

Das Aluminium-Platinchlorid löst sich sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol; in wasserfreiem Aether dagegen ist es unlöslich. Es schmilzt schon bei 52° C. und erstarrt bei derselben Temperatur. Auf 120° erhitzt, verliert das Salz 29.12 pCt. Krystallwasser, welches 24 Molekülen entspricht; die übrigen 6 Moleküle sind Constitutionswasser und lassen sich erst bei einer Temperatur von über 200° austreiben, bei gleichzeitiger Zersetzung der ganzen Verbindung. Eine Lösung des Aluminium-Platinchlorids, mit Zink zusammengebracht, entwickelt Wasserstoffgas, es scheidet sich Platin vollständig und nach kurzer Dauer auch Aluminiumhydroxyd ab.

Es schien mir wichtig, die Zusammensetzung des Aluminium-Platinchlorids festzustellen, um sie mit der des Beryllium-Platinchlorids vergleichen zu können. Wie zu erwarten war, sind die beiden Doppelchloride ganz verschieden zusammengesetzt, was auch bei den entsprechenden Doppelsulfaten der Fall ist. Meine Untersuchung kann sich den Thatsachen anreihen, welche zeigen, dass die chemische Natur des Berylliums von der des Aluminiums wesentlich verschieden sei, und dass ein gleiches Verhalten gegen Reagentien in mehreren Fällen nicht berechtigen konnte, das Beryllium in die Gruppe des Aluminiums zu stellen und ihm denselben chemischen Charakter zuzuschreiben.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, den 6. März 1874.

### 97. A. de Aguiar: Ueber einige Abkömmlinge des $\alpha$ - und $\beta$ -Diamidonaphtalins.

(Eingegangen am 5. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe schon vor einiger Zeit die interessantesten Verbindungen dieser beiden Basen beschrieben und werde mich deshalb im Vorliegenden darauf beschränken, mich mit den Eigenschaften der freien Basen und einiger ihrer Abkömmlinge zu beschäftigen. Im Allgemeinen erhält man die Basen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diamidonaphtalin, indem man irgend eine ihrer Verbindungen mittelst Kali oder Natron oder mitunter selbst durch Ammoniak zersetzt, wie ich dies im Folgenden auseinandersetzen werde.

#### $\alpha$ -Diamidonaphtalin.

Diese Base wurde zuerst von Zinin (Journ. f. pr. Chem. XXXIII, pg. 29 und VII, pg. 173) dargestellt, indem er, von Dinitronaphtalin ausgehend, dieses mit Schwefelammonium behandelte. — Ich stellte es dar, indem ich Jodphosphor auf Dinitronaphtalin einwirken liess; das dadurch erhaltene organische Jodür wurde zweimal umkrystallisirt,

dann mit heissem Wasser bis zur Herstellung einer Lösung von mittlerer Concentration behandelt, und letztere endlich durch Zusatz von etwas concentrirter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction zersetzt. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag, den man abfiltrirt, mit kaltem Wasser wäscht und dann aus Alkohol oder Aether krystallisirt, oder selbst, wenn man ihn zuvor getrocknet hat, aus Chloroform. Bei dieser Darstellungsweise lässt sich an Stelle der Natronlauge kein Ammoniak anwenden, da dasselbe erst nach einiger Zeit und selbst dann unvollständig fällt, während Natronlauge sofort die ganze Menge der Substanz ohne die geringste Oxydation fällt. Das  $\alpha$ -Diamidonaphtalin ist in kaltem Wasser etwas löslich; es löst sich sehr gut in heissem und scheidet sich beim Erkalten zum grössten Theil in Form von röthlich gefärbten Krystallnadeln wieder aus. — In heissem Alkohol von  $36^{\circ}$  ist es viel leichter löslich und nimmt in concentrirten Lösungen das Ansehen des vom Licht etwas angegriffenen Anilins an. Wenn es aus alkoholischen Lösungen auskrystallisirt, bildet es farblose Nadeln. In Aether löst es sich selbst in der Kälte leicht, und man erhält es aus der Lösung beim vollständigen Verdampfen des Aethers in schönen Prismen. In kaltem, besonders aber in heissem Chloroform löst sich die Base mit grösster Leichtigkeit und krystallisirt beim Erkalten sehr rasch in schönen Nadeln, die um so grösser sind, je verdünnter die Lösung war. Die so erhaltenen Krystalle sind fast immer ungefärbt; zuweilen jedoch erschienen sie in Folge theilweiser Veränderung leicht bräunlich-violett gefärbt, immer aber ausserordentlich glänzend.

Das  $\alpha$ -Diamidonaphtalin ist fast ohne Zersetzung vollständig flüchtig, und kann man es in Folge dessen durch Sublimation vollständig rein in weissen Krystallen erhalten, die ein federfahnenförmiges Aeussere besitzen. Es hat nicht, wie das Naphtylamin, einen unangenehmen Geruch, sondern ist in der Kälte vollständig geruchlos. Durch Sublimation oder Krystallisation erhalten, schmilzt es, wenn es rein ist, immer bei  $189.5^{\circ}$ . Die geschmolzene Masse ist rothbräunlich und wird beim Erkalten krystallinisch. — Die eben erwähnten Eigenschaften des  $\alpha$ -Diamidonaphtalins sind nicht vollständig übereinstimmend mit denjenigen der Base, wie sie Zinin durch Anwendung seiner allgemeinen Reductionsmethode erhalten hat; so schmilzt beispielsweise die Base nach Zinin bei  $160^{\circ}$ , während die von mir erhaltene einen  $29.5^{\circ}$  höher liegenden Schmelzpunkt besitzt. — Wenn man nun aber in Erwägung zieht, dass zu der Zeit, als dieser ausgezeichnete Chemiker seine Arbeit über das Diamidonaphtalin veröffentlichte, die Base  $\beta$ -Diamidonaphtalin, die ich noch beschreiben werde, und die einen viel niedrigeren Schmelzpunkt besitzt, noch unbekannt war, so kann man die Differenzen seiner Angaben mit den meinigen sehr leicht durch die Anwesenheit des ebenerwähnten

$\beta$ -Diamidonaphtalins erklären, besonders, wenn man noch in Betracht zieht, dass die von ihm angewandte Reductionsmethode mit Schwefelammonium zur Darstellung weniger geeignet ist, als die von mir in Anwendung gebrachte.

Die trockene Base ist unveränderlich, selbst bei Einwirkung des Lichtes; in concentrirter Schwefelsäure suspendirt, löst sie sich leicht mit etwas rosenrother Farbe auf, die beim Erhitzen der Lösung etwas stärker hervortritt und durch Zusatz von Wasser in Fleischroth übergeht. Stärkeres Erhitzen der Schwefelsäurelösung ohne Wasserzusatz verursacht Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung eines Niederschlages von bräunlich-rother Farbe, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt. Die in Wasser suspendirten Krystalle der Base erzeugen mit Eisenchlorid eine sehr starke blauviolette Färbung (Diamidonaphtalin) und nach einiger Zeit einen ebenso gefärbten Niederschlag, der sich in Essigsäure, Alkohol und Aether löst.

Eine sehr verdünnte alkoholische Lösung der Base bildet mit Bariumhyperoxyd und Salzsäure eine blauviolette Lösung; wenn die Reaction nicht sehr rasch eintritt, so behält die filtrirte Lösung die blauviolette Farbe, wird aber beim Kochen roth, ganz so wie dies der Fall ist mit den violetten Lösungen, die beim Kochen Naphtazarin geben. Geht die Reaction energisch vor sich, und erhitzt man die Lösung, so wird sie braun, beinahe schwarz.

Die alkoholische Lösung giebt mit unterchlorigsaurem Kali eine rothe Flüssigkeit und einen ebenso gefärbten Niederschlag. Durch Zusatz von einem Tropfen Salzsäure geht die Farbe der Lösung in violett über, während sich ein blauer, sich rasch zersetzender Niederschlag bildet.

Durch salpetrinsaures Kali und Schwefelsäure oder Salzsäure wird ein blauvioletter, sehr leicht zersetzbarer Niederschlag in der alkoholischen Lösung der Base erzeugt.

Die Verbindungen der Base lassen sich leicht herstellen durch Zusatz der betreffenden Säuren zu ihren Lösungen; dieselben sind im Allgemeinen in Wasser wenig löslich, beinahe unlöslich bei Gegenwart freier Säure.

Die Chlorplatin-Doppelverbindung kann manchmal in Form eines krystallinischen gelben Niederschlages erhalten werden; meistens aber erhält man ein braungelbliches Pulver und darauf Oxydationsprodukte der Base.

Mit concentrirter wässriger Arsensäurelösung behandelt, giebt die Base, indem sie sich mit rosenrother Farbe löst, die Arsenverbindung, die sich dann in kleinen Tafeln ausscheidet. Diese Krystalle werden, wenig erhitzt, violett, dann rasch braun und schliesslich schwarz, selbst wenn man nicht auf 100° erhitzt.

Die bei 100° getrocknete Substanz, der Analyse unterworfen, gab folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0.2930 Gr.		In Procenten. Gefunden.		Berechnet.
Gefunden: Kohlensäure	0.8160 -	Kohlenstoff	75.95	75.95
Wasser	0.1700 -	Wasserstoff	6.44	6.32.

Aus diesen Resultaten leitet sich die Formel ab:  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$ .

### $\beta$ -Diamidonaphtalin.

Diese Base erhält man ganz auf dieselbe Weise, wie ich dies für das vorhergehende  $\alpha$ -Diamidonaphtalin beschrieben habe; nur ist dabei zu beachten, dass man ein umkrystallisirtes Jodür derselben in concentrirterer Lösung anwende. Fällt man alsdann die noch heisse Lösung mit Natronlauge in schwachem Ueberschuss, so bildet sich, da die Temperatur dabei über 60° steigt, am Boden des Gefässes eine halbflüssige, beinahe wachsweiße Masse, während ein Theil davon schmilzt und in diesem Zustande in röthlichen, öligen Tropfen an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt oder an den Wänden des Gefässes hängen bleibt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Quantität dieses Körpers zu einer fast farblosen Substanz.

Wendet man zum Fällen Ammoniak statt Natronlauge an, so muss die Lösung des Salzes noch concentrirter sein, und hat man dabei auch während der Fällung einen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu vermeiden. Weil bei Anwendung letzterer Fällungsmethode die Temperatur nicht so hoch steigt, so scheidet sich die Base sofort mit deutlich ausgesprochenem krystallinischem Character aus und ohne merkbare Spuren von Oxydation. Man trennt die abgeschiedene Base von der Flüssigkeit durch Decantation oder Filtration, je nachdem man das eine oder andere Reagens zur Fällung angewandt hatte; man wäscht alsdann mit wenig kaltem Wasser und trocknet auf porösen Thonscheiben zur Umkrystallisation. Ich ziehe zu letzterer Operation den Alkohol vor, der, in concentrirtem Zustande angewandt, ein sehr gutes Mittel abgibt, um ein reines Produkt zu erhalten. Damit die Umkrystallisation gut gelinge, muss starker Alkohol in der Kälte benutzt werden; es löst sich darin die Substanz reichlich auf und giebt eine fast farblose Lösung. — Versäumt man dies und erhitzt während der Lösung, so erhält man immer eine rothbraune Flüssigkeit. Aus alkoholischen Lösungen, selbst wenn sie heiss bereitet wurden, erhält man auch nach einigen Tagen beim Verdampfen des Alkohols die Substanz nicht gut krystallisirt; fügt man jedoch zu der kalt oder heiss bereiteten alkoholischen Lösung die doppelte Menge destillirtes Wasser, so beginnt beinahe sofort die Abscheidung der Base in Form weisser Nadeln, welche dieselbe

im krystallisirten Zustande von völliger Reinheit darstellen, besonders wenn die Lösung kalt bereitet wurde; zuweilen erstarrt selbst die ganze Flüssigkeit zu einem einzigen Krystallbrei. Nach geschehener Filtration kann das noch ziemlich concentrirte Filtrat durch Zufügen neuer Mengen Wasser von Neuem Abscheidung von Krystallen geben; es bleibt jedoch immer noch eine gewisse Menge der Base in Lösung, die nicht im Zustande völliger Reinheit gewonnen werden kann. Welches nun aber auch das zur Fällung der Base angewandte Reagens gewesen sein mag, es ist unvermeidlich, dass ein Theil derselben in Lösung bleibe, den man aber durch Schütteln derselben mit Aether leicht erhalten kann; jedoch ist unangenehmer Weise beim Verdampfen der ätherischen Lösung zur Trockne eine Oxydation unvermeidlich, so dass man dabei immer unreine Produkte erhält.

Das  $\beta$ -Diamidonaphtalin schmilzt bei  $66.5^{\circ}$  und ist in höherer Temperatur flüchtig. Man kann es sublimiren, jedoch verwandeln sich des niedrigen Schmelzpunktes wegen die Krystalle bald in ölige Tropfen, die sehr schwer wieder in festen Zustand übergehen; selbst einige Stunden nach vollzogenem Schmelzen bleibt die ölige Masse unverändert, wird aber beim Berühren mit einem Glasstab sofort fest.

Der Dampf der Base besitzt einen dem Naphtylamin ähnlichen Geruch, wenn auch etwas weniger unangenehm; kalt und geschmolzen ist sie dagegen geruchlos.

Im Wasser löst sich die Base in grösserer Menge, als das  $\alpha$ -Diamidonaphtalin. Eine heiss gesättigte wässrige Lösung derselben liefert beim Erkalten eine mehr oder weniger vollständige Krystallisation.

In Alkohol löst sie sich in der Kälte in allen Verhältnissen, ebenso in Aether; aus der Lösung in Letzterem kann sie jedoch nicht beim Verdampfen in Krystallen gewonnen werden, da sie sich hierbei immer als ölige Masse in einzelnen Tropfen ausscheidet, die sich mit der Zeit in ein Konglomerat durch Oxydation schon veränderter Krystalle verwandeln.

Sie ist in Chloroform, selbst in höherer Temperatur, weniger löslich, als das  $\alpha$ -Diamidonaphtalin; die Lösungen darin erscheinen in der ersten Zeit farblos, und es setzen sich die Krystalle sehr schlecht daraus ab, während das Chloroform eine grünliche Farbe annimmt.

Die getrockneten Krystalle halten sich gut, obschon sie weniger Stabilität besitzen, als die der Base  $\alpha$ -Diamidonaphtalin. Am Licht färben sie sich etwas; aber während die durch Oxydation veränderte Substanz bleichroth erscheint, ist die Base  $\alpha$  unter denselben Umständen schmutzig violett.

In Suspension in kalter concentrirter Schwefelsäure färbt sie dieselbe rosa und bildet die Schwefelsäureverbindung, die sich rasch absetzt; beim Erhitzen löst sich dieselbe, während die Flüssigkeit braun

wird. — Ueber 100° erhitzt, wird die Flüssigkeit schmutzig weinroth, entwickelt schweflige Säure und scheidet schwarze, kohlehaltige Zersetzungsprodukte aus.

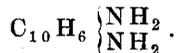
Die Chlorplatin-Doppelverbindung ist schwieriger, als die entsprechende Verbindung der Base  $\alpha$  herzustellen; es ist ein leicht veränderliches, braunes Salz, welches in den meisten Fällen den Ueberschuss des Chlorplatins zersetzt und damit einen schwarzen Niederschlag und Oxydationsprodukte liefert. Wässrige Arsensäurelösung löst die Base bei geringem Erhitzen auf; aus dieser Lösung setzt sich das Arseniat in dünnen, glänzenden Blättchen ab, die sich beim Erhitzen unter denselben Bedingungen zersetzen, wie sie bei Base  $\alpha$  angegeben. — Die Base, in alkoholischer Lösung mit Bariumhyperoxyd und Salzsäure zusammengebracht, erzeugt nicht die geringsten charakteristischen Farbenveränderungen und wird kaum etwas schwarz. —

Durch salpetrigsaures Kali in wässriger Lösung wird sie nicht angegriffen; fügt man aber verdünnte Schwefelsäure zu, so erhält man einen zinnoberrothen Niederschlag, von dem später noch die Rede sein wird. Eisenchlorid erzeugt mit den Lösungen der Base einen dunkelkastanienbraunen Niederschlag; sind die Lösungen sehr verdünnt, so entsteht anfangs nur eine gelbe Flüssigkeit, die nach und nach dunkler wird und schliesslich denselben Niederschlag absetzt.

Die gut über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

Angewandte Substanz:	0.2341 Gr.	
Gefunden: Kohlensäure	0.6535 Gr.	
Wasser	0.1362 Gr.	
In Procenten.	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	76.13	75.95
Wasserstoff	6.46	6.32.

Diese Zahlen sind in Uebereinstimmung mit der Formel:



Einwirkung von Oxalsäure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diamidonaphtalin.

Oxalsäure verbindet sich mit beiden Basen sehr leicht; bei der Einwirkung auf die Base  $\alpha$  entsteht ein Oxalat, das von Zinin schon besprochen wurde. Ich behalte mir vor, ebenfalls einige Worte darüber zu sagen, um eine vollständige Vergleichung desselben mit dem von der Base  $\beta$  gebildeten herbeizuführen.

Man kann das Oxalat der Base  $\alpha$  erhalten durch Einwirkung von Oxalsäure auf die ebensowohl in alkoholischer, als auch in wässriger Lösung befindliche Base. Befindet sie sich in alkoholischer Lösung, so bildet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag; wendet

man wässrige Lösung an, so muss man beide Körper in kochendem Wasser lösen, wodurch sich alsdann beim Erkalten der zusammengebrachten Flüssigkeiten das Oxalat in dünnen, durchscheinenden Tafeln ausscheidet; dabei ist jedoch immer ein geringer Ueberschuss von Oxalsäure anzuwenden, weil dadurch eine grössere Unlöslichkeit des Oxalats herbeigeführt wird.

Das so erhaltene Oxalat ist eine ziemlich beständige Verbindung, die man umkrystallisiren kann; zuweilen zeigen jedoch die Krystalle auf der Oberfläche eine etwas hellviolette Färbung. In offenen Gefässen oder auch in verschlossener Glasröhre mit einem Oxalsäure-Ueberschuss auf 100° erhitzt, verhält sich das Oxalat  $\alpha$  verschieden von dem Oxalat  $\beta$ .

Es enthält kein Krystallwasser und gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

	I.	II.	
Angewandte Substanz:	0.2395	0.4843 Gr.	
Gefunden: Kohlensäure	0.5094	1.0310 Gr.	
Wasser	0.1127	0.2175 Gr.	
In Procenten.	Gefunden.	Berechnet.	
	I.	II.	
Kohlenstoff	58.00	58.05	58.06
Wasserstoff	5.22	4.99	4.84,

was zu der Formel führt:  $C_{10}H_6(NN_2)_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$ .

Wässrige Lösungen erhalten, wie durch alle Salze dieser Base, so auch durch dieses etwas röthliche Färbung.

Das Oxalat der Base  $\beta$  kann auf dieselbe Weise in wässriger oder alkoholischer Lösung dargestellt werden; weil aber bei Anwendung eines Ueberschusses von Oxalsäure in wässriger Lösung sofort complicirtere Reactionen vor sich gehen, so thut man besser, es in alkoholischer Lösung darzustellen. Man löst zu diesem Behufe die Base in möglichst wenig Alkohol und behandelt alsdann die Lösung mit Oxalsäure, die darin ein weisses Pulver von Oxalat erzeugt. Man kann dieses weisse Pulver aus Wasser umkrystallisiren, verliert aber dabei immer eine gewisse Menge der Substanz, da dieses Oxalat viel leichter löslich ist, als das Oxalat  $\alpha$ .

Obschon es bei Gegenwart freier Oxalsäure schwerer löslich in Wasser ist, so kann man doch, wenn man zu erhitzen hat, Letztere nicht im Ueberschuss anwenden, da sie zum Eintreten vollständig verschiedener Reactionen Veranlassung giebt, die ich sofort näher beschreiben werde. Die heisse wässrige Lösung des neutralen, in alkoholischer Lösung dargestellten Oxalats  $\beta$  lässt beim Erkalten den grössten Theil des gelöst gewesenen Oxalats in glänzenden weissen Lamellen sich absetzen, die dem Jodkalium vollständig ähnlich erscheinen; die Mutterlauge bleibt aber dabei immer etwas gelblich ge-

färbt, und ist es unmöglich, bei weiterem Verdampfen den anderen Theil des Oxalats mit identischen Eigenschaften zu erhalten.

Das gut getrocknete Produkt gab bei der Analyse folgende Resultate:

Angewandte Substanz:	0.1945 Gr.
Gefunden: Kohlensäure	0.4137 Gr.
Wasser	0.0900 Gr.

In Procenten.	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	58.00	58.06
Wasserstoff	5.14	4.84.

Ich werde demnächst die Resultate der Versuche, die ich mit diesem Oxalat anstellte, und über welche ich der Akademie der Wissenschaften zu Lissabon schon eine Abhandlung einreichte, veröffentlichen.

Man kann in der That aus dieser Verbindung einen Körper erhalten, der in vollständig reinen Krystallen und mit allen Vorsichtsmassregeln hergestellt, eine der hübschesten bis jetzt in der organischen Chemie erhaltenen Substanzen vorstellt; denn er besitzt nicht nur vollständig die Farbe, sondern auch ganz den Glanz des metallischen Goldes; er kann von Goldgelb bis zur Farbe des Musivgoldes alle Schattirungen durchlaufen und ist dabei fast ganz unlöslich in heissem, völlig unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, überhaupt in allen neutralen Lösungsmitteln, an der Luft unveränderlich und ebenso bei Einwirkung verschiedener sehr energisch wirkender Reagentien, ausgenommen Ammoniak, sodass es, um ihn anzugreifen, beinahe seiner vollständigen Zerstörung bedarf.

#### Einwirkung des Oxalsäure-Aethyläthers auf das $\beta$ -Diamidonaphtalin.

Der Oxalsäure-Aethyläther (bei  $186^{\circ}$  siedend) greift die Base  $\beta$ -Diamidonaphtalin mit einer gewissen Leichtigkeit an. Man erwärmt einen Theil der Base mit 10 Theilen Oxalsäure-Aethyläther in geschlossenen Röhren einen Tag lang auf  $100^{\circ}$ , öffnet das Rohr, in dem kein Druck vorhanden ist, und bringt die Masse in ein Becherglas. Die vollständig rothe Flüssigkeit enthält Krystallgruppen von derselben, nur etwas dunkleren Farbe; nachdem man diese entfernt hat, bleibt in der Flüssigkeit noch ein rothes Pulver suspendirt, das man durch Filtration davon trennen kann. Das Filtrat setzt nach einiger Zeit weitere Mengen derselben Substanz ab.

Man erhitzt das Filter mit dem Niederschlag, um den noch darin enthaltenen Oxalsäure-Aethyläther zu entfernen, und krystallisirt die Substanz nach vollständigem Trocknen aus Chloroform um, aus dem sie beim Erkalten der heiss bereiteten Lösung in prachtvollen Nadeln sich ausscheidet, die, solange sie noch feucht sind, vollständig denen

der Chromsäure gleichen; sind sie getrocknet, so nehmen sie die lebhafteste Farbe eines gut zubereiteten Vermillons an.

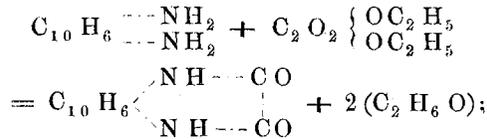
Diese Krystalle, gut bei 100° getrocknet, gaben, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0.2362	0.1990
Gefunden: Kohlensäure	0.6068	0.5128
Wasser	0.1120	0.0939

Stickstoffbestimmung:	Angewandte Substanz	0.3129 Gr.
	Stickstoff	32.00 C. C.
	Thermometer	18.5°
	Druck	766 <sup>mm</sup>

In Procenten.	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
Kohlenstoff	70.06	70.27	70.00
Wasserstoff	5.26	5.24	5.00
Stickstoff	11.87	—	11.66
Sauerstoff	12.81	—	13.34.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel des  $\beta$ -Aethylnaphtenoxamids überein,  $C_{10}H_5(C_2H_5)$   $\left\{ \begin{array}{l} NH \cdots CO \\ | \\ NH \cdots CO \end{array} \right.$  Man sollte hoffen, dass durch Einwirkung des Oxalsäure-Aethyläthers auf die Base sich Naphtenoxamid und Alkohol bilden müsse, nach der Formel:



indessen, wie ich dies schon für das  $\beta$ -Dinitronaphtalin zeigte, wird das 3te Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffs mit grosser Leichtigkeit ersetzt, was man bei der  $\alpha$ -Dinitromodification nicht beobachten kann.

Aehnliche Unterschiede haben bei den Basen  $\alpha$  und  $\beta$  statt, wenn man dieses 3te Wasserstoffatom durch das Radical Aethyl ersetzt; selbst wenn man gleiche Moleküle Oxalsäure-Aethyläther und der Base  $\beta$  mit Alkohol in geschlossenen Röhren bei 100° erhitzt, erhält man Aethylnaphtenoxamid. Dasselbe ist löslich in Wasser, Alkohol und Benzol; bei 195° verkohlt es, ohne zu schmelzen.

Die Base  $\alpha$ , bei 100° in geschlossenen Röhren unter den eben beschriebenen Bedingungen erhitzt, wird durch den Oxalsäure-Aethyläther nicht merklich angegriffen; ich behalte mir vor, auf den dabei statthabenden Vorgang später noch zurückzukommen.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diamidonaphthalin.

Die Einwirkung des salpetrigsauren Kalis auf die Verbindungen des  $\beta$ -Diamidonaphthalins in wässrigen Lösungen ist Ursache der Bildung einer Diazoverbindung. Die Reaction beider Körper auf einander geht mit solcher Leichtigkeit vor sich, dass das Nitrit eines der empfindlichsten Reagentien auf selbst kleine Mengen der Verbindungen der Base  $\beta$  bildet.

Die salpetrige Säure bringt dieselbe Wirkung auf die freie Base hervor; aber die dabei erhaltenen Reactionsproducte sind nicht so rein, und ein Ueberschuss derselben bringt secundäre Reactionen zuwege, sodass das dabei erhaltene Product, anstatt roth zu sein, braun erhalten wird. Ich verfuhr dabei, wie folgt:

Man löst die Schwefelsäureverbindung  $\beta$  in Wasser, wobei man selbst gelinde Erwärmung zu Hülfe nehmen kann; es resultirt dabei eine schwach röthlich, fast wie Lösungen der Mangansalze gefärbte Flüssigkeit. Nach Erkalten der Lösung setzt man das in wenig Wasser gelöste salpetrigsaure Kali zu, sodass auf je 1 Molekül der Ersteren 1 Molekül des Letzteren kommt. Es bildet sich dabei sofort ein rother voluminöser Niederschlag, dessen Farbe etwas bleicher, als die des Zinnobers erscheint, und der sich unter dem Mikroskop als aus einem Conglomerate kleiner, bei durchfallendem Lichte beinahe farblos erscheinender Nadeln zusammengesetzt erweist. — Man filtrirt und wäscht auf dem Filter den Niederschlag mit kaltem destillirtem Wasser aus, bis das Waschwasser von Chlorbarium nicht mehr getrübt wird. Der so erhaltene, über Schwefelsäure getrocknete Körper ergab, der Analyse unterworfen, folgende Resultate:

	I.	II.	
Angewandte Substanz:	0.228 Gr.	0.2777 Gr.	
Gefunden: Kohlensäure	0.591 -	0.7135 -	
Wasser	0.096 -	0.1045 -	
In Procenten.	Gefunden.	Berechnet.	
	I.	II.	
Kohlenstoff	70.69	70.69	71.00
Wasserstoff	4.67	4.18	4.15.

Obgleich die so erhaltenen Resultate schon zu der Aufstellung einer Formel führen können, so versuchte ich doch ein Lösungsmittel anzuwenden, das mir gestattete, die Substanz krystallisirt zu erhalten. Ich wandte zu diesem Zwecke Benzol an, das beim Erwärmen dieselbe leicht löst und sie beim Erkaltenlassen in glänzenden, durchscheinenden, bei reflectirtem Lichte rothen Nadeln sich absetzen lässt, die so fein sind, dass sie sich beim Trocknen zusammenrollen.

Der so krystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Körper gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Angewandte Substanz:	0.1075	0.1812	0.2296 Gr.
Gefunden: Kohlensäure	0.2800	0.4675	0.6015 -
Wasser	0.0420	0.0715	0.0930 -

Stickstoffbestimmung:

	I.	II.
Angewandte Substanz:	0.3303	0.2544 Gr.
Gefunden: Stickstoffvolum	71 C. C.	57 C. C.
Temperatur	16.5°	25°
Druck	759 <sup>mm</sup>	760 <sup>mm</sup> .

Auf Procente umgerechnet, ergab dies:

	I.	II.	III.	Berechnet.
Gefunden: Kohlenstoff	71.03	71.36	71.43	71.00
Wasserstoff	4.34	4.38	4.50	4.15
Stickstoff	24.95	24.97	—	24.85.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Diazodiamidonaphtalins:  $C_{10}H_7N_3$ , nach der Gleichung:  $C_{10}H_{10}N_2H_2SO_4 + NO_2K = C_{10}H_7N_3 + KHSO_4 + 2H_2O$ .

Ich zog vor, an Stelle der salpetrigen Säure salpetrigsaures Kali anzuwenden, weil bei Gebrauch der ersten, obschon sich dieselben Produkte bilden, doch nie ein Ueberschuss der Säure zu vermeiden ist, der dann zur Bildung weiterer Zersetzungsproducte Veranlassung giebt. Wenn man salpetrige Säure auf die Salze der Base  $\beta$  in wässriger Lösung oder auch auf die in Wasser suspendirte freie Base selbst einwirken lässt, so erhält man zwar denselben rothen Körper, der aber sehr rasch braun wird in Folge weitergehender Zersetzung, während sich Stickstoff zu entwickeln beginnt.

Die Diazoverbindung ist eine in Wasser unlösliche Substanz, die im isolirten Zustande sehr beständig erscheint; sie löst sich in heissem Alkohol, ebenso auch etwas in kaltem. In Benzol ist sie beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten sehr gut krystallisirt aus. —

Sie verbindet sich mit Säuren, bildet aber sehr unbeständige Produkte mit denselben. Die Verbindung mit Schwefelsäure wird sehr leicht erhalten, wenn man die noch feuchte Diazoverbindung mit einem Gemenge von gleichen Theilen Säure und Wasser behandelt; man bringt die verdünnte Säure in eine Schale und setzt nach und nach die Diazoverbindung zu, wodurch sich, wenn man mit einem Glasstab bis zur vollständigen Lösung der Substanz umrührt, sofort eine gesättigte, tief weinrothe Lösung bildet, die sehr bald lange Nadeln von derselben Farbe absetzt, ohne dass man nöthig hätte, die

Körper zu erhitzen. Ist die Schwefelsäure verdünnter, oder wird sie in unzureichender Menge zugesetzt, so bildet sich an Stelle der Nadeln ein schwarzviolettes Pulver. Es ist ausserordentlich schwer, die Schwefelsäureverbindung von dem ihr anhängenden Schwefelsäureüberschuss vollständig zu befreien, da man sie weder mit Wasser, noch mit wässrigem Alkohol waschen kann; die kleinste Menge des Ersteren reicht hin, um sie zu zersetzen, wobei sie, unter Regeneration der Diazverbindung, zinnoberroth wird. Phosphorsäure und Salzsäure geben ebenfalls krystallinische Produkte; die Letztere bringt selbst Bildung eines Körpers zuwege, dessen physikalische Eigenschaften denen des Sulfates vollkommen ähnlich sind. Wasser erzeugt aus diesen Verbindungen immer wieder den ursprünglichen Körper. Die salzsaure Verbindung des Körpers ist noch unbeständiger, als die schwefelsaure und krystallisirt noch schwieriger; um sie zu trocknen und den Ueberschuss der Salzsäure zu entfernen, brachte ich sie im Vacuum auf Aetzkalk, fand aber nach einiger Zeit an Stelle der getrockneten Substanz immer wieder die regenerirte rothe Diazverbindung. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Letztere unter Freiwerden schwefliger Säure reducirt. — Um das reine Sulfat zu erhalten, stellte ich die verschiedensten Versuche an, immer aber mit unzureichendem Erfolg. So z. B. erhielt ich beim Trocknen des Sulfates auf porösem Porzellan eine Substanz, die, der Analyse unterworfen, eine Schwefelsäurequantität ergab, welche mit keiner Formel völlig in Einklang zu bringen war. —

Eisessig löst die Substanz nicht in hinreichender Menge auf, um mit derselben ähnliche Verbindungen, wie die anderen Säuren zu liefern.

Da ich gefunden hatte, dass das Sulfat in Eisessig etwas löslich war, so behandelte ich dasselbe in der Wärme damit, erhielt aber beim Erkalten nur äusserst wenige krystallinische Substanz, die, der Analyse unterworfen, Resultate lieferte, welche mit grösster Wahrscheinlichkeit die Anwesenheit eines Moleküls der Säure auf ein Molekül der Substanz ergaben, die ich jedoch wegen der dabei erhaltenen Differenzen noch nicht als definitive Resultate veröffentlichen kann; die Formel dazu würde sein:  $C_{10}H_7N_3H_2SO_4$ .

Man gelangt zu ganz derselben Schlussfolgerung, wenn man die zuerst auf porösem Porzellan getrocknete Substanz mit vollständig wasserfreiem Alkohol und hierauf mit Aether behandelt.

Salpetersäure von mittlerer Concentration greift die Substanz an unter Bildung eines braunen Körpers, während die Säure intensiv gelb gefärbt erscheint, analog der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze des  $\beta$ -Diamidonaphtalins oder auf die freie Base.

Kalilauge (1 Kali, 2 Wasser) löst die Diazverbindung auf und bildet dann unmittelbar danach weinrothe Nadeln, analog dem Sulfat; einige Zeit später wird die Substanz, selbst in der Kälte, braun;

während sich nun eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, setzt sich ein schwarzes Pulver ab, und die Zersetzung ist eine vollständige.

Setzt man aber in dem Moment, wo sich die ersten Nadeln abzuscheiden beginnen, der Flüssigkeit viel Wasser zu, so erhält man die ursprünglich angewandte Diazoverbindung wieder.

Man kann den Schmelzpunkt der Diazoverbindung nicht bestimmen, da sie sich schon vor Beginn des Schmelzens unter Verkohlung zersetzt. Sie ist theilweise flüchtig, und der sublimirte Körper erscheint roth, leicht, ähnlich dem Alizarin; der Geruch des Dampfes erinnert an den des Indigos.

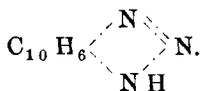
Ich habe untersucht, ob der bei der Zersetzung des oben erwähnten Sulfates erhaltene rothe Körper identisch mit der ursprünglich angewandten Diazoverbindung sei, und unterwarf, um dies zu constatiren, denselben der Analyse mit folgenden Resultaten:

Angewandte Substanz:	0.2636 Gr.
Gefunden: Kohlensäure	0.6840 -
Wasser	0.1080 -

Stickstoffbestimmung: Angewandte Substanz	0.3234 Gr.
Stickstoffvolum	73.5 C. C.
Thermometer	25°
Druck	755.5 <sup>mm</sup>

In Procenten.	Gefunden.	Berechnet (nach oben aufgestellter Formel).
Kohlenstoff	70.76	71.00
Wasserstoff	4.55	4.15
Stickstoff	25.17	24.85.

Obschon die aus den Diamin- erhaltenen Diazoverbindungen nur wenig bekannt sind, so kann man doch über ihre wahre Constitution nicht im Unklaren sein. Für die eben beschriebenen Körper muss diese Constitution die folgende sein, wo die 3 Atome Wasserstoff durch 1 Stickstoffatom ersetzt sind:



In der Absicht, zu untersuchen, ob ich noch ein zweites Diazoderivat durch Einwirkenlassen von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle der Base erhalten könne, mit der Constitution:



wie sich dies aus der Theorie voraussagen lässt, stellte ich verschiedene Versuche an; ich habe dies jedoch unter den von mir herge-

stellten Bedingungen nicht constatiren können, da bei der Einwirkung der salpetrigen Säure zuerst das eben beschriebene Diazoderivat entsteht, und dann sich braune Produkte bilden, deren Zusammensetzung sich bei Weitem nicht der eben erwähnten Formel nähert. Ich werde hierauf später noch zurückkommen, indem ich für jetzt bemerke, dass das von mir beschriebene Diazodiamidonaphtalin sich sowohl mit Säuren, als mit Basen verbindet; jedoch sind alle diese Verbindungen von sehr unbeständiger Natur. Ich behalte mir jedoch vor, noch festzustellen, wie die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze des oben beschriebenen Diazoderivates vor sich geht, und ebenso, ob es möglich ist, das letzte Wasserstoffatom im Amid und 2 weitere Wasserstoffatome der Säure durch ein zweites Stickstoffatom zu ersetzen; gleichzeitig erlaube mir auch zu bemerken, dass ich einige aus diesem Körper resultirende Verbindungen dargestellt und untersucht habe. —

Salpetrige Säure oder salpetrigsaures Kali wirken auf die Base  $\alpha$ -Diamidonaphtalin oder deren Salze in wässriger Lösung ein, bringen aber dabei keinerlei charakteristische Reactionen zuwege, und, wie auch die Verhältnisse gestaltet seien, man erhält immer einen braunschwarzen, sich in Flocken absetzenden Körper.

Lissabon, Laboratorium der polytechn. Schule, den 19. Febr. 1874.

### 98. C. Hell und A. Wittkind: Synthese der Tetramethylbernsteinsäure.

(Eingegangen am 11. März.)

Vor einiger Zeit hatte der Eine von uns in diesen Berichten <sup>1)</sup> Versuche mitgetheilt, welche ihn zur Synthese eines Korksäureäthylesters geführt hatten. Wie vergleichende Untersuchungen, die demnächst veröffentlicht werden sollen, gezeigt haben, ist die so dargestellte Korksäure nicht identisch mit der, welche durch Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure erhalten wird. Dieses Ergebniss hat, wie leicht erklärlich, das Interesse gesteigert, über die Natur der Oxydationskorksäure näheren Aufschluss zu erhalten, und wir glaubten, dieses Ziel am sichersten dadurch zu erreichen, dass wir die Synthese anderer theoretisch möglicher Korksäuren versuchten, um durch ein vergleichendes Studium die Identität oder Isomerie festzustellen. Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die vorliegende Arbeit unternommen, als deren Resultat wir eine weitere mit der Korksäure isomere Säure, die Tetramethylbernsteinsäure, zu verzeichnen haben. Wir haben da-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 28.