

schlag, der auf dem Filter rothen Oberflächenglanz zeigt und in reinem Wasser schon in der Kälte sehr leicht löslich ist.

Das freie Triamidotriphenylamin,  $N(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$ , wird aus der Lösung des salzsauren Salzes in farblosen Nadeln gefällt. An der Luft ist die Base ziemlich beständig. Aus Benzol umkrystallisirt, schmolz sie bei  $230^0$  und ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	19.01	19.30 pCt.

Acetyltriamidotriphenylamin,  $N(C_6H_4NH \cdot C_2H_3O)_3$ , krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die bei  $240^0$  noch nicht schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	69.66	69.23 pGt.
H	6.45	5.76 "

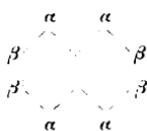
Die Untersuchung beabsichtige ich fortzusetzen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

#### 429. A. Prager: Ueber einige Derivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 5. August.)

Die durch das bekannte Schema:



ausgedrückte Constitution des Naphtalins ist trotz zahlreicher schöner, in dieser Richtung angestellter Untersuchungen noch nicht in allen Einzelheiten erwiesen. Ermittelt ist, dass das Naphtalin zwei gleichwerthige Benzolkerne enthält<sup>1)</sup>, dass in einem Kern sich zwei gleichartige Wasserstoffatome ( $\alpha$ -Wasserstoffatome) und zwar in  $\gamma$ -Stellung zu einander befinden<sup>2)</sup>, dass die sogenannte  $\alpha$ -Stellung diejenige zunächst den beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffgruppen ist (Liebermann, Fittig und Erdmann) und dass, wenn beide  $\alpha$ -Stellungen besetzt sind, ein weiteres, in denselben Kern eintretendes Substituens, in die

<sup>1)</sup> Graebe, Ann. Chem. Pharm. 142, 1.

<sup>2)</sup> Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

$\beta$ -Stellung tritt. Dafür, dass das nach Besetzung der drei genannten noch übrige Wasserstoffatom desselben Kernes, dem Schema entsprechend, ein  $\beta$ -Wasserstoff ist, fehlt bisher der strenge experimentelle Beweis.

Hr. Prof. Liebermann hat mich veranlasst, zur Ausfüllung dieser Lücke einige Versuche anzustellen. Speciell wurde beabsichtigt, in dem Bromnitroacetnaphtalid, welches die Stellungen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  desselben Kernes besetzt hat, durch Ersetzung des vierten Wasserstoffs dieses Kernes und darauf folgende Eliminirung der drei zuerst vorhandenen Substituenten zur Kenntniss der Natur des vierten Wasserstoffatoms zu gelangen. Den ersten Theil dieser Arbeit hatte Herr Dr. Kleemann im diesseitigen Laboratorium bereits begonnen, mir aber dann die weitere Bearbeitung gütigst überlassen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

In dem als Ausgangsmaterial benutzten Bromnitroacetnaphtalid von Biedermann und Remmers<sup>1)</sup> haben Liebermann und Scheiding<sup>2)</sup> für die Acetamidgruppe und das Bromatom die  $\alpha$ -Stellung, für die Nitrogruppe die  $\beta$ -Stellung nachgewiesen; sie haben es aber damals unentschieden gelassen, welche der beiden  $\beta$ -Stellungen besetzt ist. Da die eine dieser Stellungen sich zu der Acetamidgruppe in *o*-Stellung befindet, die andre nicht, so musste sich die letztere Frage voraussichtlich dadurch entscheiden lassen, dass festgestellt wurde, ob bei der Reduction des Bromnitroacetnaphtalids eine Anhydrobase entsteht<sup>3)</sup>, in welchem Falle die Nitrogruppe in Ortho-Stellung zu der Acetamidgruppe anzunehmen ist.

Zur Entscheidung dieser Vorfrage wurde Bromnitroacetnaphtalid nach der von Liebermann<sup>4)</sup> gegebenen Vorschrift von dem  $\alpha$ -Naphtylamin aus dargestellt, nur wurde die Bromirung nicht unter Schwefelkohlenstoff ausgeführt, sondern nach einer von Merz und Weith<sup>5)</sup> für die Bromirung des Naphtalins angegebene Methode.

Je 100 g  $\alpha$ -Acetnaphtalid wurden in einer Reibschale mit Wasser angerührt, eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge von 30 pCt. zugesetzt und allmählich 75 g Salzsäure von 26 pCt. zugefügt. Bei dem Zusatz von Salzsäure wurde mit dem Pistill stark gerührt um die sich bildenden Klümpchen zu zerdrücken. Der schwach gelb gefärbte Brei wurde dann abgesaugt, wiederholt mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Die weissen, glänzenden Nadeln

1) Diese Berichte VII, 538.

2) Ann. Chem. Pharm. 183, 265.

3) Ann. Chem. Pharm. 208, 278.

4) Ann. Chem. Pharm. 183, 259.

5) Diese Berichte XV, 2721.

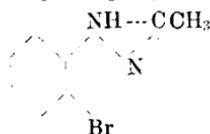
zeigten den angegebenen Schmelzpunkt 192<sup>o</sup>. Die Ausbeute liess wenig zu wünschen übrig.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> BrNH · C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
Br	30.39	30.30 pCt.

Das aus dem so erhaltenen Bromacetnaphtalid dargestellte Bromnitroacetnaphtalid erwies sich als identisch mit dem von Biedermann und Remmers erhaltenen.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> BrNHC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O
Br	25.89	25.88 pCt.
N	8.85	9.06 »

### Bromäthényl-naphtylendiamin:



Bromnitroacetnaphtalid wurde fein gepulvert in die heisse Lösung der 3 bis 4 fachen Menge Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen und weiter erhitzt. Nach kurzer Zeit trat lebhafte Reaction ein, die sich ohne weiteres Erhitzen von selbst beendigte. Der weisse Brei des Zinndoppelsalzes wurde nach dem Erkalten auf verglühtem Porzellan abgesaugt. Aus der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff heiss gefällt. Beim Erkalten des heissen, stark salzsauren Filtrats scheidet sich das salzsaure Salz des Bromäthénylnaphtylendiamins als Brei weisser Krystalle ab, die beim Trocknen verfilzen. Ist das Filtrat nur schwach sauer, so zeigt es die sonderbare Erscheinung beim Erkalten gallertartig und vollkommen unfiltrirbar zu gestehen; dieser Zustand wird jedoch durch Zusatz von mehr Salzsäure aufgehoben, worauf das Salz in Flocken ausfällt. Es ist in Alkohol erst beim Kochen löslich und krystallisirt daraus wie aus verdünnter Salzsäure in Nadeln. In alkoholischem Ammoniak ist es schon in der Kälte löslich. Verdünnt man eine solche Lösung mit Wasser und löst den entstandenen Niederschlag durch Erhitzen wieder auf, so krystallisirt beim Erkalten die Base in kleinen, weissen, harten Nadeln aus, welche bei 229<sup>o</sup> schmelzen und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich sind.

	Gefunden	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Br
C	55.23	55.17 pCt.
H	4.01	3.44 »
N	10.88	10.77 »
Br	30.75	30.77 »

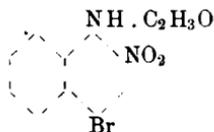
Für die Chlorbestimmung im salzsauren Salz musste, da auf Zusatz von Salpetersäure sofort das schwer lösliche, salpetersaure Salz ausfiel, die Fällung mit Silbernitrat in schwach schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9N_2Br \cdot HCl$
Cl	11.80	11.93 pCt.

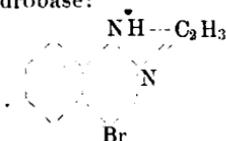
Ferner wurden Chlor und Brom gleichzeitig nach Carius bestimmt, woraus sich folgender Bromgehalt ergab:

	Gefunden	Berechnet
Br	27.20	26.90 pCt.

Die vorliegende Verbindung ist also eine Anhydrobase, und damit der Beweis geliefert, dass sich die Nitrogruppe im Bromnitroacetnaphtalid in *o*-Stellung zu der Acetamidgruppe befindet. Die Constitution des Bromnitroacetnaphtalids ist also:



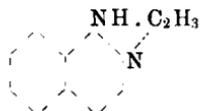
und diejenige der Anhydrobase:



Diese Base ist von grosser Beständigkeit. Es gelang nicht die Aethenylgruppe abzuspalten, weder durch Kochen mit Kalilauge, noch beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei  $210^\circ$ , oder beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Das schwefelsaure Salz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln; das salpetersaure Salz feine, weisse, beim Trocknen verfilzende Nadelchen. Es fällt aus selbst ganz verdünnten, wässrigen Lösungen auf Zusatz von Salpetersäure aus.

#### Aethenylnaphtylendiamin,



Bromäthenylnaphtylendiamin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Natriumamalgam drei Tage lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Eine heftige Wasserstoffentwicklung zeigte das Ende der Reaction an. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wo-

durch eine milchige Flüssigkeit entstand, welche mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb eine zähe, klebrige Substanz, die im Vacuum allmählich fest wurde.

Die Analyse der Base ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$
N	12.54	12.84 pCt.

Die Base wurde in das salzsaure Salz übergeführt, welches aus salzsäurehaltigem Wasser in feinen, weissen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln erhalten wurde:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$
Cl	16.14	16.24 pCt.
C	65.87	66.05 >
H	5.15	5.04 >

Das salpetersaure Salz krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadelchen.

Wie ich aus den Chem. News vom 12. Juni ersehe, hat inzwischen Meldola durch Reduction von Bromnitroacetnaphtalid gleichfalls eine Anhydrobase erhalten, über die er aber nähere Angaben nicht veröffentlicht hat.

Versuche, das vierte Wasserstoffatom des Kernes zu substituiren, in welchem sich die Aethenylgruppe und das Bromatom befinden, führten zunächst zu einem

#### Nitrobromäthenylnaphtylendiamin.

1 Theil Bromäthenylnaphtylendiamin wurde mit Eisessig zu einem Brei angerührt und unter Abkühlung mit Eis und Umrühren 3 Theile abgeblasener, rauchender Salpetersäure hinzugesetzt. Der dünnflüssige Brei wurde nun in noch zwei Theile rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen, wobei er sich unter nur sehr geringer Wärmeentwicklung löst. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich das salpetersaure Salz in Flocken aus, welche aus verdünnter Salpetersäure in hellgelben Nadeln erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_2O_2 Br \cdot HNO_3$
C	38.85	39.02 pCt.
H	2.88	2.44 >
N	15.67	15.17 >
Br	22.67	21.68 >

Es ist in Wasser beim Kochen unter geringer Harzbildung löslich, leicht löslich in Salpetersäure, schwer in Alkohol. Mit alkoholischem Ammoniak übergossen geht es in Lösung. Aus dieser krystallisirt die freie Base nach kurzer Zeit in dunkelgelben Nadeln,

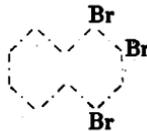
welche bei 242° schmelzen. Die Substanz verharzt mit Alkohol sehr leicht. Das schwefelsaure Salz bildet gelbe Nadeln, welche an der Luft verwittern.

Weder durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in saurer oder alkalischer Lösung, noch durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. konnte aus dieser Verbindung Phtalsäure erhalten werden; stets entstanden nur harzige Nitroproducte. Es musste daher angenommen werden, dass die neu eingeführte Nitrogruppe nicht in denselben Kern eingetreten sei, in welchem sich die übrigen Substituenten befanden.

Die Arbeit wurde deshalb an dieser Stelle abgebrochen und versucht, als Ausgangsproduct ein leichter zu handhabendes Naphtalin-derivat mit drei Substituenten  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  in demselben Kern zu erlangen; dies sollte in der Weise geschehen, dass in dem obigen Bromnitroacetnaphtalid erst das Acetamid und dann auch die Nitrogruppe durch Brom ersetzt wurden, und dass, falls man dabei zu einem der bereits dargestellten, aber bisher ihrer Constitution nach noch nicht sicher erforschten Tribromnaphtaline gelangte, dieses dann als weiteres Ausgangsproduct benutzt würde.

Durch die von Sandmeyer angegebene schöne Methode lässt sich nach meinen Versuchen die Amidgruppe des Bromnitronaphtylamins<sup>1)</sup> nicht gegen Brom austauschen, weshalb der gewöhnliche Weg durch die Diazoverbindung eingeschlagen wurde. Im Wesentlichen dabei einer Vorschrift Meldola's<sup>2)</sup> folgend, gelangte ich zu dem

#### Tribromnaphtalin,



Bromnitronaphtylamin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit wenig Wasser gefällt. In den gut gekühlten Brei wurde die zur Bildung der Diazoverbindung erforderliche Menge Natriumnitrit eingetragen, wodurch Alles bis auf etwas Harz, von dem abfiltrirt wurde, in Lösung ging. Zu dem Filtrat wurde nun die berechnete Menge Brom in Eisessig gebracht, um das Perbromid zu bilden. Hierdurch fiel das Diazoperbromid in tiefrothen Flocken aus, welche unter dem Mikroskop aus rhombischen Täfelchen bestanden. Es wurde erst mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und auf Porcellan getrocknet. Es riecht stark nach Brom und verpufft auf dem Platin-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 261.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1883, 3.

blech. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung auf; behufs besserer Ausscheidung des Endproducts setzt man während des Kochens etwas Bromwasserstoffsäure zu. Aus der erkalteten Lösung schieden sich reichlich farblose Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $113^{\circ}$  besaßen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Br_3$
C	32.95	32.88 pCt.
H	1.54	1.38 »
Br	65.34	65.76 »

Ein Versuch, direct aus dem Bromnitronaphtylamin durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure zu dem Tribromnaphtalin zu gelangen, führte zu dem gewünschten Resultat.

Bromnitronaphtylamin wurde mit der doppelten Menge starker Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) und der sechsfachen Menge Eisessig im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden lang auf  $130^{\circ}$  erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck, und die Flüssigkeit war mit Krystallen angefüllt, die sich als dasselbe Tribromnaphtalin vom Schmp.  $113^{\circ}$  erwiesen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Br_3$
Br	65.23	65.76 pCt.

Dies Tribromnaphtalin stimmt mit dem von Meldola<sup>1)</sup> aus Dibromacetonaphtalid dargestellten überein. Auf dem Boden des Einschmelzrohres fand sich bei obiger Darstellung noch eine schwarze Masse, welche nach längerem Kochen sich in Eisessig löste. Beim Erkalten schieden sich weisse, undeutliche Krystalle vom Schmp.  $98^{\circ}$  ab. Dieser Körper trat nur in sehr geringer Menge auf.

Was die Bildung des Tribromnaphtalids in obiger Reaction anbelangt, so ist wohl anzunehmen, dass die Nitrogruppe durch die Bromwasserstoffsäure in die Amidogruppe übergeführt und dann beide Amidogruppen durch Brom ausgetauscht werden. Dass alle drei Bromatome in demselben Kerne stehen, beweist die Oxydation dieses Dibromnaphtalins zu Phtalsäure. Dasselbe wurde hierzu mit der 20fachen Menge Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. 8 Stunden lang auf  $180^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Verdampfen der Salpetersäure blieb eine krystallinische Masse zurück, welche bei der Sublimation die charakteristischen Nadeln von Phtalsäureanhydrid vom Schmp.  $128^{\circ}$  gab. Aus Wasser umkrystallisirt zeigten diese Krystalle den Schmp.  $184^{\circ}$  der Phtalsäure. Das Tribromnaphtalin hat also die Stellungen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\alpha$  desselben Kernes.

Nitriren liess sich das Tribromnaphtalin nur durch directes Uebergiessen mit Salpetersäure. Die Lösung in rauchender Salpetersäure

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 1883. 4.

wurde mit etwas Eisessig versetzt und mit Wasser gefällt. Die gelben Flocken erwiesen sich als Dinitrotribromnaphtalin:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Br_3(NO_2)_2$
C	26.19	26.27 pCt.
H	1.38	0.85 »
N	6.03	6.15 »
Br	52.52	52.74 »

Da also auch dieser Weg das vierte Wasserstoffatom desselben Kernes glatt zu ersetzen versagte, so habe ich schliesslich noch versucht, durch Sulfuriren des Tribromnaphtalins das letzte Wasserstoffatom des Kernes, in welchem sich die drei Bromatome befinden, durch die Sulfurylgruppe zu ersetzen. Hierbei habe ich eine Bromnaphtalin-sulfosäure erhalten, welche einer Metallbestimmung ihres Baryumsalzes nach eine Tribromnaphtalinmonosulfosäure sein dürfte, dieselbe aber bisher nicht genügend weit untersucht. Immerhin scheinen mir die vorliegenden Versuche genügen darzuthun, dass ganz besondere Schwierigkeiten dem glatten Ersatz des vierten Wasserstoffs desselben Kernes in einem dreifach substituirtten Naphtalin entgegenstehen.

Organ. Laborat. der techn. Hochschule zu Berlin.

#### 430. S. Haller: Ueber Sylvin- und Pimarsäure.

(Eingegangen am 5. August.)

Ueber die Sylvin- und Pimarsäure existiren, mit alleiniger Ausnahme der procentischen Zusammensetzung, so viele divergirende Angaben, dass Herr Professor Liebermann mich veranlasste, im Anschluss an seine vor Kurzem begonnene Untersuchung<sup>1)</sup> dieser Säuren und der ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe, einige neue controllirende Versuche vorzunehmen. Ich war dabei in der angenehmen Lage, einen im hiesigen Laboratorium in ziemlich grosser Menge aus Galipot resp. Kolophonium dargestellten Vorrath an beiden Säuren in nahezu reinem Zustand als Ausgangsmaterial benutzen zu dürfen.

Die endliche Reinigung, welche auch das Auffinden etwaiger Nebensubstanzen bezweckte, geschah zunächst in der Weise, dass die feingepulverten Säuren durch Schütteln mit ca. 3procentiger Natron-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1884.