

der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung muss man einige Male wiederholen und dann das Mittel nehmen.

Das Capillarröhrchen wird deshalb angewendet, um die Ueberwärmung der Flüssigkeit zu verhindern und dieselbe in ruhigem, regelmässigem Sieden zu erhalten.

Im Fall man dies Verfahren mit demselben Apparate wiederholen will, muss man vorher die Flüssigkeit aus dem zugeschmolzenen Ende des Capillarröhrchens durch Erwärmung entfernen.

Lodz, 21. März 1886.

171. Eug. Lellmann und A. Remy: Zur Kenntniss des Naphtalins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. März.)

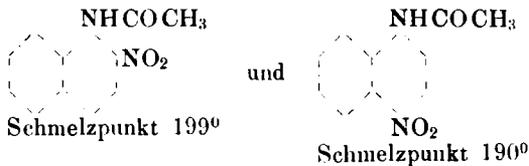
Die Erforschung der Vorgänge, welche sich bei der Nitrirung des α -Acetnaphtalids abspielen, ist trotz mehrfacher Versuche bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Andreoni und Biedermann¹⁾ haben zuerst diese Reaction ausgeführt und ein Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 171° gefunden, welches durch Kochen mit viel überschüssigem Alkali in ein Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° übergeführt wurde. Die bald darauf publicirten Beobachtungen Liebermann's²⁾ waren insofern vollständiger, als dieser Forscher neben der bei 171° schmelzenden Verbindung noch ein zweites Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 190°) entdeckte, welches ebenfalls in das Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° verwandelt werden konnte. Ferner erhielt Liebermann aus der bei 171° schmelzenden Substanz durch Zerlegung mit Alkali ein Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 191°, welches als ein Paraderivat erkannt und ebenfalls in das erwähnte Nitronaphtol übergeführt wurde; daneben sollte ein zweites Nitronaphtylamin vom angenäherten Schmelzpunkt 158° auftreten, das mit Alkalien unter Ammoniakentbindung ein bei 128° schmelzendes Nitronaphtol ergab. Beide Nitronaphtole wurden auch direct durch Kochen der bei 171° schmelzenden Ver-

¹⁾ Diese Berichte VI, 342.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 183, 225.

bindung mit Alkali gewonnen. Der Eine¹⁾ von uns hat sodann kurz über einige von Hrn. W. Schweitzer ausgeführte, aber nicht abgeschlossene Versuche berichtet, welche ergeben hatten, dass Paranitronaphtylamin (Schmelzpunkt 191⁰) durch Acetylierung in das zweite von Liebermann entdeckte Nitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 190⁰) übergeführt werden konnte, und dass also in dieser Verbindung das reine Paranitroacetnaphtalid vorlag. Diese Beobachtung haben wir bei der Wiederholung der früheren Versuche bestätigt gefunden, und auch Kleemann²⁾ ist neuerdings zu denselben Resultaten gelangt. Heute sind wir in der Lage, über die Natur der bei 171⁰ schmelzenden Nitroverbindung abschliessend berichten zu können und haben zu bemerken, dass das bei 158⁰ schmelzende Nitronaphtylamin Liebermann's nicht existirt, dass aber auch die früher gemachten Angaben zum Theil der Erweiterung und Berichtigung bedürfen.

Durch unsere Versuche ist festgestellt, dass bei der Nitrirung von α -Acetnaphtalid ausschliesslich zwei Nitroacetnaphtalide der Constitution:



entstehen, und zwar das zweite in grösserer Quantität. Die ganze Menge der Orthoverbindung (Schmelzpunkt 199⁰) krystallisirt nun im molekularen Verhältnisse mit dem Paraderivat zusammen und bildet so die Krystalle vom Schmelzpunkt 171⁰, welche auf keinerlei Weise durch Umkrystallisiren direct in ihre Componenten getrennt werden können. Wie sich aus dem nachstehenden Detail unserer Beobachtungen ergibt, ist diese Trennung in die beiden isomeren Reihen indessen auf chemischem Wege zu erreichen, und ebenso gelingt die Synthese der bei 171⁰ schmelzenden Verbindung durch Vereinigung der Lösungen der bei 199⁰ und 190⁰ schmelzenden Nitroacetnaphtalide.

Behufs Nitrirung des α -Acetnaphtalids löst man 100 g desselben in 600 g Eisessig und fügt zu dieser gekühlten Lösung ein Gemisch von 45 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.54) und 40 g Eisessig unter stetem Umschütteln tropfenweise hinzu. Nach zweitägigem Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich eine dunkel gefärbte Krystallkruste der bei 171⁰ schmelzenden Verbindung ab, auf welcher in der Regel zu Büscheln vereinigte Nadeln des Paranitroacetnaphtalids aufge-

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XVII, 109.

²⁾ Diese Berichte XIX, 338.

wachsen sind. Man trennt so gut als möglich auf mechanischem Wege und reinigt beide Producte durch Krystallisation aus Alkohol. Um die bei 171⁰ schmelzende Substanz zu zerlegen, lösten wir dieselbe in heissem Alkohol, gaben zu der Lösung die genau berechnete Menge in Wasser gelösten Kaliumhydrats hinzu und erwärmten noch kurze Zeit im Wasserbade.

Nach Verlauf eines Tages schied sich fast die ganze Quantität des entstandenen Paranitronaphtylamins vom Schmelzpunkt 191⁰ ab und in der abfiltrirten Flüssigkeit schossen nach einigen Tagen reichliche Mengen feiner gelber Nadeln an, die von etwa beigemengtem Paranitronaphtylamin leicht durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig gereinigt werden konnten. Diese Verbindung stellt das



dar; dasselbe schmilzt bei 199⁰ und bildet gelbe Nadeln, welche mässig schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich sind. Die Analyse ergab:

Ber. für C ₁₀ H ₆ $\begin{matrix} \nearrow \text{NHCOCH}_3 \\ \searrow \text{NO}_2 \end{matrix}$	I.	II.	III.	
C ₁₂ 62.57	63.07	—	—	pCt.
H ₁₀ 4.35	4.55	—	—	„
N ₂ 12.20	—	11.97	12.42	„
O ₃ 20.85	—	—	—	„

Durch die angegebene Behandlungsweise des bei 171⁰ schmelzenden Körpers wird also nur die in diesem mit enthaltene Paranitroacetverbindung verseift, während das Orthoderivat unverändert bleibt.

Liebermann hat diese Substanz ebenfalls unter Händen gehabt und auch richtig analysirt, jedoch ihre wahre Natur nicht erkannt, obwohl ihm die Ueberführung in Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 128⁰ durch Kochen mit Natronlauge gelang. Dieser Chemiker hat in der Absicht, β -Nitronaphtalin zu gewinnen, offenbar ein Gemenge von Paranitronaphtylamin und Orthonitroacetnaphtalid, welches ungefähr bei 158⁰ schmelzen sollte und als ein isomeres Nitronaphtylamin angesehen wurde, diazotirt. Dieser Zweck konnte natürlich nicht erreicht werden, allein die gegen salpetrige Säure äusserst beständige Orthonitroacetverbindung war auf diese Weise vom beigemengten Paranitronaphtylamin befreit und gereinigt worden.

Die Ausbeute, welche wir an Paranitronaphtylamin und Orthonitroacetnaphtalid erhielten, deutete annähernd darauf hin, dass in der

¹⁾ Vergl. die folgende Fussnote.

bei 171° schmelzenden Verbindung beide Isomeren in gleichen Quantitäten vorhanden sein mussten. Um diese Annahme genauer zu prüfen, und um den letzten Schlussstein zu dem Beweise, dass die Krystalle vom Schmelzpunkt 171° wirklich nur aus gleichen Molekülen Ortho- und Paranitroacetnaphtalid bestehen, hinzuzufügen, haben wir versucht, durch Vereinigung der eisessigsäuren Lösungen im berechneten Verhältnisse beider Isomeren die Synthese des erwähnten Körpers auszuführen. Dieselbe gelang ohne jede Schwierigkeit, denn nach längerem Stehen schieden sich aus der Lösung Krystalle vom Schmelzpunkt 171° aus, die nach nochmaliger Krystallisation aus Alkohol auch die charakteristische Krystallform der durch Nitrierung des α -Acetnaphtalids entstehenden, bei 171° schmelzenden Substanz, zeigten. Hiermit dürfte der letzte Zweifel über die bis jetzt noch nicht richtig erkannte Natur dieses Körpers gehoben sein.

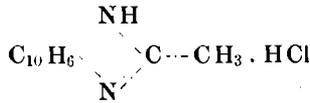
Naphtylenäthylenamidin¹⁾,



Um die Constitution der eben erwähnten Verbindung zu ermitteln, unterwarfen wir dieselbe der Amidirung. Lag, wie *a priori* nicht unwahrscheinlich war, ein Orthoderivat vor, so musste nach Reduction der Nitrogruppe Wasserabspaltung und Condensation zu einem Amidinderivat erfolgen. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die Amidirung geschah durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung des Nitroacetnaphtalids in ein erwärmtes Reductionsgemisch von Zinn und Salzsäure und war nach mehrstündigem Kochen beendet; das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, mit Salzsäure nachgewaschen, in heissem Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff

¹⁾ Es muss darauf hingewiesen werden, dass diese Base und die jetzt als Ortho-nitroacetnaphtalid (Schmp. 199°) erkannte Substanz in der früheren vorläufigen Mittheilung als Naphtyldiamin resp. als β -Nitronaphtylamin bezeichnet wurden. Dieser Irrthum war verursacht durch die von Hrn. Schweitzer ausgeführten Analysen, welche nach seinen mir gemachten Angaben für die früher angenommenen Formeln gut stimmten. Zur Aufklärung des Sachverhaltes fühle ich mich verpflichtet, die damals gefundenen und in der Dissertation des Hrn. Schweitzer (Freiburg 1884) niedergelegten Zahlen hier mitzuthemen: Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung der bei 199° schmelzenden Verbindung ergab Hrn. Schweitzer 64.07 pCt. Kohlenstoff und 4.37 pCt. Wasserstoff, während die Formel des Nitronaphtylamins 63.79 resp. 4.26 pCt. verlangt. Die Chlorbestimmung der salzsauren Base lieferte 30.50 pCt. Chlor, im Naphtyldiaminchlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2$, sind enthalten 30.65 pCt. Ferner wurden gefunden im Platindoppelsalz I. 24.14, II. 25.04 pCt.

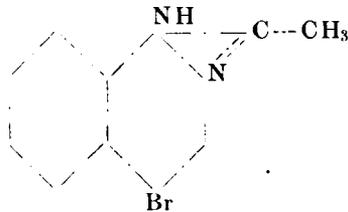
zerlegt. Aus dem mit Salzsäure versetzten Filtrate von Schwefelzinn scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Amidin in farblosen, verfilzten Nadelchen ab, denen, wie sich aus den nachstehenden Analysen der gut getrockneten Substanz ergibt, die Formel



zukommt.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	
C ₁₂	65.88	—	—	pCt.
H ₁₁	5.04	—	—	»
N ₂	12.85	—	12.71	»
Cl	16.22	16.33	—	»

Das Salz löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, schwer in verdünnter Salzsäure. Aus der wässrigen Lösung des Chlorhydrates scheidet Ammoniumcarbonat die freie Base als eine weiche, aber bald erstarrende, weisse Masse ab, welche in keine krystallisirbare Form übergeführt werden kann und auch keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt. Durch diese Eigenschaften identifiziert sich dieselbe hinfänglich mit der Base, welche Prager ¹⁾ durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Verbindung



erhielt.

Da die Reinigung dieser Verbindung in Folge ihrer physikalischen Eigenschaften auf Schwierigkeiten stiess, so ergab uns die Kohlenstoff-

Platin, während sich für die (allerdings nicht sehr wahrscheinliche) Formel $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2]_2 \text{PtCl}_4$ 24.38 pCt. Platin berechnen. Das Sulfat ergab 36.50 pCt. Schwefelsäure, während Hr. Schweitzer für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ irrtümlich 36.71 pCt. berechnet hatte; in Wirklichkeit enthält ein Salz dieser Formel 38.27 pCt. Schwefelsäure. Im Pikrat fand er schliesslich 18.51 pCt. Stickstoff, so dass auch für dieses die Formel des pikrinsauren Naphtylendiamins, $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH})_2$, welches 18.22 pCt. Stickstoff enthält, angenommen werden musste. Dass Hr. Schweitzer wirklich dieselben Substanzen analysirt hat, welche sich oben beschrieben finden und ganz anders zusammengesetzt sind, konnte durch directen Vergleich seiner Präparate mit den unsrigen constatirt werden. L.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2161.

Wasserstoff-Bestimmung keine scharf stimmenden Zahlen. In derselben Lage befand sich auch Hr. Prager, welcher 12.54 pCt. Stickstoff fand, während die Formel $C_{12}H_{10}N_2$ 15.42 pCt. verlangt, nur ist diesem Chemiker die Unreinheit der analysirten Substanz verborgen geblieben, da er in Folge eines Rechenfehlers der Basis einen Stickstoffgehalt von 12.84 pCt. zuschreibt.

Zur näheren Charakterisirung der Verbindung haben wir folgende Salze dargestellt:

Salzsaures Naphtylenäthenylamidin-Platinchlorid,
 $(C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$,

scheidet sich als hellgelber, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen einer Lösung der salzsauren Base mit wenig überschüssigem Platinchlorid aus.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.17	25.19 pCt.

Schwefelsaures Naphtylenäthenylamidin,
 $C_{12}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4$,

bildet sich als flockiger Niederschlag, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit wenig starker Schwefelsäure versetzt; das Sulfat schmilzt bei 269°.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ SO ₄	35.00	35.49 pCt.

Vereinigt man die alkoholische Lösung der Base mit einer solchen von überschüssiger Pikrinsäure, so scheidet sich das Pikrat,



sogleich in goldgelben, kleinen Nadeln oder Blättchen, die bei 242° schmelzen, aus.

	Berechnet	Gefunden
C ₁₈	52.52	52.33 pCt.
H ₁₃	3.17	3.63 »

Orthonitro- α -naphtylamin, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \swarrow NH_2 \\ \searrow NO_2 \end{matrix}$.

Nachdem die Constitution des bei 199° schmelzenden Nitroacetnaphtalids festgestellt war, waren wir der Lösung des von vornherein ins Auge gefassten Problems der Auffindung von β -Nitronaphtalin einen bedeutenden Schritt näher gerückt: denn diese Substanz musste sich nun durch Verseifen der Acetylverbindung und Diazotirung des gebildeten Nitronaphtylamins gewinnen lassen.

Dass die Acetylgruppe nicht leicht zu eliminiren war, ergab sich schon aus der Bildungsweise des Orthonitroacetnaphtalids. Einige Versuche unter Anwendung der genau berechneten Menge Kaliumhydrats in alkoholischer Lösung ergaben, dass die Verseifung zum Theil durch längeres Kochen bewirkt werden kann, dass aber neben einem nicht unbedeutenden Theile unangegriffener Acetverbindung merkliche Mengen Nitronaphtols gebildet werden. Bessere Resultate erzielten wir, als die Acetverbindung mit der theoretischen Menge alkoholischer Kalilauge 6 Stunden auf 110° im Rohr erhitzt wurde; das Nitronaphtylamin wurde durch Wasser gefällt und durch Krystallisation aus Alkohol von geringen Mengen unzersetzter Acetverbindung leicht gereinigt; die alkalischen Laugen hielten das Kaliumsalz des Nitronaphtols in Lösung. Dieses Orthonitronaphtylamin ist schon früher vom Einen¹⁾ von uns unter dem Namen γ -Nitronaphtylamin beschrieben und seine Krystallform mitgetheilt worden. Damals hatte man die Substanz neben ihrer Acetverbindung durch energischeres Behandeln der bei 171° schmelzenden Krystalle mit Alkali direct gewonnen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.93	14.91 pCt.

Durch Kochen mit überschüssigem Kaliumhydrat erhielten wir das in purpurrothen Nadeln krystallisirende Kaliumsalz des Nitronaphtols, welches ein Molekül Krystallwasser bindet:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_6 \cdot NO_2OK + H_2O$		
H_2O	7.35	7.56 pCt.

Das aus diesem Salze gewonnene Nitronaphtol zeigte den erwarteten Schmelzpunkt 128°.

Die Acetylierung des erwähnten Orthonitronaphtylamins geht beim Kochen mit einem Gemisch von Acetanhydrid und Eisessig nur zum Theil vor sich, indessen konnte ohne Schwierigkeiten durch Krystallisation aus Alkohol das bei 199° schmelzende Orthonitro- α -acetnaphtalid isolirt werden, und muss somit die frühere Angabe, dass ein Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 194° entstehe, berichtigt werden; ebenso ist das angeblich bei 116° schmelzende Nitronaphtol als ein noch nicht ganz reines Orthonitro- α -naphtol vom Schmelzpunkt 128° anzusehen. Die Acetylierung verlief übrigens beim Erhitzen des Gemisches im geschlossenen Rohre auf 140° quantitativ.

¹⁾ Lellmann, diese Berichte XVII, 109.

β -Nitronaphtalin, $C_{10}H_7NO_2$.

Ueber diese Substanz haben wir kürzlich¹⁾ berichtet.

Naphtylendiamin, $C_{10}H_6(NH_2)_2$.

Das Orthonitro- α -naphtylamin geht bei der Amidirung in ein Naphtylendiamin der Constitution:



über.

Kocht man das Nitroamidoderivat anhaltend mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, so geht es allmählich unter Verschwinden der rothen Farbe, ohne sich zu lösen, in das salzsaure Salz der erwähnten Diamidobasis über. Letzteres wurde abgesaugt, mit starker Salzsäure, worin es fast unlöslich ist, nachgewaschen und hierauf zur Reinigung wiederholt in Wasser gelöst und durch Salzsäure ausgefällt. Da das Diamin als eine schwache zweisäurige Base nicht leicht zwei Moleküle Salzsäure bindet, so haben wir bei mehreren Analysen 1—2 pCt. zu wenig Chlor gefunden.

Berechnet		Gefunden	
für $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$		I.	II.
Cl	30.65	29.58	29.00 pCt.

Die geringe Basicität des Diamins zeigte sich ferner bei der Darstellung seines Sulfates; löst man das Chlorhydrat in schwach verdünntem Alkohol und versetzt die Lösung mit Schwefelsäure, so scheidet sich sofort ein schwer lösliches Sulfat von der Formel $[C_{10}H_6(NH_2)_2]_2 \cdot H_2SO_4$ in farblosen, silberglänzenden Blättchen ab.

Ber. für $[C_{10}H_6(NH_2)_2]_2H_2SO_4$		Gefunden
H_2SO_4	23.67	23.81 pCt.

Die Reingewinnung der freien Base stiess Anfangs auf einige Schwierigkeiten; versetzt man nämlich die Lösung eines Salzes mit Ammoniumcarbonat, so fällt das Diamin als flockiger, beinahe farbloser Niederschlag, der aber schnell aufdunkelt, aus. Die Zersetzung schreitet während des Filtrirens weiter vor, und schliesslich resultirt ein unansehnliches Product, welches zwischen 87° und 94° schmilzt und auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether nicht viel reiner wird. Wir schlugen daher ein Verfahren ein, welches die zersetzende Wirkung des Wassers und der Luft möglichst ausschloss und sich wahrscheinlich in allen Fällen, in denen es sich um die Abcheidung von zersetzlichen Basen aus ihren Salzen handelt, bewähren wird. Uebergiesst man ein Salz des Naphtylendiamins mit Aether

¹⁾ Diese Berichte XIX, 236.

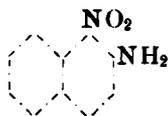
und fügt einen geringen Ueberschuss alkoholischen Ammoniaks hinzu, so resultirt nach dem Abfiltriren des Ammoniumsalses eine Lösung von dunkelgrüner Färbung, die aber beim Verweilen im Vacuum nach einiger Zeit hellgelb wird; wir liessen die Lösung gänzlich zur Trockne dunsten und erhielten einen Rückstand von kaum gefärbten, kleinen, compacten Krystallen, die an der Luft haltbar waren und glatt bei 98.5° schmolzen. Diese Base ist schon mehrfach beobachtet worden. Griess¹⁾ erhielt dieselbe bei der Reduction gewisser Azofarbstoffe; die Verbindung soll bei 95° schmelzen, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich sein, dagegen schwerer in heissem Wasser, aus welchem sie sich nach vorhergegangener Trübung in weissen, silberglänzenden Blättchen ausscheidet, die jedoch leicht eine graue Farbe annehmen. Von den Salzen beschreibt er nur das salzsaure, welches in Wasser leicht löslich ist und daraus durch Salzsäurezusatz wieder in weissen Blättchen abgeschieden wird. Eine Formel für dieses Salz giebt er nicht an.

Durch Spaltung von ähnlichen Azoderivaten gelangte auch Lawson²⁾ zu einem Naphtylendiamin, welches nach einer Angabe bei 94°, nach einer anderen bei 96° schmilzt. Auch die Eigenschaften des von Lawson beschriebenen Chlorhydrates scheinen mit unseren Beobachtungen übereinzustimmen, insofern als die schwache Basicität durch eine um 1 pCt. zu niedrig ausgefallene Salzsäurebestimmung wahrscheinlich gemacht wird. Hr. Lawson hat ferner das Sulfat in ähnlicher Weise wie wir bereitet; die von ihm für dieses Salz aufgestellte Formel $C_{10}H_6(NH_2)_2H_2SO_4$ scheint auf einem Schreib- oder Druckfehler zu beruhen, da für ein Salz dieser Constitution 38.27 pCt. Schwefelsäure und 10.96 pCt. Stickstoff verlangt werden, während er 24.94 und 23.61 pCt. Schwefelsäure und 13.03 pCt. Stickstoff gefunden hat und 23.67 pCt. Schwefelsäure und 13.56 pCt. Stickstoff berechnet, welche Quantitäten nur einem Salze der Constitution



zukommen.

Ferner will Lawson durch Reduction des von Jacobson³⁾ entdeckten Nitronaphtylamins der Constitution



ein Naphtylendiamin erhalten haben, welches sich in jeder Beziehung mit dem durch Zerlegung von Azokörpern gewonnenen identisch er-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2193.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 800 und 2423.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 64.

wiesen haben soll. Obgleich diese Angabe wahrscheinlich richtig war, so haben wir doch, da sich, wie die nachstehende Abhandlung zeigt, einige Differenzen zwischen den beiderseitigen Beobachtungen ergaben, diese Versuche wiederholt.

Das als Uebergangproduct nach der Vorschrift von Liebermann und Jacobson¹⁾ dargestellte α -Nitro- β -acetnaphtalid wurde in wohl ausgebildeten Individuen gewonnen. Hr. Prof. C. Klein in Göttingen hatte die Güte, uns folgende Mittheilungen über die krystallographischen Eigenschaften dieser Substanz zukommen zu lassen:

Krystalssystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: $\bar{a} : \bar{b} : \bar{c} = 0.4317 : 1 : 0.3971$.

Beobachtete Formen: $\infty P(110)$; $P(111)$; $2P\bar{2}(121)$; $\infty P\infty(010)$. Aus Eisessig ankrystallisirte braune Krystalle zeigen vorwaltend $\infty P(110)$ und $P(111)$, aus Alkohol erhaltene gelbe sind langsäulenförmig nach $\infty P(110)$ und zeigen $2P\bar{2}(121)$ vorherrschend. Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach $\infty P(110)$. Ebene der optischen Axen die Basis. Erste Mittellinie die Axe \bar{b} . Doppelbrechung um dieselbe positiv.

Die Amidirung des Nitro- β -naphtylamins verlief ganz wie die der isomeren Verbindung; durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen durch Salzsäure gelang es uns, ein Präparat des Chlorhydrates zu erzielen, welches den richtigen Chlorgehalt anwies:

	Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_6(NH_2HCl)_2$		
Cl	30.65	30.24 pCt.

Dass das Salz durch Wasser in der That dissociirt wird, haben wir dadurch festgestellt, dass wir eine concentrirte wässrige Lösung desselben über Schwefelsäure und Natriumhydrat eintrocknen liessen; der roth gefärbte Rückstand enthielt noch 22.08 pCt. Chlor, während sich für das Salz $C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot HCl$ 18.22 pCt. Chlor berechnen; bis zu letzterem war also die Dissociation nicht vorgeschritten. Das Sulfat wurde wie oben aus dem Chlorhydrat in derselben charakteristischen Form gewonnen.

	Berechnet	Gefunden
für $[C_{10}H_6(NH_2)_2]_2H_2SO_4$		
H_2SO_4	23.67	23.43 pCt.

Die Abscheidung der freien Base aus dem Sulfate geschah wie oben angegeben und führte, da man dieses Mal die ätherische Lösung nicht direct im Vacuum zur Trockne brachte, sondern nach geeigneter

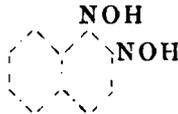
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 211, 44.

Concentration eine Nacht sich selbst überliess, zu grossen, gut ausgebildeten, gelblich gefärbten Krystallen; diese haben mit dem Apophyllit nicht nur den Habitus, sondern auch die vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis gemein. Ein Spaltungsblättchen zeigte indessen im Polarisationsapparat, dass eine optisch zweiachsig Substanz vorlag. Bemerket sei noch, dass die Mutterlauge bei Luftzutritt sich sogleich wieder dunkel färbte. Die Basis zeigte auch durch den glatten Schmelzpunkt 98.5° , dass sie mit dem oben beschriebenen Naphtyldiamin identisch war, und gab folgendes Analyseergebniss:

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$	Gefunden
C 75.89	75.88 pCt.
H 6.34	6.68 »

Die Base giebt kein Platinchloriddoppelsalz und färbt sich in verdünnter wässriger Lösung mit Eisenchlorid intensiv grün. Das Verhalten gegen Senföle findet sich in der folgenden Abhandlung beschrieben.

Koreff¹⁾ hat kürzlich durch Reduction des β -Naphtochinon-dioxims,



ein Naphtyldiamin vom angeblichen Schmelzpunkt 90° erhalten, welches zweifellos mit dem unserigen identisch ist.

Die von Ilinski²⁾ durch Reduction des Naphtalinoximinid,



gewonnene, bei $92-95^{\circ}$ schmelzende Base scheint hingegen von der eben beschriebenen verschieden zu sein, da sie nur 1 Molekül Salzsäure fixirt; es liegt hier vermuthlich ein Naphtyldiimid, $C_{10}H_6(NH)_2$, vor. Wir haben übrigens das Chlorhydrat, $C_{10}H_6(NH_2 \cdot HCl)_2$, gemäss dem Vorgange Ilinski's, in heissem Alkohol gelöst und durch Aetherzusatz gefällt; in dem Producte fanden sich noch immer 28.92 pCt. Chlor vor.

Nitrodiaacet- α -naphtalide, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{N}_2 \end{matrix}$.

Es verblieb nun noch, die Natur der bei 143° und 115° schmelzenden, früher als δ - resp. β -Nitroacetnaphtalid bezeichneten Verbindungen zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 179.

²⁾ Diese Berichte XIX, 347.

ung festzustellen¹⁾. Die bei 143° schmelzende Substanz erhielten wir beim Erhitzen des Paranitroacetnaphthalides mit überschüssigem Acetanhydrid im geschlossenen Rohre auf 140°; die resultirende gelbe Flüssigkeit schied beim Verdunsten allmählich grosse, gut ausgebildete Krystalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 144° zeigten und folgende Analysenresultate ergaben:

Ber. für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{N O}_2 \end{smallmatrix}$		Gefunden
C	61.73	61.72 pCt.
H	4.42	4.81 »
N	10.32	10.14 »

Es liegt also ein Paranitrodiaacet- α -naphthalid, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{N O}_2 \end{smallmatrix}$ vor, über dessen Krystallform früher²⁾ berichtet wurde. Versetzt man eine alkoholische Lösung desselben mit Ammoniak und kocht kurze Zeit, so fällt auf Wasserzusatz in kleinen Nadeln das bei 190° schmelzende Nitroacetnaphthalid aus, es wird mithin unter diesen Umständen nur eine Acetylgruppe eliminiert.

Aus dem Orthonitro- α -acetnaphthalid erhielten wir in ganz ähnlicher Weise das Orthonitrodiaacet- α -naphthalid, $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{N O}_2 \end{smallmatrix}$ vom Schmelzpunkt 115° in den grossen wohl ausgebildeten Individuen, derer krystallographische Beschreibung sich a. a. O. vorfindet. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{COCH}_3)_2 \\ \text{N O}_2 \end{smallmatrix}$		Gefunden
C	61.73	61.80 pCt.
H	4.42	4.82 »
N	10.32	10.10 »

Beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak tritt eine Acetylgruppe aus, unter Bildung des bei 190° schmelzenden Orthonitroacetnaphthalides.

Durch diese Beobachtungen wären also die letzten noch vorhandenen Widersprüche beseitigt.

¹⁾ Hr. Schweitzer fand in der bei 143° schmelzenden Verbindung 62.50 pCt. Kohlenstoff und 4.55 pCt. Wasserstoff; in der bei 115° schmelzenden Substanz 62.40 pCt. Kohlenstoff und 4.51 pCt. Wasserstoff. Für Nitroacetnaphthalid berechnen sich 62.57 pCt. Kohlenstoff und 4.35 pCt. Wasserstoff. Somit war die Aufstellung der früheren Formeln, die auch aus den übrigen Verhältnissen sich zu ergeben schienen, geboten.

²⁾ Diese Berichte XVII, 110.