

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Si	10.76	—	—	—	—	11.69
Ag	43.69	44.08	—	—	—	43.82
Al	9.9	10.54	—	—	—	9.89
K	0.35	0.5	—	—	—	} 2.58 (K auf Na ber.)
Na	0.81	0.73	—	—	—	
H ₂ O durch Glühen bei						
Luftabschluss bestimmt	—	—	6.56	—	—	—
S (Gesamtmenge)	—	—	—	4.89	—	—
Sy	—	—	—	—	0.52	—

No. 1—5 beziehen sich auf dieselbe Substanz, No. 6 auf ein früher dargestelltes Produkt. In No. 1 und 6 wurde die Substanz mit Salpetersäure (wobei die Kieselsäure noch Ag und Al zurückbehielt, welche besonders bestimmt wurden), in No. 2 mit Flusssäure und Schwefelsäure zur Trockniss verdampft. Sy ist diejenige Menge S, welche in Form von H₂SO₄ nach Behandlung der Masse mit Salzsäure in Lösung übergeht. Es zeigen diese Zahlen in sofern eine Abweichung von denjenigen, welche Hr. Heumann publicirt hat, als der Silbergehalt niedriger, der Aluminiumgehalt dafür etwas höher gefunden worden ist.

Berlin, anorganisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

317. V. Merz u. W. Weith: Vorläufige Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium in Zürich.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Ein Trinitronaphtol, Naphtopikrinsäure C₁₀H₄(NO₂)₃.OH, ist bis jetzt unbekannt. Auf unseren Wunsch hat Hr. Ekstrand die Darstellung eines solchen Körpers zunächst aus dem Martius'schen Gelb versucht und ist ihm dies nach einigen Versuchen geglückt.

Die Trinitrirung gelingt am besten, wenn man das Dinitronaphtol mit überschüssiger Salpetersäure (gewöhnliche concentrirte und rauchende Salpetersäure zu gleichen Gewichtstheilen) während mehrerer Stunden auf nur 30—40° erwärmt. Bei der Schwerlöslichkeit der Naphtopikrinsäure bietet ihre Reindarstellung bezw. Sonderung von noch unverändertem Dinitronaphtol keine Schwierigkeiten. Schmelzpunkt der reinen Säure 176°, Ausbente bis jetzt nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ von der theoretischen Menge.

Das Trinitronaphtol und seine Salze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit und schöne Farbe ausgezeichnet. Sie tingiren ähnlich, doch brillanter wie das Martius'sche Gelb.

Ob ein Trinitroderivat auch des β -Naphtols bestehen kann, soll untersucht werden.

Hr. Weber hat das nähere Studium des Dioxynaphtalins aus α -Naphtalindisulfosäure (Ber. IX, 609) übernommen.

Auch grössere Mengen der Dioxyverbindung sind ohne viele Mühe zu erlangen. Das Verschmelzen der Disulfosäure mit Aetzkali wird am besten bei hoher Temperatur (Oelbadtemperatur 280—300°) und zwar in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen; derart erhält man eine rein weisse Masse und weiterhin die nahezu theoretische Ausbeute an Dioxynaphtalin.

Beim Nitriren und Halogeniren des Dioxynaphtalins scheinen stets isomere Substanzen zu entstehen, deren Trennung wesentliche Schwierigkeiten bietet.

Das Dibenzyl-, Dibenzoyl- und Dimethyldioxynaphtalin wurden nach bekannten Methoden erhalten und sind gut krystallisierende Substanzen.

Hr. Diehl hat die in diesen Ber. IX, 403 erwähnten Versuche über die Einwirkung des Chlors und Broms auf das Anthracen und seine Abkömmlinge weiter verfolgt.

Das höchste Chlorderivat des Anthracens, Anthrachinons und Alizarins, welches sich bei Anwendung von Perchlorantimon erhalten lässt, ist die Octo- bzw. Penta- und Tetrachlorverbindung. Durch eine weiter geführte Reaction werden die eben erwähnten Substanzen unter Bildung von Perchlorbenzol und Perchlormethan zersetzt; das Derivat des Anthrachinons liefert auch Kohlendioxyd, dasjenige des Alizarins zudem Perchloraethan.

Durch ein energisches Bromiren sind schliesslich ein Octobromanthracen, Pentabromanthrachinon und Tetrabromalizarin erhalten worden. Die ersten beiden Substanzen wurden von jodhaltigem Brom selbst bei sehr hoher Temperatur nicht weiter angegriffen, dagegen zerfällt das Tetrabromalizarin noch unter 200° unter Bildung von Pentabrombenzol, Kohlendioxyd und Perbrommethan.

Das Tribromanthrachinon liefert beim Verschmelzen mit Aetznatron ganz glatt Purpurin; auch Aetzkali lässt zunächst diesen Körper entstehen, weiterhin bildet sich — zumal bei stark überschüssigem Alkali und höherer Temperatur — leicht und ausgiebig ein Oxypurpurin. Sein Färbevermögen ist nur noch gering.

Hr. Zetter hat nun die höhern Halogenderivate des Phenanthrens untersucht.

Ein chlorreicheres Phenanthren wie die Octoverbindung war nicht darzustellen, da diese beim Erhitzen relativ leicht zu Perchlorbenzol und Perchlormethan zersetzt wird.

Die Bromierungsversuche Hessen als Endprodukt Heptabromphenanthren erhalten.

Diphensäure, Carbazol und Benzidin liefern bei einer erschöpfenden Chlorirung nicht wie das Phenanthren Perchlorbenzol, sondern einzig und allein Perchlordiphenyl.

Versuche des Hrn. Ruoff ergeben, dass das Chlorhydrat des Rosanilins mit Chlorjod auch bei hoher Temperatur kein Perchlorbenzol liefert; ausser etwas Perchlormethan und Perchloraethan entstanden harzähnliche, dunkle und noch stark stickstoffhaltige Massen. Aehnlich verhielten sich auch das Violanilinchlorhydrat und Triphenylendiamin.

Chrysen wird durch Perchlorantimon beim Erhitzen unter Bildung von viel Perchlorbenzol sowie von perchlorirtem Methan und Aethan gespalten.

Perbromphenol, welches aus Phenol durch jodhaltiges Brom relativ leicht entsteht, geht beim Erhitzen mit fünffach Bromphosphor glatt über in Perbrombenzol.

Hr Wahl findet, dass der Bromkohlenstoff $C_6 Br_8$, welcher bei der Bromirung des Hexans dem Perbrombenzol zugeht (Ber. X, 402), schon bei $130-140^\circ$ und zwar glatt entsteht. Bei nicht zu langem Erhitzen wurde neben dem Körper $C_6 Br_8$ noch eine andere leicht krystallisirende Substanz, $C_6 Br_8 H_4$, erhalten.

Diese Substanz tritt bei $120-125^\circ$ als das Hauptprodukt auf, doch gemischt mit zwei anderen Körpern, deren Analyse die Formeln $C_6 Br_8 H_6$ und $C_6 Br_6 H_8$ annehmen lässt.

Hiernach wären bis jetzt folgende Bromabkömmlinge des Hexans (Hexyljodürs) erhalten worden:



Es ist überraschend, wie das Hexan im Vergleich zu anderen Paraffinen so leicht gebromt wird.

Die höher gebromten Paraffine verdienen weitere Beachtung und sollen einem einlässlichen Studium unterworfen werden, indem es vielleicht möglich sein wird, aus ihnen u. A. hochwerthige Alkohole so Erythrit und Mannit zu erzielen.

Wie die Versuche des Hrn. May ergeben, entsteht das Carbo-diphenylimid leicht und ausgiebig beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Sulcarbanilid in absolutem Alkohol. Diente gewöhnlicher Wein-geist, so bildet sich, wie schon Hofmann fand, der Hauptsache nach Diphenylharnstoff.

Phenylparatolylharnstoff geht um 180° durch überschüssiges Anilin und Paratoluidin nahezu vollständig in Diphenyl- bzw. Ditolylharnstoff über.

Hr. Hanimann hat weitere Reaktionsverhältnisse des Dimethylanilins (Ber. X, 403) untersucht.

Erhitzt man die dimethylirte Base mit Perchlormethan auf 180°, oder mit Chloroform auf 230°, so entsteht ein Carbotetra-Dimethylanilin, $C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_4$; bezw. ein Formonyltridimethylanilin $CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$.

Beide Körper sind ausgesprochene Basen, krystallisiren in weissen Blättchen, zeigen wenig verschiedene Löslichkeitsverhältnisse, schmelzen bei 81 und 83° und sind überhaupt kaum zu unterscheiden. Wird jedoch die Formonylsubstanz mit mässig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so liefert sie reichlich Kohlenoxyd, die Carbobase c. p. Kohlendioxyd. Dieselben Zersetzungen veranlasste um etwa 220° auch concentrirte Salzsäure; weiterhin wurden Chlormethyl und das Chlorhydrat des Anilins erhalten.

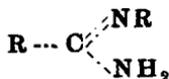
Es muss auffallen, dass das an anderen Kohlenstoff gebundene typische Kohlenstoffatom der Formonyl- und Carbobase eine Reactionsfähigkeit und Reactionsart zeigt, als ob es nicht an Kohlenstoff, sondern etwa an Stickstoff gefesselt wäre.

318. August Bernthsen: Ueber ein isomeres Benzenyl-diphenylamidin.

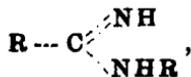
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 28. Juni.)

Da Amidine von der Formel



oder



welche also einen Phenyl- u. s. w. Rest in einem der Ammoniakreste enthalten, nach meinen früheren Untersuchungen¹⁾ leicht durch Einwirkung primärer Basen auf Nitrile erhalten werden können, so musste es von besonderem Interesse sein, auch die Einwirkung secundärer und tertiärer Basen auf Nitrile etwas näher zu verfolgen.

Aus Benzonnitril und Diphenylamin konnte man die Bildung eines diphenylirten Benzenylamidins erwarten, welches mit dem bereits bekannten, von Gerhardt, Hofmann, Wallach und mir auf verschiedenen Wegen²⁾ gewonnenen Benzenyldiphenylamidin,

¹⁾ Annalen der Chemie, Band 184, 321.

²⁾ Vgl. Ann. Chim. Phys. [3], 53, 302; Zeitschr. f. Ch. 1866, 151; diese Ber. VIII, 818, 1567; Annal. d. Ch. 184, 352.