

Durch Natriumäthylat wird der Körper schon in der Kälte verseift. Das Natronsalz löst sich nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser auf. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch und scheidet aus den Salzen der meisten Metalle Niederschläge ab. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz in feinen Nadelchen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_7N_2O_3Na$
C	35.6	36.1 pCt.
H	4.4	4.2 »
N	13.7	13.9 »

Um festzustellen, ob beide Amidradikale des Harnstoffs oder nur eins, oder drittens auch die Methylengruppe des Acetessigäthers sich an der Reaction beteiligen, werde ich die Einwirkung von substituirten Harnstoffen auf Acetessigäther studiren und ferner auch andere Körper, welche die Ketongruppe enthalten, in den Kreis der Untersuchungen ziehen.

Leipzig, den 20. December 1883.

Physikalisch-Chemisches Laboratorium.

533. C. Graebe und Ph. A. Guye: Ueber Hydrüre des Naphthalins.

(Eingegangen am 23. December.)

I. Naphthalintetrahydrür.

Vor einiger Zeit hat Agrestini¹⁾ mitgetheilt, dass er bei Versuchen, das Naphthalintetrahydrür nach der Methode darzustellen, die der Eine von uns früher angegeben hat, ein Gemenge von Naphthalin und Naphthalinhexahydrür erhalten habe. Es erschien uns dieses Resultat um so auffallender, als wir kurz vor Kenntnissnahme obiger Mittheilung von Neuem Naphthalintetrahydrür dargestellt hatten und unsere Versuche die früheren Ergebnisse vollkommen bestätigten. Wir haben nun gefunden, dass die Verschiedenheit der Resultate von Agrestini und uns auf Temperaturdifferenz zurückzuführen ist. Wir hatten bei der Darstellung des Naphthalintetrahydrürs aus 10 g Naphthalin, 3 g amorphem Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure (127° Siedepunkt) die beste Ausbeute erhalten, wenn das Thermometer des Luftbades bei 220—240° stand und letztere Temperatur nicht überschritten wurde. Controlversuche mit einem Thermometer im Inneren der

¹⁾ Gazz. chim. XII, 491. Auszug diese Berichte XVI, 796.

eisernen Röhre, in welcher sich die zugeschmolzenen Glasröhren befanden, zeigten, dass in derselben die Temperatur 10—15° niedriger ist. Bei unseren Darstellungen waren daher die Röhren bis auf 210 bis 225° erwärmt worden und liessen wir die Temperatur von 225° nicht übersteigen. Die Zeit des Erhitzens betrug 7—8 Stunden. Unter diesen Umständen hatte sich nie freies Jod in den Röhren ausgeschieden. 10 g Naphtalin lieferten im Durchschnitt 7—8 g reines Tetrahydrür. Bei der Rektification grösserer Mengen wurde nur eine äusserst geringe Quantität eines Kohlenwasserstoffs erhalten, dessen Siedepunkt dem des Hexahydürs entsprach. Als reines Naphtalintetrahydrür nochmals mit Jodwasserstoff und Phosphor während 7 Stunden auf 215—225° erwärmt wurde; hatte sich der Siedepunkt nicht geändert, gab die Analyse wieder Zahlen, die dem Tetrahydrür entsprechen (Analyse IV). Da der eine von uns früher die analytischen Resultate nicht mitgetheilt hatte, so führen wir sie zusammen mit unseren neuen Bestimmungen an.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₂	I.	II.	Gefunden III.	IV.
C	90.91	90.64	91.05	90.40	90.97 pCt.
H	9.09	9.24	9.25	9.10	9.08 »

Bei mehreren Analysen wurde ein und selbst mehrere Procent Kohlenstoff zu wenig erhalten. Wir schrieben dies anfangs einem Gehalt von Jod her, da nach dem Destilliren mit Natrium die Verbrennungen gut stimmende Werthe lieferten.

Als wir aber dann nach einiger Zeit den Kohlenwasserstoff wieder analysirten, gaben die Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen erheblich weniger als 100 pCt. Es rührt dies von der Bildung sauerstoffhaltiger Körper durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft her.

Dasselbe Naphtalintetrahydrür, welches frisch destillirt, die analytischen Werthe II gab, lieferte drei Tage später nur noch 99 pCt. für Kohlenstoff und Wasserstoff.

C	90.11 pCt.
H	8.85 »
	<hr/> 98.96 pCt.

Der Kohlenwasserstoff war in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäss aufgehoben worden. Als die Analyse nach drei Monaten wiederholt wurde, fanden wir folgende Zahlen:

	I.	II.
C	86.51	86.61 pCt.
H	8.79	8.88 »
	<hr/> 95.30	95.49 pCt.

Analyse I. ist mit dem oxydirten Kohlenwasserstoff direct ausgeführt worden. Um zu constatiren, dass weder eine Aufnahme von Wasser noch eine blosse Absorption von Sauerstoff vorlag, wurde die Analyse II. mit demselben Material ausgeführt, nachdem es bis auf 180° erwärmt worden war. Entweichen von Wasser war nicht zu bemerken.

Dasselbe Produkt wurde dann destillirt, es ging zuerst unverändertes Hydrür über, welches über Natrium rektificirt folgende analytische Werthe lieferte:

C	90.39 pCt.
H	<u>9.11</u> »
	99.50 pCt.

dann trat Wasserabspaltung ein und es blieb ein sauerstoffhaltiges Harz zurück, welches in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt wurde. Es bildete ein nicht fest werdendes, dickes, fast farbloses Oel. Die Analyse gab folgende Werthe:

C	84.39 pCt.
H	<u>7.55</u> »
	91.94 pCt.

Der Formel $C_{10}H_{10}O$ würden 82.2 pCt. Kohlenstoff und 7.2 pCt. Wasserstoff entsprechen.

Den Siedepunkt des Naphtalintetrahydrürs¹⁾ hatte der Eine von uns früher 12° niedriger gefunden wie Naphtalin und ihn mit Zugrundelegung des von Geissler angenommenen Naphtalinsiedepunkts 217° zu 205° berechnet. Wir sind wieder genau zu demselben Resultat gelangt, so dass der Siedepunkt des Naphtalintetrahydrürs zu 206° angenommen werden muss, wenn der des Naphtalins gleich 218° als Grundlage der Berechnung dient. Die Dampfdichte mit dem Hofmann'schen Apparat im Anilindampf bestimmt, entspricht der Formel $C_{10}H_{12}$.

Berechnet	Gefunden
Dichte 4.57	4.58

Sulfonsäure des Naphtalintetrahydrürs.

Wir haben auch die Sulfonsäure des Tetrahydrürs nochmals dargestellt und analysirt und die früheren Angaben des Einen von uns bestätigt gefunden. Wir fügen als Ergänzung der ersten

¹⁾ In meiner ersten Mittheilung über Naphtalintetrahydrür steht in Folge eines Druckfehlers, dass sich dasselbe leicht mit Pikrinsäure verbindet. Statt leicht muss nicht gesetzt werden. Ich hatte nicht besonders bisher darauf aufmerksam gemacht, da in den Lehrbüchern (wie z. B. in demjenigen von Beilstein) obige Angabe richtig gestellt worden war. Graebe.

Mittheilung die analytischen Resultate an. Das Naphtalintetrahydrür wurde mit der 3—4fachen Menge concentrirter Schwefelsäure etwa 3 Stunden auf 40° erwärmt. Hierbei entstand wesentlich nur Monosulfosäure, während bei 100° auch Bisulfosäure sich bildet.

Die Naphtalintetrahydrürsulfosäure (aus dem Barytsalz erhalten) besteht aus in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen. Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich reichlich löslich und krystallisirt in Tafeln.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}SO_3Na + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden		
C	51.28	50.80	—	pCt.
H	4.70	5.19	—	»
Na	9.87	9.90	—	»
H ₂ O	6.6	6.0	6.4	»

Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in Tafeln, ist in heissem Wasser leicht, weniger in kaltem löslich. Auch in Alkohol ist es reichlich löslich. Den Analysen nach scheint das Salz wie das Tetrahydrür Neigung zur Oxydation zu besitzen oder leicht etwas Krystallwasser zurück zu behalten. Es wurde etwas zu wenig Kohlenstoff und Baryt gefunden. Der gefundene Wasserstoffgehalt zeigt aber auch bei diesem Salz, dass eine Sulfosäure des Tetrahydrürs vorliegt.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba$	Gefunden		
C	42.93	42.41	41.43	— pCt.
H	3.94	3.96	4.25	— »
Ba	24.51	24.06	24.01	23.85 »
$\frac{1}{2}H_2O$	4.61	4.55	—	— »

II. Naphtalinhexahydrür.

Das Hexahydrür des Naphtalins hatte zuerst Wreden¹⁾ durch 55stündiges Erhitzen von 4 g Naphtalin mit $\frac{1}{2}$ g rothem Phosphor und 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 245° dargestellt. Agrestini erhielt es, wie erwähnt, als er Naphtalin mit den für die Gewinnung des Tetrahydrürs berechneten Mengen Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 235° erwärmte. Hierbei hatte sich Jod ausgeschieden und war ein Gemenge von Naphtalin und Hexahydrür erhalten worden, aus dem er 48 pCt. des letzteren isoliren konnte. Es erschien natürlich zweckmässiger, bei der Darstellung des Hexahydrürs so viel Phosphor zuzugeben, dass keine Jodausscheidung entstehen kann. Unter folgenden Bedingungen erhielten wir eine reichliche Aus-

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie von Beilstein 1200.

beute an Naphtalinhexahydrür. Die Röhren wurden mit 6.7 g Naphtalin, 3 g rothem Phosphor, 9 bis 10 g Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) während 8—10 Stunden auf 240—250° erwärmt. In den Röhren war kein freies Jod ausgeschieden, sie enthielten aber etwas Jodphosphonium. Das Gewicht des gebildeten, flüssigen Kohlenwasserstoffs war fast genau so gross als das des angewandten Naphtalins und nach der Rectifikation wurden 80—85 pCt. Hydrür erhalten, welches von 198—200° überging. Dasselbe ist Hexahydrür. Unverändertes Naphtalin war nicht mehr vorhanden.

	Berechnet	Gefunden
C	89.55	88.97 pCt.
H	10.45	10.67 »

Den Siedepunkt fanden wir 18.5 bis 18° tiefer wie Naphtalin.

Das Naphtalinhexahydrür siedet also bei 199.5—200°. Es stimmt dies mit der Angabe Wreden's (195—200°), aber nicht mit der Bestimmung von Agrestini, der den Siedepunkt (Thermometer ganz im Dampf) bei 764 mm Druck zu 204—205° angiebt. Nach unseren Beobachtungen ist diese Angabe zu hoch und rührt vielleicht daher, dass das Hexahydrür schon durch die Luft etwas oxydirt war. Wir haben bei all' diesen Hydrüren gefunden, dass dann der Siedepunkt steigt.

Naphtalinbihydrür.

Nach Berthelot bildet sich ein bei 200—210° siedendes Naphtalinbihydrür beim Erwärmen von Naphtalin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280°. Es liegt hier vermuthlich eine durch das freie Jod bewirkte Umwandlung der zuerst gebildeten wasserstoffreicheren Hydrüre in Bihydrür vor. Wir haben direct aus Naphtalin Jodwasserstoffsäure und Phosphor kein Bihydrür erhalten können. Dagegen haben wir von neuem constatirt, dass aus Naphtalintetrahydrür¹⁾ durch Behandeln mit Brom ein Bihydrür gewonnen werden kann. Naphtalintetrahydrür wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom (etwas mehr wie 2 Atome) zugefügt. Das entstandene Bromür liefert sowohl bei der direkten Destillation als bei vorherigem Erwärmen mit alkoholischem Kalihydrat neben Naphtalin einen bei 212° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich nicht mit Pikrinsäure verbindet. Abgekühlt erstarrt das Bihydrür und schmilzt ungefähr bei 8—10°. Die Ausbeute an Bihydrür war keine gute.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₀	Gefunden	
C	92.31	91.94	92.03 pCt.
H	7.69	7.96	7.92 »

Genf, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte V, 679.