Beilstein beschriebene Weise durch die Reaction von 5 Th. rauchender Salpetersäure von 45° mit 5 Th. Schwefelsäure von 66° auf 1 Th. Dinitronaphtalin α und Erwärmung während 8 Minuten, bis sich eine ölige Schicht über der Flüssigkeit bildet, erhalten. Die Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, ausgewaschen und der Niederschlag getrocknet. Bei Anwendung von 7 Gr. Dinitronaphtalin erhielt ich die gleiche Menge Rohprodukt; dasselbe wurde in 15 Gr. Eisessig gelöst, wobei nur eine Spur eines weissen Pulvers rückständig blieb. Die erhaltenen Krystalle wogen 5 Gr. und ihr Schmelzpunkt war bei 143° C. Die Mutterlauge gab, mittelst Wasser niedergeschlagen, nur noch eine sehr kleine Menge desselben Körpers, der jedoch in etwas niedrigerer Temperatur schmolz. Die erhaltenen Krystalle behandelte ich mit 150 Gr. kochendem Chloroform in zwei verschiedenen Gefässen; das erste gab Krystallgruppierungen, deren Schmelzpunkt bei 148° C. lag, während die des zweiten bei 154° schmolzen. Beide Mutterlaugen concentrirt gaben noch Krystalle, schmelzbar bei 147° . Diese Differenzen verschwinden beim Umkrystallisiren, da sie nur von einer kleinen Quantität verharzter Materien herrühren. Das bei 154° schmelzende Produkt nahm ich für rein und analysirte es nach dem Trocknen bei 100° C.

a) Subst. 0,3997 gab CO_2 0,6711 und H_2O 0,0805

b) - 0,3111 - N:V = 45,5 C.C., $P = 759$, $T = 22,5$.

	Versuch.	Theorie.
C	45,79	45,62
H	2,23	1,90
N	16,49	15,97.

Diese Berechnung stimmt also mit $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ überein.

In Folgendem theile ich nochmals die Analyse des von mir beschriebenen Trinitronaphtalins mit, da ich bei meiner letzten Publikation die Stickstoffbestimmung nicht mit anführte.

a) Subst. 0,3179 gab CO_2 0,5328 und H_2O 0,0647

b) - 0,3797 - N:V = 56 C.C., $P = 756$, $T = 23,75$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	45,70	45,62
H	2,26	1,90
N	16,45	15,97.

Wie man also sieht, geben verschiedene Weisen der Nitri-
 rung des Dinitronaphtalin α verschiedene Produkte: ein Trinitronaphtalin
 schmelzbar bei 122°, das andere bei 147° (Beilstein) oder 154°
 (Aguar). Die Bildung dieses letzteren Körpers kann fast augenblicklich
 geschehen, ohne dabei künstliche Erwärmung anwenden zu müssen, wenn
 man folgendermassen verfährt. Man giesst 150 Gr. rauch. Salpetersäure
 von 45° über 9 Gr. Dinitronaphtalin α , und setzt unter Umrühren
 150 Gr. engl. Schwefelsäure von 66° B. zu. Die Lösung wird nach
 und nach klar, und nach dem Erkalten giesst man dieselbe in kaltes
 Wasser. Man erhält so fast die theoretische Menge Trinitronaphtalin,
 welches, wenn durch Chloroform umkrystallirt, zuerst den Schmelz-
 punkt 148° und dann 154° besitzt, und in seiner Totalität Trinitro-
 naphtalin nach Beilstein darstellt. —

Ich will mich nicht mehr weiter über diesen Gegenstand aus-
 breiten, da ich nicht in fremdes Gebiet eindringen will. — Wie ich
 Hrn. Beilstein privatim mittheilte, erhielt ich durch einfache Ein-
 wirkung von Salpetersäure auf Dinitronaphtalin α und Kochen wäh-
 rend einiger Tage Krystalle, welche durch Alkohol gereinigt bei
 150°, und umkrystallirt bei 154° schmolzen. Es sind dies schiefe
 Prismen mit rhombischer Basis, sehr hart, ungleich gelber als das
 Trinitronaphtalin α und nichts anderes als der von Hrn. Beilstein
 beschriebene Körper. Ich bin daher überzeugt, dass die Dauer der
 Einwirkung und vielleicht auch die Temperatur einen grossen Einfluss
 auf die Bildung von Isomerien ausüben, wenn man sonst unter den-
 selben Umständen arbeitet.

Behandelt man auf dieselbe Weise, wie ich im Eingang dieses
 Artikels erwähnte, Dinitronaphtalin β (Schmelzp. 170° C.), so erhält
 man Trinitronaphtalin β (Schmelzp. 218°) und Tetratronaphtalin
 (Schmelzp. 200° C.). Man trägt in einen Ballon 15 Gr. Dinitro-
 naphtalin β (chem. rein) und 250 Gr. rauch. Salpetersäure von 45° B.
 ein, und kocht während 8 Stunden bei sehr mässigem Feuer. Die
 Flüssigkeit reducirt sich auf ein Fünftel, und nun lässt man 24
 Stunden krystallisiren. Die farrenkrautähnlichen beinahe weissen
 Krystalle wogen abgepresst etwa 8 Gr. Die rückbleibende Salpeter-
 säure wurde abgedampft, und wog die gewonnene feste Substanz
 etwa 10 Gr. — Die Krystalle schmelzen bei 213° C. Sie wurden
 mit etwa 130 Gr. Chloroform behandelt, woraus, da darin sehr wenig
 löslich, sich nur sehr kleine Mengen eines bei 216° schmelzenden

Körpers abschieden, welcher sich durch sein Verhalten in der alkoholischen Lösung als Trinitronaphtalin β , verunreinigt durch etwas Tetratronaphtalin β , herausstellte. Der Rückstand löste sich sehr gut in heissem Eisessig und gab dann den in Salpetersäure gebildeten sehr ähnliche Krystalle, schmelzbar bei 218° C. Durch Alkohol wurden dieselben nochmals umkrystallisirt, und zeigten sich dann als die diesem Körper charakteristischen kleinen Prismen des monoklinischen Systems. Die essigsaurer Mutterlauge wurde bis zur Hälfte eingedampft und liess noch mehr Krystalle von Trinitronaphtalin β fallen, die jedoch bei 214° C. schmolzen. — Das ganze Krystallisations-Produkt der Salpetersäure besteht demnach fast ausschliesslich aus Trinitronaphtalin.

Der aus der Salpetersäure gewonnene Rückstand gab an Alkohol von 36° einen sehr löslichen Körper ab, der sehr gefärbte Lösungen bildete. Es wurde schliesslich in heissem Weingeist aufgelöst und nun erhielt ich sehr biegsame fast weisse Nadeln von Tetratronaphtalin, die bei 200° C. schmolzen; dennoch bildeten sich relativ nur kleine Mengen dieses Körpers und durch Eindampfen der geistigen Mutterlauge noch eine weitere Menge desselben, aber gefärbtere Krystalle. — Die vorerwähnte gelbgefärbte alkoholische Lösung wurde im Wasserbad eingedampft, in kaltem Wasser gelöst, welches eine harzartige Materie und noch einiges Tetratronaphtalin niederschlägt. Die abfiltrirte klare Lösung wurde zur weiteren Reinigung wieder abgedampft und Lösen, Filtriren und Abdampfen so oft wiederholt, bis sich der Rückstand klar in Wasser löste und alle Salpetersäure verjagt war. Es besteht derselbe aus einer eigenthümlichen Nitroptalsäure, deren Eigenschaften ich eben studire, und über welche ich später berichten werde.

Zum Schluss will ich noch eines Processes gedenken, welcher mit der grössten Leichtigkeit Trinitronaphtalin β bilden lässt. Man vermischt 10 Gr. Dinitronaphtalin β mit 50 Gr. rauch. Salpetersäure von 45° B. und fügt 50 Gr. conc. engl. Schwefelsäure von 66° B. zu. Es entsteht eine klare Lösung, und beim Umrühren, ohne die geringste Erwärmung vollendet sich die Reaction, indem die Flüssigkeit fast zu einer festen Masse erstarrt. Nach dem Erkalten vermischt man mit Wasser, und süsst aus. Man erhält 11 Gr. trockener Substanz, welche bei 207° schmilzt. Bei der ersten Krystallisation aus Eisessig erhält man gleich 8 Gr. reinen Trinitronaphtalins β (Schmelzpt. 218°), während die Mutterlauge desselben noch weitere Mengen desselben Körpers schmelzbar bei 212° liefert. Der davon bleibende Rest der essigsaurer Flüssigkeit liefert noch eine Spur eines Produktes, welches bei 145° schmilzt. Dasselbe ist aber kein definirter Körper, und jedenfalls in seinem Haupttheil durch harzige Materien verunreinigtes Dinitronaphtalin, welches der Reaction entging.

Ich glaube dies ist wohl die beste Art, Trinitronaphtalin β zu erzeugen und hat man nicht nöthig, Umkrystallisierungen u. s. w. wie bei der gewöhnlichen Bildung aus Naphtalin und Salpetersäure vorzunehmen.

Unter diesen Umständen bildet sich also, wie man sieht, aus dem Dinitronaphtalin β nur ein Trinitronaphtalin.

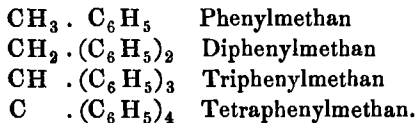
Ich schliesse damit für heute ab, indem ich diesen Stoff noch nicht für vollständig erschöpft betrachte. und bin überzeugt, dass, wenn einmal von der praktischen Seite völlig bekannt, diese Notizen wohl einige Anhaltspunkte zum theoretischen Studium der Isomerien geben können.

Chemisches Laboratorium der pol. Schule, den 26. October 1872.

241. Aug. Kekulé und A. Franchimont: Ueber das Triphenylmethan.

(Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 10. Novbr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe werden dermalen allgemein und fast ausschliesslich als Derivate des Benzols angesehen; also als Benzol in welchem Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradikale ersetzt sind. Die grossen Vortheile dieser Anschauung sind allgemein bekannt und brauchen daher nicht mehr erörtert zu werden. Es dürfte jetzt eher an der Zeit sein vor allzugrosser Einseitigkeit zu warnen und daran zu erinnern, dass alle aromatischen Substanzen auch noch in anderer Weise aufgefasst werden können, so nämlich, dass man sie auf Substanzen aus der Klasse der Fettkörper bezieht, indem man in diesen eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen sich durch Reste des Benzols ersetzt denkt. Für die Alkohole, die Aldehyde und die Säuren der aromatischen Gruppe ist diese Auffassung schon seit lange geläufig; auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist sie bisher nur in vereinzelten Fällen und niemals mit systematischer Durchführung angewandt worden. Eine systematische Anwendung dieses Princips führt, wenn man zunächst von dem einfachsten Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Fettkörper, dem Methan ausgeht, zu folgender Reihe:



Der erste Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist nichts Anderes als das Toluol, welches jetzt gewöhnlich als Methylbenzol aufgefasst wird.