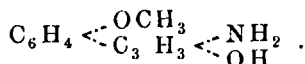
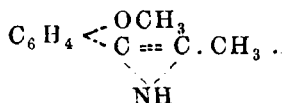


| | Berechnet | Gefunden |
|----------------|-----------|-----------|
| C | 27.9 | 27.6 pCt. |
| H | 4.4 | 4.5 - |
| Pt | 22.9 | 23.1 - |
| Krystallwasser | 10.5 | 10.8 - . |

Fügt man Kalilauge zu der Lösung des salzsauren Salzes, so bleibt dieselbe anfänglich klar, enthält also vermuthlich die im Wasser lösliche Base:



Beim Stehenlassen jedoch, sofort beim Erhitzen scheidet sich das Condensationsprodukt ab:



| | Berechnet | Gefunden | |
|---|-----------|----------|-----------|
| C | 74.5 | 74.2 | 74.8 pCt. |
| H | 6.8 | 6.7 | 6.8 - . |

Dieses besitzt nur schwach basische Eigenschaften. Es löst sich mit prächtiger rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, die Färbung verschwindet beim Verdünnen und die freie Base scheidet sich krystallinisch ab. Aus concentrirter Salzsäure krystallisirt jedoch ein salzsaures Salz, beim Zusatz von Platinchlorid ein Platindoppelsalz. Beide werden durch Wasser zersetzt.

Aehnlich wie das Anethol verhält sich das Styrol. Auch dieses bildet beim Zusammenbringen seiner Eisessiglösung mit salpetrigsaurem Natron neben dem Additionsprodukt, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$, ein Substitutionsprodukt, dessen Eigenschaften es als Analogon des Anetholderivates erscheinen lassen.

Ueber Beide wird anderen Orts ausführlich berichtet werden.

Genf, Universitätslaboratorium.

455. C. Graebe: Ueber die Reaktionsfähigkeit der Naphtole.

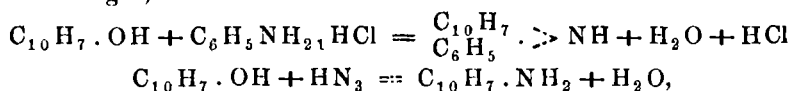
(Eingegangen am 12. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ich vor einem Jahr in Gemeinschaft mit W. Knecht über die Synthese des Phenylnaphtylcarbazols¹⁾ berichtete, konnte ich über das hierzu benutzte und damals noch unbekanntes β -Naphtylphenylamin nichts anführen. Ich verdanke dasselbe der Freundlichkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik, welche die Darstellungsweise dieses

¹⁾ Diese Berichte XII, 2243.

Körpers als Fabrikgeheimniss ansah. Inzwischen wurde von derselben am 21. Februar dieses Jahres eine obige Verbindung betreffende Patentanmeldung eingereicht, und ich kann jetzt das Versäumte nachholen.

Vor ungefähr zwei Jahren hat Hr. R. Holdmann in dem Caroschen Laboratorium die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass β -Naphтол beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin einen neuen stickstoffhaltigen Körper liefert. Diese Reaktion wurde unter Hr. Caro's Leitung weiter ausgearbeitet und führte zu der in der betreffenden Patentbeschreibung genauer mitgetheilten Darstellungsweise von β -Naphтыlphenylamin durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit β -Naphтол und von β -Naphтыlamin durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf stark erwärmtes β -Naphтол. Zu diesen durch die Gleichungen,



ausgedrückten Reaktionen ist die Mithülfe eines wasserentziehenden Mittels, wie in den kürzlich von Merz und Weith¹⁾ veröffentlichten Versuchen nicht nöthig.

Phenol wird unter den oben angegebenen Bedingungen weder in Diphenylamin noch in Anilin verwandelt. Es zeigt sich also bei diesen Reaktionen in auffallender Weise der Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Naphtole einerseits und des Phenols andererseits. Auf diese Thatsache haben schon Merz und Weith aufmerksam gemacht.

Ebenso charakteristisch für diese Verschiedenheit des Verhaltens der Hydroxylverbindung des Naphtalins und Benzols ist die Einwirkung der Säuren auf dieselben.

Die Naphtole werden durch verdünnte Schwefelsäure in die entsprechenden Naphtyläther verwandelt. Bei mässig verdünnter Schwefelsäure (das halbe oder gleiche Volum Wasser) tritt beim Kochen im offenen Gefäss am Rückflusskühler diese Reaktion ein. Selbst mit sehr verdünnter Schwefelsäure gelingt die Aetherbildung beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 200°.

Die interessante Thatsache, dass selbst eine mit viel Wasser versetzte Schwefelsäure die Naphtole zu ätherificiren vermag, hat mich veranlasst eine Reihe von Versuchen anzustellen, um die Bedingungen in Betreff von Temperatur, Concentration und Masse genau zu ermitteln. Es werden sich dabei auch die zur Darstellung geeignetsten Verhältnisse ergeben.

Ich habe den β -Naphтыläther leicht vollkommen rein erhalten, da er gut krystallisirt. Vom beigemengten β -Naphтол durch Natron-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1298.

lauge befreit und aus Alkohol krystallisirt, besteht er aus weissen Blättchen, die bei 105° schmelzen, schwierig sublimiren und bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Er ist wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether und Benzol löslich.

Die Analysen ergaben Zahlen, die genau der Formel, $(C_{10}H_7)_2O$, entsprechen.

Mit Pikrinsäure entsteht eine in orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung.

Der α -Naphtoläther krystallisirt viel schwieriger wie das entsprechende β -Derivat; ich werde ihn erst später beschreiben. Phenol wird unter den Umständen, unter denen ich bisher experimentirt habe, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in Phenyläther verwandelt.

In der Erwartung, dass entsprechend der Einwirkung von Ammoniak auf Naphtol, trockenes Salzsäuregas einen Austausch der Hydroxylgruppe veranlassen und Chlornaphtalin bilden würde, habe ich gasförmige Chlorwasserstoffsäure auf β -Naphtol wirken lassen, welches auf 200 — 240° erhitzt war. Ein Theil löste sich nach dem Versuch nicht mehr in Natronlauge. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die Krystalle sich chlorfrei und entsprachen in allen Eigenschaften dem mit Schwefelsäure erhaltenen β -Naphtyläther.

Auch beim Erhitzen von β -Naphtol mit wässriger Salzsäure (1.16 sp. G.) auf 200° erhielt ich den Naphtyläther.

Ich beabsichtige zur weiteren Charakteristik der Phenole, die entsprechenden Derivate des Phenanthrens und Anthracens in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und gegen Säuren zu untersuchen.

Genf, Universitätslaboratorium.

456. J. Streiff: Ueber α - und β -Naphtylphenylamin.

(Eingegangen am 12. Oktober.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Graebe habe ich im vergangenen Sommersemester eine vergleichende Untersuchung der beiden isomeren Naphtylphenylamine unternommen. Die der α -Reihe angehörende Verbindung ist von Ch. Girard und G. Vogt ¹⁾ entdeckt, bisher aber nicht näher untersucht worden. Ueber das β -Naphtylphenylamin lag, als ich meine Arbeit begann, keine andere Notiz vor, als die von Graebe und Knecht, dass sie dieselbe zur Synthese des Phenylnaphtylcarbazols benutzt hatten.

¹⁾ Compt. rend. 73, 627.