

natürlichen System der Elemente. Ferner finden sie ihre Analogie in dem Elemente Lithium, und auch in chemischer Beziehung erweist sich das letztere Metall als das nächste Atomanalogon des Berylliums. Hieraus folgt, dass das Beryllium, ebenso wie 11 andere Elemente mit kleinem Atomgewicht eine Ausnahme von der Dulong-Petit'schen Regel bildet.

Owens College, Manchester, 20. December 1880.

15. Carl Cosiner: Ueber Derivate des β -Naphtylamins.

(Eingegangen am 29. December 1880; verl. in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. Pinner.)

Das in den folgenden Versuchen angewandte β -Naphtylamin war durch Einwirkung von Ammoniak auf β -Naphtol bei höherer Temperatur erhalten worden¹⁾. Durch Auflösen in heisser verdünnter Salzsäure kann das so erhaltene Produkt von etwa beigemischem β -Naphtol oder Dinaphtylamin, die sich beim Erkalten ausscheiden, befreit werden. Aus der Lösung durch Ammoniak gefällt und aus Alkohol nmkrystallisirt erhält man die Base leicht rein in Form von glänzenden Blättchen, die bei 112° schmelzen, auch sonst die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die von Liebermann²⁾ beschriebene Verbindung zeigen und somit mit derselben identisch sind.

Die von mir erhaltenen Derivate zeigen den entsprechenden α -Verbindungen gegenüber weder in Bezug auf Krystallform noch in Betreff der Höhe der Schmelztemperaturen einen specifischen Unterschied; sie krystallisiren bald in Form von Blättern, bald als Nadeln, und schmelzen theils bei höherer, theils bei niedrigerer Temperatur als die entsprechenden α -Verbindungen.

Formo- β -naphtalid.

Durch Digeriren des Naphtylamins mit Ameisensäureäther in concentrirter alkoholischer Lösung gewonnen, stellt es, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse, kleine Blättchen dar, die sich an der Luft etwas röthen und bei 120° schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	77.19	76.94 pCt.
H	5.26	5.44 -

¹⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik Patent-Anmeld. 7007. K. Oehler Offenbach Patent-Anmeld. No. 14978.

²⁾ C. Liebermann und Scheiding, Ann. Chem. Pharm. 183, 264.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Aether, schwierig in heissem Wasser.

Mit Alkali oder verdünnter Salzsäure erhitzt, zerfällt es leicht in seine Componenten.

Benzoyl- β -naphthalid.

Benzoylchlorid wirkt auf geschmolzenes β -Naphthylamin unter starker Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die Reaktion, die bald erlahmt, wird durch weiteres Digeriren zu Ende geführt, das Produkt in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und wiederholt mit schwacher Sodalösung gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schliesslich kleine, strohgelbe Körnchen, die unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner, sichelförmiger Nadelchen erscheinen, bei 141 bis 143° schmelzen und bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigten.

	Berechnet	Gefunden
C	82.59	82.37 pCt.
H	5.26	5.53

Das Amid ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem.

Heisses concentrirtes Alkali spaltet es in seine Componenten.

Bromacet- β -naphthalid.

Wird bei 132° schmelzendes Acetnaphthalid — durch zweitägiges Digeriren mit überschüssigem Eisessig leicht erhältlich — in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom, ebenfalls in Eisessig gelöst, versetzt, so scheiden sich aus der Lösung nach kurzer Zeit Nadelchen in reichlicher Menge aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 134—135° schmelzen und bei der Analyse sich als Monobrom- β -acetnaphthalid erwiesen.

	Berechnet	Gefunden
Br	30.30	30.00 pCt.

Brom- β -Naphthylamin.

Die Acetylgruppe wird durch heisse, concentrirte Kalilösung erst nach längerem Kochen abgespalten, und die Base scheidet sich als ölförmige, bald erstarrende Masse aus. Mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in Form von kleinen, weissen, an der Luft sich schwach röthenden Nadeln, vom Schmelzpunkt 63°, deren Analyse die erwartete Zusammensetzung bestätigte.

	Theorie	Gefunden	
		I	II
C	54.05	53.77	— pCt.
H	3.60	3.72	— -
Br	36.03	—	35.68 -

Das Brom- β -naphtylamin ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in heissem Wasser. Es ist vollständig neutral und bindet keine Säuren, im Gegensatz zu dem Rother'schen α -Bromnaphtylamin¹⁾, welches noch das Verhalten einer Base zeigt.

β -Naphtylacetnaphtalid.

Wird ein Gemisch von Chloressigsäure und β -Naphtylamin — 1 Molekül Säure auf 3 Molekül Base — vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht, so hinterbleibt ein darin unlöslicher Rückstand, der aus Alkohol in Form von hellgelben, glänzenden Blättchen krystallisirt, bei 170° schmilzt und bei der Analyse sich

als das erwartete β -Naphtylacetnaphtalid

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NHC}_{10}\text{H}_7 \\ \vdots \\ \text{CONHC}_{10}\text{H}_7 \end{array}$$

erwies.

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C	80.98	80.73 pCt.
H	5.51	5.69 -

β -Naphtylurethan.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf trockenes β -Naphtylamin heftig ein. Nimmt man eine ätherische Lösung des letzteren, so scheidet sich das gebildete salzsaure β -Naphtylamin aus, und die abfiltrirte ätherische Lösung giebt beim Abdampfen des Aethers einen Rückstand, der mit heissem Alkohol aufgenommen aus dieser mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung beim Erkalten sich in Form von weissen, biegsamen Nadeln ausscheidet, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 73° schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_2$	Gefunden	
		I	II
C	72.55	—	72.55 pCt.
H	6.04	6.09	6.36 -

Das Urethan ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in heissem Wasser. Durch concentrirte heisse Kalilösung oder durch

¹⁾ Rother. Diese Berichte IV, 850.

Ammoniak bei 180° wird es in Kohlensäure, Alkohol und β -Naphthylamin gespalten.

Mono- β -naphthylthioharnstoff.

Sulfocyanwasserstoffsäures Naphthylamin — durch Umsetzung des salzsauren Salzes mit Rhodankalium in heisser wässriger Lösung erhalten — lagert sich beim längeren Erhitzen auf 100° in den metameren Thioharnstoff um. Derselbe erscheint, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form von beinahe weissen, schönen, rhombischen Blättchen, die bei 180° schmelzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C ₁₁	65.34	65.37	— pCt.
H ₁₀	4.95	5.27	— -
N ₂	13.86	—	— -
S	15.84	—	15.49 -

Der Thioharnstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Von warmer verdünnter Salzsäure wird er nicht verändert.

Di- β -naphthylsulfoharnstoff.

Wird β -Naphthylamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von wenig alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der klaren Flüssigkeit ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper aus, dessen Menge immer mehr zunimmt; zugleich beobachtet man eine starke Schwefelwasserstoffentwicklung.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt schmolz bei 193°.

Die Analyse ergab

	Berechnet für C ₂₁ H ₁₆ N ₂ S	Gefunden	
C	74.82	76.52	—
H	4.87	5.00	—
N	8.53	—	—
S	9.75	—	9.43

Der Sulfoharnstoff ist in sämmtlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; am leichtesten wird er durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Durch alkoholisches Kali, in welchem er sich in der Wärme löst, wird er nur schwer und unvollständig entschwefelt.

β -Naphthylsenföf.

Di- β -naphthylthioharnstoff giebt, mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, das β -Naphthylsenföf, welches aus Alkohol umkrystallisirt, in Form von gelblich weissen, concentrisch gruppirten Nadeln erhalten wird. Es schmilzt bei 62—63°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C ₁₁	71.35	71.66	—
H ₇	3.78	4.04	—
N	7.56	—	—
S	17.29	—	17.12

Das Senföl ist in heissem Alkohol und in Aether sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, resp. Naphtylamin, erhält man leicht den Mono- resp. Di- β -naphtylthioharnstoff.

β -Naphtylsulfurethan.

Dasselbe wird durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf β -Naphtylsenföl bei 130° in Gestalt von gelblichen, concentrisch gruppirten Nadeln, Prismen oder rhombischen Blättchen erhalten und schmilzt in allen Fällen bei 96—97°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NSO	Gefunden
C	67.53	67.33
H	5.62	5.84

Das Sulfurethan ist sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aether, Benzol und Alkohol.

In wässriger Kali- oder Barytlösung löst es sich beim gelinden Erwärmen; durch Säuren wird es wieder unverändert ausgefällt.

Alkoholische ammoniakalische Silberlösung erzeugt einen weissen, käsigen Niederschlag in der alkoholischen Lösung des Sulfurethans; derselbe hat die Zusammensetzung C₁₃H₁₃AgONS.

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.95	31.63 pCt.

Dies weist alles darauf hin, dass dem β -Naphtylsulfurethan, wie dem entsprechenden Phenylderivat¹⁾, die Constitution $\begin{array}{l} \text{NC}_{10}\text{H}_7 \\ \text{CSH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ zukommt.

Mono- β naphtylharnstoff.

Wird Harnstoff mit salzsaurem β -Naphtylamin einige Stunden auf 150° erhitzt, so lässt sich aus dem entstandenen Produkt durch heissen Alkohol ein Körper ausziehen, der aus heissem Wasser oder Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt, in Form weisser, verfilzter Nadeln krystallisirt, die gegen 200° zu erweichen beginnen, aber erst bei ungefähr 287° schmelzen.

¹⁾ Liebermann, diese Berichte XIII, 688.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung als

$$\beta\text{-Naphthylharnstoff } \text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NHC}_{10}\text{H}_7 \end{array}$$

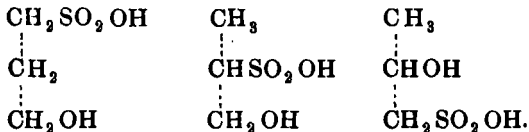
	Berechnet	Gefunden
C	70.96	71.03
H	5.37	5.75

Diese Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. —

16. Friedrich Carl: Zur Kenntniss der Isäthionsäure.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1880; verlesen in der Sitzung vom 10. Januar 1881 von Hrn. A. Pinner.)

Während in der C₂-Gruppe nur eine Hydroxyalkylensulfonsäure, die hekannte Isäthionsäure, möglich ist, lassen sich in der C₃-Gruppe schon drei solche voraussetzen:



Man sieht leicht, dass sich dieselben theils durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Propylalkohole, theils durch Addition von saurem schwefligsauren Salz zu den Propenoxyden wie zu Allylalkohol¹⁾, theils durch Einwirkung von neutralem schwefligsauren Salz auf Monohalogenhydrine der Propenglycole erhalten lassen. Die Constitution der betreffenden Produkte lässt sich eigentlich nur bei Anwendung der letzten Methode mit einiger Sicherheit vorausbestimmen, während bei Anwendung der anderen Methoden ja zwei Produkte entstehen können, deren Constitution erst zu ermitteln ist.

Ich habe nun gerade nach den beiden ersten Methoden einige Säuren dargestellt und da sich durch das Studium der Oxydationsvorgänge möglicherweise die Stellung der Sulfogruppe ermitteln lässt, so habe ich es meinerseits für zweckmässig gehalten, zunächst die Isäthionsäure selbst der Oxydation zu unterwerfen, um zu sehen, ob dabei die Kette aus zwei Kohlenstoffatomen und dem Schwefelatom erhalten bleibt, oder ob eine Sprengung derselben stattfindet.

Im ersteren Falle durfte man erwarten, dass sich nach folgender Gleichung Sulfoessigsäure bilden werde.

¹⁾ Versuche in dieser Richtung wurden bereits von Max Müller (diese Berichte VI, 1441) angestellt, jedoch ohne dass durch dieselben ein Anschluss über die Constitution der betreffenden Verbindungen erzielt worden wäre.