

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.

Inzwischen ist über dieselbe eine Publikation von Merz und Weith¹⁾ erschienen; doch waren die folgenden Beobachtungen schon vorher erhalten worden.

α -Naphthylphenylamin.

Diese Verbindung wurde entsprechend den Angaben von Girard und Vogt durch Erhitzen von 1 Molekül Anilin mit 1 Molekül salzsaurem Naphthylamin während 36 Stunden dargestellt; doch begnügte ich mich, statt auf 280° nur auf 240° zu erwärmen, da es sich zeigte, dass diese Temperatur genügend hoch war. Durch Behandeln mit Salzsäure, Destilliren und Krystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, erhielt ich farblose Prismen vom Schmelzpunkt 42°. Girard und Vogt geben den Schmelzpunkt 60° an, der meinen Beobachtungen nach zu hoch ist. Die Analysen des von mir erhaltenen α -Naphthylphenylamins lieferten Werthe, die genau den berechneten entsprechen.

Das salzsaure Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl}$ wurde durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Base in Form farbloser Prismen erhalten, welche durch Wasser zerlegt werden.

Das pikrinsaure Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$, krystallisirt beim Eindampfen der Lösung beider Bestandtheile in Benzol in Form brauner Warzen. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Ein Schmelzpunkt liess sich nicht beobachten.

α -Acetylnaphthylphenylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base bei 150° erhalten, bildet bei 115° schmelzende Krystalle, die sich leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform aber schwer in Aether lösen.

α -Benzoylnaphthylphenylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, mit Hülfe von Benzoylchlorid bei 180° dargestellt, ist eine bei 152° schmelzende, leicht in Alkohol, Aether und Benzol sich lösende Verbindung.

Ein α -Tribromnaphthylphenylamin, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{N}$, erhielt ich durch Zufügen von Brom im Ueberschuss zu der in Eisessig gelösten Base. Aus Alkohol krystallisirt, bildet sie farblose Prismen, welche bei 137° schmelzen und sich leicht in Benzol, Alkohol und Chloroform, weniger in Aether und sehr wenig in kaltem Eisessig lösen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1298.

α -Binitronaphtylphenylamin, $C_{16}H_{10}(NO_2)_2$ N. Verschiedene Versuche, α -Naphtylphenylamin direkt zu nitriren, führten zu keinem Resultat. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure wurde die Base nicht angegriffen und durch concentrirte Salpetersäure verkohlt. Löst man aber die Base in Eisessig und fügt allmählig Salpetersäure (40° B.) hinzu, so gelingt die Darstellung eines Nitroderivats. Die farblose Flüssigkeit färbt sich sofort roth. Es wurde ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben und einige Zeit erwärmt. Wasser schied einen flockigen Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Eisessig ein braunrothes, krystallinisches Pulver von 77° Schmelzpunkt liefert. Die Analysen zeigen, dass sich ein Dinitroderivat gebildet hat. Dasselbe löst sich schwer in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, besser in Eisessig. In Alkalien löst es sich mit gelbrother Farbe. Diese Lösungen erzeugen auf Wolle ein hübsches Roth, welches durch Säuren gelb wird.

α -Naphtylphenylamintetrasulfonsäure.

Erhitzt man die Base mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure sechs Stunden auf dem Wasserbad und fügt dann Wasser hinzu, so erhält man eine schwach gelbgefärbte Lösung. Dieselbe liefert ein krystallinisches, sehr leicht in Wasser lösliches Barytsalz, dessen Analyse zur Formel einer Tetrasulfonsäure führt.

β -Naphtylphenylamin.

Da die Eigenschaften der freien Base und des salzsauren Salzes inzwischen von Merz und Weith beschrieben sind und meine Beobachtungen denjenigen des genannten Chemiker entsprechen, so genügt es hier zu constatiren, dass die aus der Badischen Anilin- und Sodafabrik stammende Verbindung mit der von Merz und Weith erhaltenen übereinstimmt. Die Analysen entsprechen genau den berechneten Zahlen.

Einwirkung von Brom. Wird in eine Lösung von β -Naphtylphenylamin in Eisessig direkt Brom eingetragen, so scheidet sich bald ein krystallinisch weisser Körper ab. Aus Benzol krystallisirt, bildet er weisse Nadeln, der bei 140° schmelzen und die Zusammensetzung eines Dibromnaphtylphenylamin, $C_{16}H_{11}Br_2$ N, haben.

Fügt man, nachdem obiger Körper sich bei der Einwirkung des Broms ausgeschieden hat, einen Ueberschuss von Brom hinzu, so nehmen die Krystalle eine graugelbe Farbe an. Die ausgeschiedene Substanz löste sich schwer in Aether, Alkohol und Benzol, leichter in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Anilin. Aus Schwefelkohlenstoff wurden blass gefärbte Nadeln erhalten, welche bei 198° schmelzen und die Zusammensetzung eines Tetrabromnaphtylphenylamin, $C_{16}H_9Br_4$ N, haben.

Trisulfosäure des β -Naphthylphenylamins habe ich durch Einwirkung der 6-fachen Menge englischer Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten. Es bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwieriger als die betreffende Verbindung lösliches Produkt. Ich habe ferner die Nitro- und Nitrosoverbindungen dargestellt, der Ferien wegen aber noch nicht genügend untersucht.

Genf. Universitätslaboratorium.

457. P. G. Silber: Ueber die Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur auf die Ultramarine der kieselreichen Reihe.

(Eingegangen am 13. Oktober.)

Von den Ultramarinen der sogenannten kieselreichen Reihe hat das Ultramarinroth in letzter Zeit eine gewisse technische Bedeutung erlangt. — Die wenigen Analysen, die wir über diesen Körper meines Wissens bisher besaßen¹⁾, bezogen sich auf gewisse Rohprodukte, wie sie zufällig in der Büchner'schen Fabrik erhalten worden waren. Auch die von Reinh. Hoffmann seinerzeit für Roth mit allen Vorbehalt einer künftigen Berichtigung aufgestellte Formel stützte sich ebenfalls auf ein aus solchem Rohprodukt dargestelltes Roth, welches nicht ganz frei von blauem Ultramarin erhalten worden war und auch sonstige Unreinheiten vermuthen liess. — Seitdem hat man in der Einwirkung gewisser gasförmiger Säuren bei höherer Temperatur unter Zutritt der Luft ein Mittel gefunden mit Leichtigkeit vom Ultramarinblau zu Roth (resp. Gelb) zu gelangen, und es ist natürlich, dass dieser jetzt im Grossen dargestellte Körper in einem Zustand grösserer Reinheit erhalten werden kann, als jene oben erwähnten, zufällig bei der Fabrikation des Ultramarinblau beobachteten Rohprodukte.

Das seit einigen Jahren in Marienberg dargestellte Roth wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff bei höherer Temperatur und unter Zutritt von Luft aus dem kieselreichen blauen Ultramarin erhalten. Als Zwischenprodukt der Einwirkung der Säure auf das Blau tritt zunächst Violet auf, welches in seinen Beziehungen zu Blau und Roth eine ähnliche Stellung einnimmt, wie das grüne Ultramarin zu dem Weiss und Blau der kieselarmen Reihe. Unterwirft man dieses Violet einem fraktionirten Schlämmverfahren, so gelingt es sehr leicht, Blau aus demselben zu erhalten, welches letztere auch auf weniger umständlichem Wege durch einfaches Vergleichen einer Probe unter dem Mikroskop deutlich erkannt werden kann.

¹⁾ Scheffer, diese Berichte VI, 1450. Reinh. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. 194, 1.