

schriebenen und — sofern an ihnen die gleichen Formen auftreten — auch eine befriedigende Uebereinstimmung in den Winkelwerthen zeigen.

Schliesslich sei hier noch bemerkt, dass krystallographisch als mit Phenylsulfurethan identisch sich auch das secundär auftretende Produkt der Einwirkung von alkoholischem Phenylsenföl auf Guanidincarbonat ergab.«

München, August 1882.

439. Hans Walder: Beiträge zur Kenntniss des β -Dinaphtols.

(Eingegangen am 19. August.)

Unter den einwerthigen Phenolen sind die beiden Naphtole durch grosses Reaktionsvermögen ausgezeichnet; sie können relativ leicht in ihre Aether, ferner in primäre und secundäre Amine übergeführt werden.

Daher war es von Interesse zu ermitteln, ob nahe Abkömmlinge der beiden Naphtole, die Dinaphtole, sich nicht in ähnlicher Weise verhalten würden.

Aufgefordert von den HH. Prof. V. Merz und W. Weith¹⁾ habe ich einige Versuche mit dem β -Dinaphtol vorgenommen.

Das β -Dinaphtol ist zuerst von Dianin¹⁾ 1873 durch Einwirkung von Eisenchlorid auf eine wässrige Lösung von β -Naphtol dargestellt worden. Dieses Verfahren möchte wegen der relativ geringen Löslichkeit des β -Naphtols in Wasser, sobald grössere Mengen in Betracht kommen, ziemlich umständlich werden, weshalb ich einen etwas anderen Weg eingeschlagen habe.

Käufliches β -Naphtol (Schmp. 121^o C.) wurde in einem Kolben in viel Aether gelöst; zur Lösung setzte ich auf 100 g β -Naphtol nach und nach 160 g wasserfreies Eisenchlorid. (Theorie verlangt 113 g Eisenchlorid.) Das Chlorid löst sich mit dunkelgrüner Farbe unter so bedeutender Erwärmung, dass der Aether ins Kochen geräth. Nach beendigtem Eintragen wird das Gemisch am aufsteigenden Kühler bis zum schwachen Sieden des Aethers während 30—40 Stunden (oder mehrere Tage) erwärmt. Bei grössern Beschickungen soll das Erwärmen noch länger dauern. Nach und nach scheidet sich ein dunkles Pulver aus. — Von Zeit zu Zeit nimmt man Proben heraus, um den Grad der Einwirkung kennen zu lernen.

Ich verfuhr gewöhnlich wie folgt:

Ein bis zwei Cubikcentimeter der ätherischen Flüssigkeit wurden in ein Reagensglas gebracht, hierzu das mehrfache Volumen salzsäure-

¹⁾ Diese Berichte VII, 1252.

haltiges Wasser gesetzt und damit erwärmt. Der Aether verdampft, das Naphtol löst sich nach und nach in Wasser auf, während das Dinaphtol zuerst als dunkles, dickflüssiges Oel an der Oberfläche bleibt, allmählich jedoch zum festen Klumpen wird und dann zu Boden sinkt. Beim Erkalten krystallisirte das β -Naphtol in weissen, glänzenden Blättchen aus. (Schmp. 121° C.)

War viel Naphtol ausgeschieden, so erhitze ich die ätherische Naphtol-Eisenchloridlösung weiter unter Rückfluss, andernfalls wurde der Aether abdestillirt, wobei mit den letzten Partien eine beträchtliche Menge Salzsäure entwich. Der Rückstand bildete eine chocoladenbraune, sandig pulverige Masse und besteht aus Dinaphtol, Eisenchlorid und Eisenchlorür. Ich übergoss die Masse mit Wasser (bedeutende Erwärmung), setzte dann Kreidepulver oder Baryumcarbonat hinzu, wodurch ein Aufschäumen (Kohlendioxyd) stattfand und Eisenoxydhydrat in braugelben Flocken sich ausschied. Dieses Metallhydrat veranlasst, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Baryum- oder Calciumverbindungen, dass schmierige Substanzen, welche sonst beim weitem Verfahren gelöst würden, nun zurückbleiben. Hierauf fügte ich zur Reaktionsmasse überschüssige Natronlauge und erwärmte auf dem Wasserbade, wobei das Dinaphtol in Lösung ging. Die filtrirte, weinroth gefärbte Flüssigkeit versetzte ich nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure; alsdann schied sich das Dinaphtol in grauweissen Flocken aus. Das Ausziehen mit Lauge wurde so oft wiederholt, als diese noch etwas aufnahm, beziehungsweise in einer Probe durch Mineralsäuren ein Niederschlag entstand. Das ausgeschiedene und vollständig ausgewaschene Dinaphtol kochte ich entweder mit vielem Wasser aus, oder ich behandelte dasselbe, nach vorherigem Trocknen auf dem Wasserbade, mit vielem siedenden Ligroïn und entfernte so noch allfällig vorhandenes Naphtol, im ersten Falle durch Wasser, im zweiten durch Ligroïn. Allerdings ist die Beseitigung nicht ganz vollständig. — Schliesslich löste ich das β -Dinaphtol in kochendem Benzol. Aus der braunen Lösung setzten sich beim Erkalten kleine, gelblichweisse Nadeln bis Prismen ab, Schmp. 216° C. Dieselben krystallisirte ich einige Mal aus heissem Benzol um. Ich erhielt so das Dinaphtol in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 218° C. (corrigirt) schmolzen.

Die Ausbeute betrug 60 pCt. der theoretischen Menge. So erhielt ich z. B. aus 200 g β -Naphtol 120 g reines β -Dinaphtol, und ein anderes Mal aus 100 g β -Naphtol 63 g reines β -Dinaphtol.

Ehe ich zu dem eben besprochenen Verfahren kam, stellte ich das Dinaphtol wenigstens zum Theil in anderer Weise dar.

Der dunkle, sandig pulverige Aetherrückstand (siehe oben) wurde zunächst durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure von den Eisen-

salzen befreit. Das Dinaphtol blieb dann als dunkelbraune, etwas zähe Masse zurück; aus dieser zog ich das unveränderte β -Naphtol mit viel heissem Ligroin aus. Das rohe Dinaphtol wurde hierauf aus siedendem Benzol krystallisirt, woraus es sich beim Erkalten in dunkeln Nadeln absetzte (Schmp. unter 210° C.), denen noch viel Schmiere anhaftete. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Benzol bekam ich den reinen Körper.

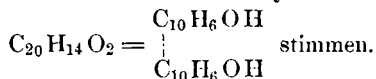
Bei anderen Versuchen löste ich das rohe, aber von den Eisensalzen und unverändertem Naphtol schon befreite β -Dinaphtol in vielem Alkohol, verdünnte die dunkel gefärbte Lösung mit Wasser auf das 2—3fache Volumen und kochte sie während einiger Stunden mit Thierkohle. Die filtrirte Flüssigkeit war weingelb und klar. Aus derselben schied sich das Dinaphtol nach dem Einengen in weissen, glasglänzenden Nadeln aus (Schmp. 214° C.), welche durch Umkrystallisiren aus Benzol vollends rein erhalten wurden.

Wiedernm andere Male behandelte ich das β -Dinaphtol, nachdem die Eisensalze und das uncondensirte Naphtol entfernt worden waren, mit verdünnter Natronlauge und entfernte aus der trüben Lösung einen Theil der Schmieren durch partielle Fällung mit Salmiak. Der Salmiak schied zuerst schwarze, dann nach und nach immer hellere, zuletzt hellgraue Flocken ab. Aus der so vorbereiteten Lösung fällte ich das β -Dinaphtol mit Salzsäure. Dasselbe war nach dem Trocknen ziemlich dunkel gefärbt, auch krystallisirte es aus heissem Benzol in braunen Nadeln, denen immer noch etwas Schmiere anhaftete. Die Krystalle löste ich in Aether, kochte die Lösung, behufs Entfärbung, mit Thierkohle oder fällte sie partiell mit Ligroin, wobei zuerst dunkle, hierauf immer mehr helle und zuletzt nahezu weisse Substanz sich ausschied. Das Filtrat vom Niederschlag wurde abdestillirt und aus dem Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol reines Dinaphtol erhalten.

Auf noch andere Abänderungen des Verfahrens bei der Darstellung von reinem β -Dinaphtol trete ich nicht näher ein.

Das reine β -Dinaphtol krystallisirt aus Alkohol in langen, flachen, weissen, glasglänzenden Nadeln, aus verdünnten Lösungen in Benzol in mehr prismatischen Nadeln, dagegen aus heiss gesättigten, concentrirten Lösungen in rundlichen, weissen Blättchen. Der Schmelzpunkt lag bei 216° , corrigirt 218° C., wie Dianin ihn angiebt.

Eine Elementaranalyse lieferte Zahlen, welche auf die Formel



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	83.73	83.91 pCt.
Wasserstoff	5.14	4.89 „

Destillation von β -Dinaphtol.

Dianin theilt mit, β -Dinaphtol zerfalle beim Destilliren in Naphtol.

Diese Metamorphose, bei welcher zwei durch Kohlenstoffbindung an einander geknüpfte Naphtolreste getrennt werden, muss überraschen, wesshalb ich ebenfalls einige Destillationsversuche vornahm.

Mehrere Gramm reines Dinaphtol wurden in einer kleinen Retorte erhitzt. Das Dinaphtol schmolz zu einer klaren, licht braun-gelben Flüssigkeit, die beim stärkeren Erhitzen dunkler und zuletzt schwarz wurde. Dann trat gefärbter Dampf auf, welcher im Halse des Retörtchens ein gelbes Oel bildete, das bald krystallinisch erstarrte. Rückständig blieb etwas Kohle.

Das Destillat kochte ich mit Wasser aus, in dem sich ein nicht unerheblicher Theil löste. Aus der filtrirten Lösung krystallisirten beim Erkalten kleine weisse Blättchen, die bei 121° C. schmolzen und auch sonst alle Eigenschaften des β -Naphtols zeigten. Die in Wasser unlösliche Substanz war Dinaphtol. Der Schmelzpunkt lag bei 214° C. (uncorrigirt).

Verschiedene Versuche verliefen im Ganzen in ähnlicher Weise. Doch ist zu bemerken, dass beim brüsken Erhitzen des β -Dinaphtols mehr Kohle entsteht, auch mehr Naphtol erhalten wurde, sowie umgekehrt.

Unter solchen Verhältnissen war vorauszusetzen, dass der Dampf aus β -Dinaphtol in der Nähe von dessen Siedepunkt im Wesentlichen das normale, dagegen bei höherer Temperatur ein bedeutend kleineres Volumgewicht zeigen würde.

Die Bestimmung der Dampfdichten wurde, nach V. Meyer's Gasverdrängungsmethode, im Bleibad und in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Einmal operirte ich bei relativ niedriger Temperatur, so dass die Substanz nur langsam in Dampf überging, andere zwei Male bei einer Temperatur, wo sie sehr rasch verdampfte. Die Dampfdichte stimmte im ersten Falle ganz überwiegend auf β -Dinaphtol, in den anderen Fällen auf das β -Naphtol.

Dampfdichte bei relativ niedriger Temperatur:

Gefunden	Berechnet auf $C_{20}H_{14}O_2$
9.52	9.87 pCt.

Dampfdichten bei höherer Temperatur:

Gefunden	Berechnet auf $C_{10}H_8O$
5.02	5.75
	5.99 pCt.

Pikrinsäureverbindung des β -Dinaphtols.

Um das β -Dinaphtol weiter zu charakterisiren, stellte ich dessen Pikrinsäureverbindung dar.

Dinaphtol und Pikrinsäure wurden im Verhältniss von 1 zu 2 Molekülen in warm gesättigter, benzolischer Lösung zusammengebracht. Nach mehreren Stunden setzten sich gelblich weisse, spiessförmige Krystalle an, welche mehrmals umkrystallisirt fast weiss wurden. Sie schmolzen bei 174° C. (uncorr.), sind in Benzol leichter löslich wie Dinaphtol, lösen sich auch ziemlich leicht in Alkohol. Beim längeren Liegen an der Luft verändert sich diese Verbindung und färbt sich gelb.

Der Pikrinsäuregehalt der Verbindung (ermittelt unter Darstellung von Ammoniumpikrat) entsprach der Formel:

$$[\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}].$$

	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	61.31	61.56 pCt.

Reduktion des β -Dinaphtols.

Es liess sich erwarten, dass aus dem β -Dinaphtol bei höherer Temperatur durch Zinkstaub ein Dinaphtyl entstehen würde.

Ich zerrieb das β -Dinaphtol mit dem fünffachen Gewicht an Zinkstaub, brachte das innige Gemisch in eine kleine Retorte, schüttete auf dasselbe noch die gleiche Menge Zinkstaub und erhitzte langsam. Bald trat eine heftige Reaktion ein; aus der Mischung wurde gelblicher Dampf ausgestossen, welcher sich im Retortenhalse zu einem dunkeln Oel condensirte, das bald in eine röthlich gelbe, körnig krystallinische Masse überging. Diese wurde mit etwas Alkohol zerrieben und dann erhitzt. Rothe Substanz ging in Lösung, während ein noch gelb gefärbtes Pulver zurückblieb. Dasselbe löste sich leicht in warmem Benzol und schoss daraus in gelblichen Blättchen an, welche ich wiederholt aus Benzol umkrystallisirte und dabei heller aber nicht ganz farblos erhielt.

Die Blättchen bestehen, wie eine nähere Betrachtung ergibt, aus verflachten und federbartartig an einander gereihten Nadeln. Sie sublimirten beim vorsichtigen Erhitzen unter Hervorgehen von nur noch spurenweise grüngelblich gefärbten, lockeren, nadeligen bis blätterigen Bildungen. Die Verbindung schmolz, ob sublimirt oder nicht sublimirt, bei 154° C.

Ihre Analysen stimmten auf die Formel eines Dinaphtyls, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$.

	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	94.53	94.63	94.49 pCt.
Wasserstoff	5.41	5.34	5.51 »

Das Dinaphtyl löste sich leicht in Benzol und Aether, schwieriger dagegen in Alkohol.

Aus den Eigenschaften des Reduktionsproduktes vom β -Dinaphtol wird zweifellos, dass in demselben speciell das α -Dinaphtyl (Schmelzpunkt 154° C.) vorliegt.

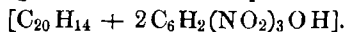
Das β -Dinaphtol selbst lässt sich hiernach auch bezeichnen als ein dihydroxyliertes α -Dinaphtyl.

Pikrinsäureverbindung des α -Dinaphtyls.

Diese Verbindung scheint noch nicht bekannt zu sein.

Werden α -Dinaphtyl und Pikrinsäure in warmer Benzollösung (Verhältniss 1 zu 2 Molekül) vermischt, so scheidet sich ein nadelig krystallinischer Körper aus. Derselbe wurde wiederholt aus Benzol umkrystallisirt und bildete alsdann rothbraune, nur wenig glänzende Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° C. An der Luft zersetzt sich diese Verbindung; sie wird gelb.

Der Pikrinsäuregehalt derselben entsprach der Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	64.31	64.33 pCt.

β -Dinaphtylenoxyd.

Eine solche Verbindung erwähnt zuerst Dianin¹⁾, welcher sie aus dem β -Naphtol durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt und in neuerer Zeit²⁾ ausführlicher beschrieben hat. — Dieselbe bildet farblose, nur schwach fluorescirende Nadeln vom Schmelzpunkt 154° C.

Als die letzte Publikation erschien, waren die in Folgendem mitgetheilten Versuche schon ausgeführt.

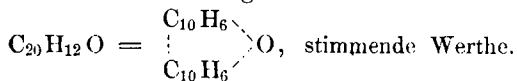
Ich erhitzte eine innige Mischung von 1 Theil β -Dinaphtol und 4 Theilen Chlorzink 6—8 Stunden auf circa 270° C. Die Versuchsröhren enthielten eine gleichartige, schwarzbraune, krystallinische Substanz. Sie wurde durch verdünnte Salzsäure von den Zinkverbindungen, durch verdünnte Natroulauge von noch unverändertem Dinaphtol befreit, dessen Menge mitunter beträchtlich war. Der gelbbraune, harte Rückstand liess sich destilliren. Dabei ergab sich eine graugelbe, grünstichige Masse. Ich habe dieselbe in heissem Benzol gelöst. Auf Zusatz von Weingeist krystallisirten aus der rothgelben, stark fluorescirenden Lösung gelbe, atlasglänzende Blättchen so reichlich, dass bald ein Magma entstand. Eine vollständige Entfärbung der Krystalle ist mir nicht gelungen. Durch Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln, dann wiederholtes Sublimiren bekam ich schliesslich nur

¹⁾ Diese Berichte VIII, 166.

²⁾ Diese Berichte XV, 1189.

noch schwach gelbliche, flache Nadeln mit grünlicher Fluorescenz. Sie schmolzen bei 157° C.

Eine Verbrennung lieferte auf die Formel eines Dinaphtylenoxyds,



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . .	89.45	89.55 pCt.
Wasserstoff . .	4.59	4.48 »

Auch stimmte zu der obigen Formel die Dampfdichte der Verbindung.

	Gefunden	Berechnet
	9.17	8.92
		9.26 pCt.

Das β -Dinaphtylenoxyd aus β -Dinaphtol löst sich reichlich in Benzol, Aether, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, nur wenig in Holzgeist und Weingeist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter rother Farbe aufgenommen, welche allmählich in's Braune übergeht.

Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylenoxyds.

Vermischt man β -Dinaphtylenoxyd und Pikrinsäure (1 Molekül zu 2 Moleküle) in heisser, benzolischer Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit tief weinroth. Beim Erkalten setzen sich glänzende Nadelchen ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und hierbei, wenn die Ausscheidung langsam stattfand, hübsch büschelförmig gruppirt erhalten wurden. Die Verbindung ist in heissem Benzol reichlich löslich, in kaltem dagegen schwer. Sie schmilzt bei 135° C. und wird beim Liegen an der Luft bald gelb.

Die Pikrinsäurebestimmung führte zur Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure . .	63.32	63.08 pCt.

Das hier besprochene Dinaphtylenoxyd erinnert in mancher Beziehung an eine Verbindung, welche von Knecht und Unzeitig¹⁾ aus β -Naphtol durch Destillation mit Bleioxyd, von Merz und Weith²⁾ durch Kochen des β -Naphtols bei Luftzutritt erhalten worden ist.

Das letztere Oxyd krystallisirt in silberglänzenden Blättchen. Seinen Schmelzpunkt fand ich, wie Merz und Weith, bei 161° C., denjenigen der Pikrinsäureverbindung ebenfalls bei 171° C. — Wie früher mitgetheilt, schmilzt das aus β -Dinaphtol dargestellte Dinaphtylen-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1724.

²⁾ Diese Berichte XIV, 200.

oxyd bei 157° C., sein Pikrat bei 135° C. Auch verhalten sich die beiden Oxyde zu concentrirter Schwefelsäure in ganz abweichender Weise. Bloss das direkte Derivat des β -Naphthols giebt mit dieser Säure eine Reihe von charakteristischen Farbenerscheinungen.

Hiernach muss wohl angenommen werden, dass die zwei β -Naphthylenoxyde verschiedenen Ursprungs nicht identisch, sondern gegen alle Erwartung, nur isomer sind.

Das β -Dinaphthol wird durch Chlorzinkammoniak und durch Chlorzinkanilin weit schwieriger angegriffen, wie die beiden einfachen Naphthole. — Auch bei 270—330° C. erfolgte die Reaktion nur langsam. Sie lieferte bei Anwendung der ersten Chlorzinkverbindung ein sekundäres, bei Anwendung der zweiten ein tertiäres Amin.

β -Dinaphthol und Chlorzinkammoniak.

Ein Gewichtstheil Dinaphthol wurde mit vier Gewichtstheilen Chlorzinkammoniak (Theorie erfordert circa 3 Gewichtstheile Dinaphthol und 2 Gewichtstheile Chlorzinkammoniak) fein zerrieben und im zugeschmolzenen Rohr auf 320—330° C. während circa 60 Stunden erhitzt. — Nach dem Erkalten besteht der Inhalt der Röhre aus einer honiggelben, glasartigen, unteren und einer dunklen, compacten, oberen Schicht. Erstere wird hauptsächlich von Zinkverbindungen, die letztere von organischer Substanz gebildet. Ich digerirte den Röhreninhalt zunächst mit verdünnter Salzsäure, um alles Zink zu entfernen. Ein organisches Amin wird nicht ausgezogen, denn auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak löste sich der zuerst entstandene Niederschlag wieder vollständig auf. Als Rückstand bleibt die Substanz der oberen Schicht. Dieselbe behandelte ich mehrmals mit verdünnter Natronlauge, um das noch unveränderte Dinaphthol zu entfernen, die Menge desselben ist jedoch selten gross. — Das Reaktionsprodukt bildete alsdann eine schwarzbraune, grobpulverige Masse. Sie wurde, nach vorherigem Trocknen, mit Ligroin enthaltendem Aether digerirt, in dem sich bis auf geringe Mengen eines schwarzen Körpers Alles löste. Die Lösung bildete eine gelbrothe, klare Flüssigkeit mit blauer Fluorescenz. Ich kochte dieselbe, um sie zu entfärben, mit etwas Thierkohle; dabei verschwand jedoch nur die fluorescirende Substanz, die Flüssigkeit blieb gelb. Hierauf destillirte ich den Aether ab und bekam einen stickstoffhaltigen Körper als gelblich weisse, körnig krystallinische Masse mit etwas gelbem Oel durchsetzt. Ich löste dieselbe in heissem Benzol auf, versetzte die Lösung mit Ligroin bis zum Eintritt einer bleibenden schwachen Trübung; allmählich bildeten sich Krystalle. Dieselben waren keilförmige, braune, durchsichtige Gestalten und erschienen büschelförmig gruppirt. In der davon abgessenen Mutter-

lange befand sich eine beträchtliche Menge gelbes Oel, welches alle weitere Krystallisation verhinderte. Der Schmelzpunkt der Verbindung war bei 154° C. Einige Elementaranalysen ergaben keine Werthe, aus denen eine plausible Formel sich hätte ableiten lassen. — Ich löste das Präparat deshalb in warmem Aether und versetzte die Lösung mit viel Weingeist, worauf allmählich lange, spießförmige, grauweisse, glänzende Nadeln sich ausschieden. Nach wiederholtem Umkrystallisiren auf gleiche Weise bekam ich die Verbindung in weissen Nadeln. Dieselben schmolzen bei 157° corr. 159° C. Auf hohe Temperatur erhitzt, zersetzt sich der Körper.

Seine Analysen führten zur Formel $C_{20}H_{13}N$, welche einem Dinaphtylenamin, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \vdots \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle NH$, entsprechen würde. Möglicher Weise allerdings sind die Formeln zu verdoppeln, also gleich $C_{40}H_{26}N_2$ und $HN \langle \begin{matrix} C_{20}H_{12} \\ \vdots \\ C_{20}H_{12} \end{matrix} \rangle NH$ zu setzen.

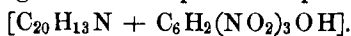
	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff . . .	89.59	90.01	89.99	89.89 pCt.
Wasserstoff . . .	5.15	4.84	4.95	4.87 »
Stickstoff . . .	4.98	—	—	5.24 »

Das Dinaphtylenamin (wie es vor der Hand heissen mag), löst sich reichlich in Aether, Benzol, Aceton, krystallisirt aber aus diesen Lösungsmitteln allein nicht, dagegen aus Aether-Alkohol, Benzol-Ligroin und Aceton-Ligroin; aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in weissen, glasglänzenden, rhombischen Blättchen. Von verdünnten Säuren wird das Amin nicht gelöst; Salze liessen sich nicht darstellen. Durch Chlorwasserstoff wurde die Lösung in Benzol nicht gefällt, auch enthielt der Verdampfungsrückstand kein Chlor. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper unter blutrother Farbe; kalte concentrirte Salpetersäure färbt ihn braun, warme Säure aber schwarz ohne ihn zu lösen. Durch Chloracetyl wird er unter Entwicklung von Chlorwasserstoff angegriffen.

Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylenamins.

Das Amin wurde in heisser, benzolischer Lösung mit Pikrinsäure vermischt. Beim Erkalten der dunklen Flüssigkeit schossen kleine schwarze, nadelige Bildungen an, welche sich sehr häuften, so dass schliesslich ein dicker Brei entstand. Ich krystallisirte die Verbindung noch einige Male aus kochendem Benzol um und erhielt sie so in hübschen, schwarzen Nadelchen mit schönem, violettblauem Glanze. Der Schmelzpunkt lag bei 217° C. (corr. 219° C.). An der Luft sind die Krystalle ziemlich beständig.

Der Pikrinsäuregehalt des Präparats entsprach der Formel:



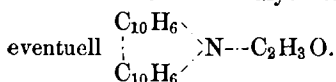
	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure . .	46.50	46.17 pCt.

Acetylrtes Dinaphtylenamin.

Um diese Verbindung darzustellen, brachte ich das Amin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid sowie wasserfreiem Natriumacetat in ein Kölbchen und erhitze einige Zeit auf 130° C.

Beim Erkalten der Mischung schied sich die Acetylverbindung als grauweiße, krystallinische Masse aus. Diese wurde zerrieben, ausgewaschen, hierauf in warmem Aether gelöst und Alkohol zugefügt. Aus der erkaltenden Lösung setzten sich feine, grauweiße Nadeln ab, welche ich durch wiederholtes Umkrystallisiren weiss bekam. Die Krystalle besitzen einen hübschen Atlasglanz, sind sehr reichlich löslich in Aether, schwieriger dagegen in Alkohol. Den Schmelzpunkt fand ich bei 144° (uncorr.).

Eine Elementaranalyse stimmte auf die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{NO}$, d. i.



	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . .	85.39	85.44 pCt.
Wasserstoff . .	5.09	4.85 »

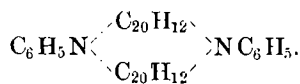
Chlorzinkanilin und β -Dinaphtol.

Ich habe eine innige Mischung von 1 Theil β -Dinaphtol und 4 Theilen Chlorzinkanilin unter Verschluss 10 — 20 Stunden auf 280—330° C. erhitzt. Der Röhreninhalt bestand nun aus einer gleichmässigen, dunkelgrauen Masse von krystallinisch blätteriger oder krystallinisch nadliger Struktur. Erstere Struktur trat namentlich ein, wenn höher wie 300°, letztere, wenn nicht so hoch erhitzt wurde. Druck enthielten die Röhren wenig oder gar keinen.

Ich erwärmte die Masse mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Chlorzink und Chlorzinkanilin in Lösung gingen. Die grün gefärbte Flüssigkeit enthielt bisweilen geringe Mengen einer dunkelbraunen, schmierigen Substanz, welche sich in überschüssigem Ammoniak nicht löste. Nach Entfernung der Zinkverbindungen kochte ich den dunklen Rückstand, um ihm noch unverändertes Dinaphtol zu entziehen, mit verdünnter Natronlauge. Doch fanden sich meistens nur geringe Mengen vor. Die ungelöste Masse war während des Erhitzens zähflüssig, erstarrte aber beim Erkalten vollständig. Ich behandelte sie mit warmem Aether, wobei, bis auf etwas schwarzes Pulver, Alles in

Lösung ging. Diese war dunkel gefärbt. Ich versetzte die Lösung mit mehr und mehr Ligroin, wodurch jeweilen eine Trübung entstand, welche beim tüchtigen Schütteln dunkelbraune Flocken lieferte. Als die Trübung eine weisse Farbe annahm, wurde filtrirt. Das Filtrat, eine klare, röthlichgelb gefärbte, blau fluorescirende Flüssigkeit, versuchte ich durch anhaltendes Kochen mit Thierkohle zu entfärben; die Fluorescenz verschwand, nicht die gelbe Farbe. Ich destillirte nun ab und erhielt eine gelblich krystallinische Masse, die von einem ganz dickflüssigen Oel durchsetzt war, welches vollends zu entfernen nur beim Arbeiten mit grösseren Mengen gelingt. Die ganze Masse löste sich in Aceton. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich gelbweisse Prismen einzeln aus, die später zu einem festen Kuchen verwachsen, in dem die einzelne Krystallform nicht mehr erkannt wurde. Die darüber befindliche Flüssigkeit, welche viel Oel enthielt, goss ich ab. Den krystallinischen Körper löste ich wieder in Aceton, aus dem er beim Stehen wie früher nur heller gefärbt anschoss. Das Umkrystallisiren wurde so oft wiederholt, bis die Lösung beinahe farblos war. Alsdann löste ich die Krystalle in heissem Benzol und setzte Alkohol hinzu. Beim Erkalten schied sich das Amin in schwach gelben, aber lebhaft diamantglänzenden Prismen aus. Aus Aether-Alkohol bekam ich die Verbindung in weissen Nädlechen, warzenförmige Gruppen bildend, welche untereinander zu einer Kruste verwachsen waren. Auf 144° C. erhitzt, wurde die Substanz flüssig; sie erstarrte glasartig und schmolz dann weit niedriger, schon bei 80° C.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse führen zum Ausdruck $C_{26}H_{17}N$, d. i. die Formel eines Dinaphtylenphenylamins, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \text{N}C_6H_5$. Möglicher Weise entsprechen aber erst die verdoppelten Formeln dem wirklichen Sachverhältniss, also $C_{52}H_{34}N_2$, das ist:



	Gefunden			Berechnet
Kohlenstoff .	90.90	90.74	90.79	90.96 pCt.
Wasserstoff .	5.18	5.09	5.06	4.96 »
Stickstoff .	4.22	—	—	4.08 »

Das Dinaphtylenphenylamin ist reichlich löslich in Benzol und Aether, mässig löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig, aber nicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Amin unter violetter Farbe, von concentrirter, warmer Salpetersäure unter gelber Farbe aufgenommen. Mit Eisenchlorid gekocht, entsteht eine Rothfärbung. Beim Erhitzen mit Benzotrichlorid und

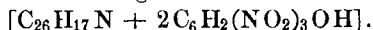
Chlorzink entwich Chlorwasserstoff und entwickelte sich eine cyanblaue Färbung, die später nach und nach ins Grüne umschlug.

Durch Chloracetyl wird die Verbindung nicht angegriffen, was ihrer Auffassung als tertiäres Amin entspricht.

Pikrinsäureverbindung des Dinaphtylenphenylamins.

Das Amin und die Pikrinsäure wurden in heissem Benzol gelöst und im Verhältniss von 1:2 Molekülen zusammengebracht. Aus der sofort weinroth gewordenen Flüssigkeit setzten sich beim Erkalten kleine rothbraune Nadeln ab und in kurzer Zeit waren Wandungen und Boden des Gefässes damit bedeckt. Ich reinigte diese Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol. Sie bildete noch immer rothbraune, aber nun lebhaft glänzende Nadelchen. An der Luft veränderte sie sich nur wenig. Ihr Schmelzpunkt ist 169° C. (uncorr.).

Der Gehalt der Verbindung an Pikrinsäure stimmte auf die Formel:



	Gefunden	Berechnet
Pikrinsäure	57.42	56.96 pCt.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass die Einwirkung von Chlorzinkanilin auf Dinaphtol bei etwa 360° C. anders verlief wie bei weniger hoher Temperatur. Ich erhielt neben viel schmieriger Substanz einen Körper, der in kleinen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirte, die beim Erhitzen auf 320° C. blau wurden ohne zu schmelzen.

Oxydation des β -Dinaphtols.

Durch Behandeln von β -Dinaphtol in verdünnter alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat erhielt ich nicht, wie a priori zu erwarten, Phtalsäure oder eine Diphtalsäure, sondern es entstand ein saurer Körper, dem nach Elementaranalyse und Analyse seiner Salze die Formel $C_{18}H_{12}O_4$ zukommt und über welchen ich später Näheres mitzuthellen beabsichtige.

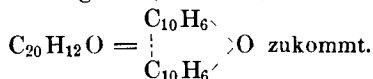
Zusammenfassung.

β -Naphtol und Eisenchlorid reagiren in ätherischer Lösung beim Erwärmen unter reichlicher Bildung von β -Dinaphtol, dessen Isolirung keine besondere Schwierigkeit bietet. Die Ausbeute betrug 60 und mehr Procent vom Gewicht des angewandten Naphtols.

Das β -Dinaphtol destillirt, wie schon Dianin angiebt, nicht unverändert über; ein Theil verwandelt sich in β -Naphtol und zwar umso mehr, je stürmischer erhitzt wird.

Durch erhitzten Zinkstaub wird das β -Dinaphtol reducirt unter Bildung von viel α -Dinaphtyl. Das β -Dinaphtol ist hiernach zu bezeichnen als ein dihydroxylirtes α -Dinaphtyl.

Durch Erhitzen mit Chlorzink geht das β -Dinaphtol in eine Verbindung über, welcher, nach Analyse und Dampfdichte, die Formel

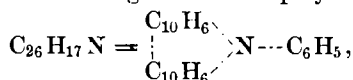


Dieser Körper hat viele Aehnlichkeit mit dem direkt aus β -Naphtol erhaltenen Dinaphtylenoxyd, ist aber doch nur isomer damit. Die beiden β -Dinaphtylenoxyde differiren in den Schmelzpunkten (157 und 161°) und mehr noch gilt dies für ihre Pikrinsäureverbindungen (171 und 135°). Auch ist das Verhalten der Oxyde zu concentrirter Schwefelsäure verschieden.

Dem Chlorzinkammoniak und Chlorzinkanilin gegenüber verhält sich das β -Dinaphtol um vieles indifferentere wie das α - und β -Naphtol. Doch wird es bei hoher Temperatur durch die erste Chlorzink-

verbindung in ein Dinaphtylenamin, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N} = \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \backslash \\ \vdots \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 / \end{array} \text{NH}$, durch

die zweite Chlorzinkverbindung in ein Dinaphtylenphenylamin,

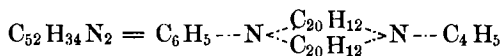


übergeführt.

Möglicherweise indessen sind die Formeln zu vervielfachen — etwa zu verdoppeln — also gleich:



und



zu setzen.

Das Dinaphtylenamin und ebenso das Dinaphtylenphenylamin krystallisiren leicht; sie zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu destilliren. — Durch Chloracetyl bleibt das phenylirte Amin unverändert, das andere Amin wird angegriffen.

Sein Acetylderivat, $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_6 \backslash \\ \vdots \\ \text{C}_{10}\text{H}_6 / \end{array} \text{NC}_2\text{H}_3\text{O}$, ist leicht rein und in guten Krystallen zu erhalten.

Weiter sind die wohl charakterisirten und wenig löslichen Pikrate der Amine dargestellt worden, nämlich:

$[\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{N} + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$ und $[\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N} + 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}]$.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.