

Eine Lösung von Ammoniumferrosulfat zeigte nach gewichtsanalytischer Bestimmung in 50 ccm einen Gehalt von 0.2707 g Eisen. Durch Titration mittelst verschiedener auf spectralanalytischem Wege eingestellter Permanganatlösungen wurden in den gleichen Volumen derselben Flüssigkeit gefunden:

- I. 0.2716 g Eisen
- II. 0.2712 g »
- III. 0.2699 g »
- IV. 0.2706 g »

Ein Magneteisenerz, welches nach der Gewichtsanalyse 68.81 pCt. Eisen enthielt, zeigte bei der Titration nach obiger Methode einen Gehalt von 68.70 pCt.

Frisch umkrystallisiertes Ammoniummolybdat, welches 54.36 pCt. Molybdän enthalten soll, besass nach der Titration mittelst spectroscopisch eingestellter Permanganatlösung einen Molybdängehalt von 54.65 pCt. In frisch bereitetem Mohr'schem Salz wurde auf gleiche Weise gefunden 14.40, berechnet 14.29 pCt. Eisen.

### 322. Reinhard Klopsch: Kurze Mittheilung über das Benz- $\beta$ -naphthylamid und das $\beta$ -Dinaphthylamin.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\beta$ -Naphthylamin entsteht unter Salzsäureentwicklung Benz- $\beta$ -naphthylamid. Dasselbe ist bisher in kleinen, strohgelben Körnchen erhalten worden, welche bei 141–143° schmelzen<sup>1)</sup>.

Diese beiden Angaben sind dahin zu berichtigen, dass das Benz- $\beta$ -naphthylamid in reinem Zustande völlig farblose Nadeln bis zu 1 cm Grösse bildet und constant bei 157° schmilzt.

Durch Lösen des unreinen Reactionsproducts in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung nicht rein zu erhalten. Es scheiden sich dabei immer, wenn auch in geringer Menge, braune Verunreinigungen mit aus. Beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig bleiben die letzteren dagegen gelöst, und man erhält sehr leicht die oben angegebenen farblosen Nadeln. Die Ana-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 59.

lysen und das Verhalten des Körpers bei allen mit ihm ausgeführten Reactionen lieferten den Beweis für die völlige Reinheit des Amids.

Bei der Darstellung des letzteren wurde daher folgendermassen verfahren: Die aus  $\beta$ -Naphthylamin und Benzoylchlorid erhaltene Schmelze wird pulverisirt, wiederholt mit verdünnter Sodalösung gewaschen, in heissem Benzol gelöst und die ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt.

Dabei hatte sich in einem Falle ein Nebenproduct gebildet, welches von Alkohol und Aether nicht gelöst wurde. Der aus gelben Körnchen bestehende Körper löste sich dagegen in Eisessig und Benzol in der Wärme auf und schied sich aus beiden in Form von hellgelben, glänzenden Nadelchen aus, welche bei  $293^{\circ}$  schmolzen. Der Körper hat alle Eigenschaften des von Claus und Richter<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Dinaphtylamin und Benzoëssäure durch Einwirkung von Phosphorpenoxyd dargestellten Phenylnaphtacridins, welches gleichfalls aus  $\beta$ -Dinaphtylamin und überschüssigem Benzoylchlorid erhalten wurde<sup>2)</sup>.

Ber. für $C_{27}H_{17}N$		Gefunden
C	91.27	90.95 pCt.
H	4.79	4.94 »
N	3.94	4.09 »
100.00		

Diese Verbindung konnte nur dadurch entstanden sein, dass bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\beta$ -Naphthylamin das  $\beta$ -Dinaphtylamin gebildet wurde, und dieses mit überschüssigem Benzoylchlorid in Reaction getreten war. Die Vermuthung lag nahe, dass das bei der Verbindung von Benzoylchlorid mit  $\beta$ -Naphthylamin austretende Salzsäuregas die Bildung des  $\beta$ -Dinaphtylamins verursacht habe.

In der That stellte es sich heraus, dass geschmolzenes  $\beta$ -Naphthylamin bei  $170$ — $190^{\circ}$  durch Salzsäuregas unter Bildung von Salmiak quantitativ in das  $\beta$ -Dinaphtylamin verwandelt wird.

Das in starkem Strome eingeleitete Gas wurde vollkommen absorbirt, und nach etwa 10 Minuten erstarrte die Masse. Dieselbe wurde mit heissem Wasser gewaschen und in viel siedendem Alkohol gelöst; es schieden sich daraus stark glänzende, silberweisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $170.5^{\circ}$ . Dieselben haben alle Eigenschaften des  $\beta$ -Dinaphtylamins. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{20}H_{15}N$		Gefunden
C	89.22	89.93 pCt.
H	5.58	5.69 »
N	5.20	5.12 »
100.00		

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1595.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 2029.

Es genügt übrigens, die von Salmiak befreite Schmelze einige Male mit wenig heissem Alkohol auszuziehen; der noch ungelöst gebliebene Theil besteht aus völlig reinem  $\beta$ -Dinaphtylamin in Form kleiner Schüppchen.

Offenbar ist beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes  $\beta$ -Naphtylamin das Dinaphtylamin dadurch entstanden, dass 1 Molekül gebildetes salzsaures  $\beta$ -Naphtylamin sich mit 1 Molekül der unveränderten Base unter Austritt von Salmiak verband.

Die analoge Reaction war beim  $\alpha$ -Naphtylamin bereits bekannt; dasselbe bildet mit seinem Chlorwasserstoffsaltz bei 150° in zugeschmolzenen Röhren  $\alpha$ -Dinaphtylamin. Indess gelingt es nicht, durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in geschmolzenes  $\alpha$ -Naphtylamin das  $\alpha$ -Dinaphtylamin zu erhalten; es wird nur das salzsaure Salz gebildet. Dasselbe findet beim Anilin und *p*-Toluidin statt.

Würzburg, Universitätslaboratorium, am 8. Juni 1885.

### 323. A. Ladenburg: Ueber synthetische Pyridin- und Piperidinbasen.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Die Untersuchung der aus Pyridin-Propyljodür und -Isopropyljodür durch Erhitzen auf 290° entstehenden Basen, über deren Resultate schon einige vorläufige Mittheilungen gemacht wurden, habe ich nun in grösserem Maassstab wieder aufgenommen, um einige wichtige, früher unklar gebliebene Punkte aufzuhellen. Vor Allem bedurften die Oxydationsprodukte, die damals erhalten worden waren, nähere Aufklärung.

Früher war nämlich gezeigt worden, dass beim Erhitzen der Pyridinammoniumjodüre, neben jodwasserstoffsauerm Pyridin, die Jodhydrate zweier isomerer substituierter Pyridinbasen gebildet werden, die durch ihre verschiedenen Siedepunkte getrennt wurden. Beide Basen lieferten aber bei der Oxydation  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure, bei der höher siedenden Base konnte daneben noch eine kleine Menge von Picolinsäure isolirt werden. Deshalb wurde damals die niedriger siedende Base als der  $\gamma$ -Reihe, die höher siedende Base als die  $\alpha$ -Reihe zugehörig angesehen. Es war aber ganz klar und wurde auch damals ausgesprochen, dass eine vollständige Trennung der Basen durch