

durch Verdunstung erhält man es in kurzen, dicken, glasglänzenden Prismen.

Natriumnitrit, zur sauren Lösung der Base gesetzt, scheidet ein Nitrosoderivat als gelbes Oel ab, welches die Liebermann'sche Reaction giebt.

Wir verfügten leider über so wenig Substanz, dass wir weder eine Analyse, noch eine auch nur annähernd genaue Siedepunktsbestimmung vornehmen konnten. Vielleicht genügen aber die obigen Angaben, um die Base später im gegebenen Falle identificiren zu können.

346. Eug. Bamberger und M. Althausse: Ueber α -Tetrahydronaphtylamin.

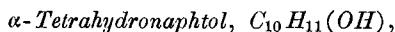
(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.)
[V. Mittheilung über Hydronaphtylamine.]

Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ ist der Nachweis geliefert worden, dass der aromatische Typus des α -Naphtylamins in Folge der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen keine wesentliche Aenderung erleidet; ein Vergleich der hydrirten Base und ihrer Derivate mit den entsprechenden Muttersubstanzen lässt einen Einfluss des Hydrirungsprocesses höchstens in den physikalischen Constanten erkennen.

Auch das Verhalten gegen salpetrige Säure stellt das α -Tetrahydronaphtylamin in die Reihe der aromatischen Basen. Dasselbe wird unter normalen Reactionerscheinungen in ein vierfach hydrirtes Diazoderivat übergeführt, dass sich seinem ganzen Verhalten nach als Analogon gewöhnlicher Diazoverbindungen erweist, während die isomere β -Base unter den nämlichen Bedingungen durch salpetrige Säure gar keine Veränderung erleidet²⁾.

Die Untersuchung des hydrirten α -Diazonaphtalins und seiner Derivate habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Bordt ausgeführt, die Resultate sollen später mitgetheilt werden. Hier mag nur das auf normalem Wege daraus zu erhaltende



Erwähnung finden, in welchem sich — wie nicht anders zu erwarten war — die chemischen Eigenschaften des gewöhnlichen Naphtols zum grössten Theil wiedererkennen lassen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1786.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1115.

Zur Darstellung desselben wird ein Molekül α -Tetrahydronaphtylamin in etwas mehr als ein Molekül stark verdünnter Schwefelsäure eingetragen und der dadurch ausgeschiedene Krystallbrei des Sulfats unter sorgfältiger Kühlung — so dass die Temperatur 2 bis 3° nicht übersteigt — tropfenweis und unter Umrühren mit der verdünnten Lösung von einem Molekül Natriumnitrit versetzt. In dem Maass, als die Diazotirung fortschreitet, lösen sich die Krystalle des schwefelsauren Salzes zu einer gelbrothen, mit etwas schwarzbraunem Harz durchsetzten Flüssigkeit auf, welche alle bekannten Reactionen aromatischer Diazosalzungen zeigt. Zur Umwandlung in Hydronaphtol setzt man nach halbstündigem Stehenlassen noch etwas mässig concentrirte Schwefelsäure (1:1) hinzu, kocht bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung und sendet einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit, welcher das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Reactionsproduct in farblosen, schnell zu silberweissen Blättchen erstarrenden Oeltröpfchen fortführt. Das Destillat wird — ohne dass vorher filtrirt wird — bis zur Erschöpfung an gelöster Substanz, d. h. zwei- bis dreimal ausgeäthert, der Aetherrückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und das Hydronaphtol als krystallinischer, weisser Niederschlag durch Kohlensäure wieder ausgefällt. In diesem Zustande ist es bereits chemisch rein; es zeigt den richtigen Schmelzpunkt und geht bei der Destillation vom ersten bis zum letzten Tropfen unzersetzt innerhalb eines halben Grades über.

α -Tetrahydronaphtol schmilzt bei 68.5--69° und siedet bei 264.5 bis 265° unter einem Druck von 705 mm; die überdestillirende Flüssigkeit erstarrt zu grossen, silberweissen, naphthalinähnlichen Tafeln, welche starken Phenolgeruch besitzen und sich durch den Sauerstoff der Luft bald oberflächlich rosa färben. In den organischen Solventien ist es äusserst leicht, schwieriger in heissem, noch weniger in kaltem Wasser löslich. Aus alkoholischen Lösungen scheidet es sich in der Regel als Oel ab, welches nach einiger Zeit zu grossen Krystallaggregaten erstarrt; öffnet man dieselben vorsichtig, so findet man prachtvolle Drusen-Hohlräume, welche von glänzenden, dicken, silberweissen Tafeln durchzogen sind. Hr. Professor Groth hatte die Güte, die krystallographischen Constanten des Hydronaphtols in seinem Institut bestimmen zu lassen. Die von Hrn. Jürgenson freundlichst ausgeführten Messungen ergaben folgendes

Krystallsystem, monosymmetrisch:

Rectanguläre Tafeln der Combination:

$$a = \{100\} \infty P \infty, \quad b = \{010\} \infty P \infty, \quad c = \{001\} oP.$$

Einmal wurde eine kleine matte Fläche einer Hemipyramide beobachtet.

Gemessen:

a : b = 90° C.

a : c = 80° C.

a : o = 65½° C.

Vollkommen spaltbar nach a {100}.

Durch die Spaltungsfläche treten beide optische Axen mit kleinem Winkel aus, ihre Mittellinie ist wenig geneigt zur Normale der Platte.

Die wässrige Lösung des hydrirten α -Naphtols giebt mit Chlorkalk eine schwache, gelblichweisse Trübung, welche sich beim Kochen der Flüssigkeit zu Flocken zusammenballt, während aus nichthydrirtem α -Naphtol unter gleichen Bedingungen eine tief violette Färbung entsteht.

Eisenchlorid wirkt auf Hydronaphtol zunächst gar nicht ein; erst nach kurzem Stehen, schneller beim Erwärmen trübt sich die Lösung; beim Kochen färbt sie sich gelbroth und es scheiden sich gelblichweisse Flocken (vielleicht Dinaphtol) ab.

Die Analyse der aus Alkohol krystallisirten, exsiccatorrockenen Substanz ergab zur Formel $C_{10}H_{11}(OH)$ stimmende Werthe.

0.2244 g gaben 0.6633 g Kohlensäure und 0.166 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{12}O$		Gefunden
C	80.81	80.62 pCt.
H	8.11	8.21 »

Constitution des α -Tetrahydronaphtylamins.

Die im Vorhergehenden gegebene Charakteristik, welche noch durch spätere Mittheilungen ergänzt werden wird, lässt im α -Tetrahydronaphtylamin die wesentlichen Eigenschaften des gewöhnlichen α -Naphtylamins wiedererkennen. Der Grund dieser Thatsache ist in der eigenthümlichen Vertheilung der additionell eingeführten Wasserstoffatome gefunden worden. Während dieselben beim Eintritt in das Molekül des β -Naphtylamins¹⁾ den amidhaltigen Ring aufsuchen, bevorzugen sie in der α -Reihe den anderen.

Wir haben zunächst durch die Wirkungsart des Broms festgestellt, dass α -Tetrahydronaphtylamin nicht partiell hydrirt ist, mit anderen Worten, dass die vier fraglichen Wasserstoffatome nur einem seiner beiden Ringe angehören, indem wir uns dabei auf die kürzlich von Bamberger und Lodter²⁾ über das Verhalten partiell hydrirter Substanzen mitgetheilte Unterstützung stützten; wir haben dann in zweiter Linie — durch Erforschung der Oxydationsproducte — ermittelt, welcher der beiden Ringe des Naphtylaminmoleküls, der stickstofffreie oder der stickstoffhaltige, der Träger der zugeführten Wasserstoffatome ist.

¹⁾ Bamberger und Müller, diese Berichte XXI, 1121.

²⁾ Diese Berichte XXI, 836.

Das Verhalten gegen Brom

ist in der α - und β -Reihe wesentlich verschieden. Während β -Tetrahydronaphtylamin von demselben nicht oder doch nur sehr wenig angegriffen wird, wirkt das Halogen auf die α -Base sehr energisch ein. Auch hier wurde mit dem schön krystallisirenden Acetylderivat operirt. Lässt man zu einer Chloroformlösung, welche 0.5 g desselben enthält, 0.42 g Brom — ebenfalls mit Chloroform verdünnt — unter sorgfältiger Kühlung und Umrühren hinzutropfen, so verschwindet die Farbe desselben momentan. Die angegebenen Zahlen entsprechen dem Verhältniss gleicher Moleküle; weitere Brommengen werden nicht absorbiert. Obwohl ein Abrauchen von Bromwasserstoffsäure nicht bemerkbar ist, zeigt doch die Prüfung der vollkommen farblosen Chloroformlösung, welcher durch Schütteln mit verdünnter Soda reichliche Quantitäten Bromwasserstoff entzogen werden können, dass das Brom substituierend eingetreten ist. Zum Schluss wird die Lösung mit alkalischem Wasser durchgeschüttelt, die Chloroformschicht abgehoben und verdunstet. Es hinterbleiben wasserhelle, glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen, welche in Alkohol leicht, in Benzol etwas schwerer löslich sind und bei 181° schmelzen.

Die Analyse führte zur Formel eines einfach gebromten Tetrahydroacetonaphtalids.

0.2710 g gaben 0.1887 g Bromsilber entsprechend 0.08029 g Brom.

Ber. für $C_{12}H_{14}NOBr$	Gefunden
Br 29.7	29.6 pCt.

Der bromhaltige Körper ist also ein Substitutionsproduct; dass keine Addition stattgefunden, zeigt auch die Behandlung mit alkoholischem Kali, durch welches keine Bromwasserstoffsäure eliminirbar ist.

Diese Thatsache führt zu dem Schluss, dass alle vier Wasserstoffatome einem der beiden Benzolkerne der hydrirten Base angehören; dass dieser eine der stickstofffreie ist, geht eindeutig aus dem

Verhalten bei der Oxydation

hervor.

12 g salzsaures Salz werden in etwa 300 g Wasser gelöst, mit 18 g Soda versetzt und die Flüssigkeit, welche die Base in Oeltropfen suspendirt enthält, unter Kühlung mit kaltem Wasser, so dass die Temperatur nicht über $8-10^{\circ}$ steigt, mit einer 4procentigen Permanganatlösung versetzt — derart, dass neues Oxydationsmittel erst folgt, wenn das frühere verbraucht ist.

Die violette Farbe verschwindet anfangs momentan, später langsamer. Sobald sich dieselbe nach ein- bis zweistündigem Stehen nicht mehr ändert, ist der Process als beendet anzusehen. Man verbraucht

unter den angegebenen Bedingungen etwa 60—65 g Permanganat. Während der Reaction wird Ammoniak entbunden, beim Erwärmen der Flüssigkeit nach Beendigung der Operation leicht nachweisbar.

Zur Isolirung der Oxydationsproducte verfährt man in folgender Weise: nachdem der Braunstein durch Aufkochen der Flüssigkeit zusammengeballt ist, wird er auf einem Colirtuch gesammelt und durch vier- bis fünfmalige Extraction mit siedendem Wasser von den ihm hartnäckig anhaftenden Salzen befreit; die vereinigten Filtrate werden mit Salzsäure neutralisirt und unter Zusatz von Thierkohle, welche der braunen Lösung die färbende Materie fast vollständig entzieht, stark eingengt. Nachdem die filtrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht und zur Wiedergewinnung der der Oxydation entgangenen Hydrobase ausgeäthert ist, wird sie angesäuert und so oft mit Aether erschöpft, bis derselbe nichts mehr aufnimmt; da derselbe die zu isolirende Säure schwieriger löst als Wasser, so muss die Extraction sehr oft — bei den von uns innegehaltenen Concentrations- und Mengenverhältnissen etwa 30 Mal — wiederholt werden. Der Aether nimmt von den beiden bei der Oxydation gebildeten Säuren die eine vollständig, die andere nur in äusserst winzigen Mengen auf, so dass auf diesem Wege eine fast quantitative Trennung derselben erreicht werden kann. Der Aetherrückstand bildet einen gelb, bisweilen braun gefärbten Krystallkuchen, aus glänzenden, feinen Nadeln bestehend, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle — man muss dieselbe längere Zeit einwirken lassen — chemisch rein erhalten werden können. Man gewinnt auf diese Weise glasglänzende, wasserhelle Prismen, welche häufig — den Blattadern nicht unähnlich — auf einem längeren Stiele nach verschiedenen Richtungen aufgewachsen sind; bisweilen werden auch halb durchsichtige Blättchen oder Tafeln erhalten, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung in ein Aggregat feiner Nadeln auflösen lassen. In kaltem Wasser sind sie schwierig, in heissem leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 149—149.5°, der Erstarrungspunkt bei 144°.

Die Substanz ist eine starke Säure und zwar — wie die Untersuchung ihrer Salze ergab — zweibasisch. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_4$.

0.1832 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.3286 g Kohlensäure und 0.1137 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}H_4$	Gefunden
C	49.31	48.92 pCt.
H	6.85	6.89 »

Das Silbersalz wird durch Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des beim Verdunsten in glänzenden langen Nadeln krystallisirenden Ammoniumsalzes als weisser, lichtbeständiger, wasserfreier Niederschlag erhalten, der aus Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, beim

Verdunsten in kleinen glänzenden Blättchen krystallisirt. Die Zusammensetzung desselben beweist, dass die Säure zweibasisch ist.

0.1314 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.0946 g Kohlensäure und 0.0274 g Wasser und 0.0787 g Silber¹⁾.

Ber. für $C_4H_8O_2 \begin{cases} COOAg \\ COOAg \end{cases}$		Gefunden
C	20.00	19.63 pCt.
H	2.22	2.31 »
Ag	60.00	60.04 »

Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz der Säure. Es fällt beim Versetzen einer neutralen Salzlösung mit Kupfersulfat als blaugrüner, völlig homogener Niederschlag aus; nach ein- bis zweitägigem Stehen bemerkt man in demselben tief himmelblaue, körnige, schwere Kryställchen, besonders deutlich beim Umschütteln, wobei sich die letzteren in Folge ihres grösseren specifischen Gewichts zuerst in der Mitte des Bodens ansammeln. Nach weiteren drei bis vier Tagen hat sich der *gesamte* blaugrüne Niederschlag in diese himmelblauen Krystallkörner umgewandelt. Zum Zweck der Analyse wurden sie zwischen Filtrirpapier lufttrocken gepresst. Beim Erhitzen nehmen sie wieder die ursprüngliche, blaugrüne Farbe an unter gleichzeitigem Verlust von zwei Molekülen Krystallwasser.

0.2774 g verloren, auf 120° erhitzt, 0.0409 g Wasser.

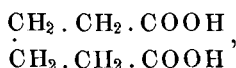
Ber. für $C_6H_8O_4Cu + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	14.79	14.74 pCt.

Das entwässerte Salz besass den der Formel $C_6H_8O_4Cu$ entsprechenden Metallgehalt.

0.12 g gaben 0.046 g Kupferoxyd entsprechend 0.03673 g.

Ber. für $C_6H_8O_4Cu$		Gefunden
Cu	30.57	30.6 pCt.

Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze, Schmelzpunkt, Krystallhabitus, Löslichkeit und die eigenthümliche, durch Aufnahme zweier Moleküle Krystallwasser bedingte Farbenänderung des Kupfersalzes beweisen, dass die durch Oxydation von α -Tetrahydronaphthylamin erhaltene Säure normale Adipinsäure,



ist, welche besonders durch die neuerdings ausgeführte Untersuchung von Dieterle und Hell²⁾ eine so scharfe Charakteristik erfahren hat,

¹⁾ Durch Zurückwägen des Schiffchens bestimmt.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2221.

dass der Identitätsnachweis mit voller Sicherheit erbracht werden konnte¹⁾.

Wir haben eine längere Versuchsreihe angestellt, in welchen Concentrations- und Mengenverhältnisse des Oxydationsmittels in mannigfacher Weise variiert wurden, um eine möglichst ergiebige Ausbeute an Adipinsäure zu erzielen, ohne dieselbe jedoch über 15 bis 18 pCt. der Menge des verwendeten Hydronaphtylaminsalzes steigern zu können. Als günstigste Verhältnisse ergaben sich 50—56 g Kaliumpermanganat auf 12 g salzsaure Base. Da die Bereitung der letzteren eine einfache und wenig kostspielige Operation ist, dürfte dieselbe künftighin die empfehlenswertheste²⁾ Quelle zur Darstellung der Adipinsäure sein — um so mehr, als man die Säure nach dieser Methode ohne Mühe chemisch rein erhält. Das einzige Bedenken liegt in der etwas zeitraubenden und unbequemen Aetherextraction; man wird dieselbe aber leicht umgehen können, wenn man die Adipinsäure in Form des Calciumsalzes von der gleichzeitig gebildeten und später zu erwähnenden Oxalsäure trennt. Der Weg, den man einzuschlagen hätte, ist vorgezeichnet: man säuert das nach vorangegangener Neutralisation eingeengte Braunsteinfiltrat mit Essigsäure an, fällt die Oxalsäure mittelst Calciumacetat, concentrirt und scheidet die Adipinsäure durch Zusatz von Salzsäure ab; der geringe in Lösung verbleibende Rest kann der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden.

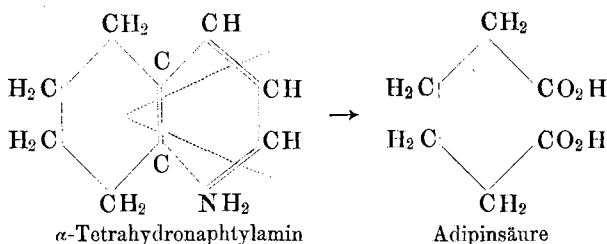
Wir haben nachgeforscht, ob sich in den durch Aether extrahirbaren Oxydationsproducten des hydrirten α -Naphtylamins Begleiter der Adipinsäure auffinden lassen. Die vom Aether aufgenommene Krystallmasse wurde deshalb einer systematisch fortgesetzten fractionirten Krystallisation unterworfen, ohne dass es gelungen wäre — abgesehen von Spuren Oxalsäure — eine zweite Säure zu isoliren; die letzte, nur wenige Cubikcentimeter betragende Mutterlauge, welche nach Abscheidung von vier Krystallanschüssen reiner Adipinsäure hinterblieb, enthielt zwar eine Säure, welche bei der Resorcinschmelze deutliche Fluoresceïnreaction gab; ob dieselbe aber Phtalsäure war, gestatteten die Spuren, die überhaupt gebildet waren, nicht zu unterscheiden. Sicher ist, dass letztere, wenn überhaupt, dann nur in verschwindendem Maasse entsteht. Möglich auch, dass diese eventuell gebildete Phtalsäure auf einen geringen Gehalt des verwendeten Tetra-

¹⁾ Nach einer von Hrn. Prof. Groth auf meine Bitte vorgenommenen Untersuchung gehören die Krystalle der Adipinsäure dem asymmetrischen System an; ich bin im Begriff, flächenreichere Krystalle zur Bestimmung des Axenverhältnisses zu ziehen.

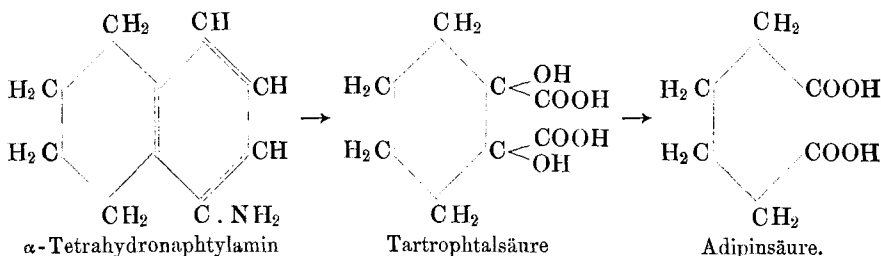
²⁾ Ich kenne zwar die Adipinsäuredarstellung aus Fetten mittelst Salpetersäure nicht aus eigener Erfahrung; nach der Beschreibung zu urtheilen scheint aber obige Methode den Vorzug zu verdienen.

hydronaphtylamins an gewöhnlichem α -Naphtylamin zurückzuführen ist, da wir für Oxydationszwecke nur einmal fractionirtes Material zu benutzen pflegten.

Der Abbau des hydrirten α -Naphtylamins zu Adipinsäure ist ein strenger Beweis, dass die durch das Natrium eingeführten Wasserstoffatome sich an den stickstofffreien Benzolkern des Naphtylaminmoleküls angelagert haben. Der Oxydationsprocess, welcher summarisch in folgendem Schema wiedergegeben ist:



ist vielleicht — unter der Annahme intermediär entstehender Tartroptalsäure — in zwei Phasen aufzulösen¹⁾:



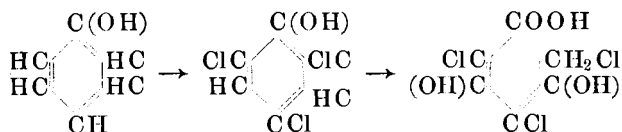
Die Adipinsäure ist bisher noch nicht aus Körpern erhalten worden, welche sicher als Benzolderivate erkannt sind.

Eine Sprengung des aromatischen Ringes unter Verlust von einem oder zwei Kohlenstoffatomen, welche zur Bildung von fünf- und viergliedrigen offenen Ketten führt, ist mehrfach verwirklicht worden; sie liegt z. B. in dem Abbaues Phenols zu Trichlorphenomalsäure und demjenigen des Brenzcatechins zu Carboxytartronsäure vor; noch andere hierher gehörige Fälle hat kürzlich Hantzsch²⁾ citirt.

¹⁾ Diese Vermuthung soll später einer experimentellen Prüfung unterzogen werden. Ich habe versucht, die Tartroptalsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Adipinsäure überzuführen, habe dabei jedoch nur Oxalsäure erhalten. Der Versuch ist nur mit sehr geringen Substanzen ausgeführt worden. Tartroptalsäure ist gegen Permanganat ziemlich beständig und wird davon erst bei längerem Erwärmen angegriffen. Bamberger.

²⁾ Diese Berichte XX, 2780.

Eine Sprengung des Benzolringes ohne gleichzeitige Kohlenstoffeinbuße ist dagegen nur einmal ausgeführt worden: von Hantzsch ¹⁾, welcher durch Einwirkung von Chlor auf Phenol eine von ihm als Trichlordioxyamanylcarbonsäure bezeichnete Säure erhielt, deren Bildung er durch folgende Bilderreihe veranschaulicht:



Ohne die sinnreiche Interpretation der ringsprengenden Wirkung des Chlors anzweifeln zu wollen — sie scheint mir im Gegentheil sehr viel für sich zu haben — scheint mir doch der Constitutionsbeweis des als Trichlordioxyamanylcarbonsäure $\text{COOH} \cdot \text{CCl} : \text{C(OH)} \cdot \text{CCl} : \text{C(OH)} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ angesprochenen Körpers nicht mit demjenigen Grade der Sicherheit erbracht zu sein, welcher für eine so wichtige Frage wünschenswerth wäre, wie es die ohne Kohlenstoffverlust sich vollziehende Auflösung des Benzolrings ist. So führt Hantzsch z. B. als einziges Argument dafür, dass der fragliche Körper eine echte Säure und kein stark saures Phenol ist, die Aetherificirbarkeit desselben mittels Salzsäure in methylalkoholischer Lösung an, während doch auch manche Phenole ²⁾ oder — vorsichtiger gesagt — manche Körper, die keine echten Säuren sind, unter solchen Bedingungen ihren Wasserstoff gegen Alkyle auszutauschen im Stande sind.

Man wird es also nicht für überflüssig halten, die Adipinsäurebildung aus einem Naphtalinabkömmling als zweites Beispiel der ohne Kohlenstoffziehung erfolgenden Sprengung des Benzolrings der Hantzsch'schen Beobachtung über die Einwirkung des Chlors auf Phenol an die Seite zu stellen, da hier ein sicherer Nachweis dieser Ringsprengung vorliegt — in demselben Maasse sicher, als es die Constitutionsformel der Adipinsäure ist, an deren Richtigkeit nach der Wislicenus'schen Synthese aus β -Jodpropionsäure wohl nicht gezweifelt werden darf.

In der Auflösung des Benzolringes zu einer offenen, sechsgliedrigen Kette wird man auch den ersten analytischen Nachweis für die Thatsache erblicken, dass das Benzolmolekül ein ringförmig geschlossenes System von sechs miteinander verbundenen Kohlenstoffatomen darstellt; denn die bisherigen sehr zahlreichen Beweise waren

¹⁾ Diese Berichte XX, 2785.

²⁾ z. B. Phloroglucin, welches durch Einleiten von Salzsäure in seine alkoholische Lösung in den Diäthyläther übergeführt wird (Will und Albrecht, diese Berichte XVII, 2107); ferner β -Naphtol, das mittels Schwefelsäure und Alkohol quantitativ ätherificirt wird.

entweder direct synthetische — wie die Mesitylenbildung aus Aceton und viele andere unter gleichem Gesichtspunkt zu betrachtende Processe — oder aber indirecte — wie der Symmetrienachweis der sechs Benzolwasserstoffatome, welcher erst in zweiter Linie zu der Annahme eines sechsgliedrigen Ringsystems geführt hat.

Die Bildung der Adipinsäure aus dem hydrirten Naphtalinmolekül ist für die Theorie des Benzols auch in anderer Beziehung von Bedeutung: sie ist eine sichere Gewähr, dass das sechsfach hydrirte Benzol in der That identisch mit Hexamethylen ist und ergänzt so — auf analytischem Wege — jene synthetischen Processe der Succinylobernsteinsäure — und Phloroglucintricarbonsäurebildung, welche v. Baeyer als Beweismittel für die Thatsache der Identität jener beiden Kohlenwasserstoffe zu verwerthen gewusst hat.

Adipinsäure ist nicht die einzige Säure, welche aus dem Zerstörungsprocess des α -Tetrahydronaphtylamins hervorgeht. Zur Isolirung der anderen wurde die mit Aether erschöpfend behandelte Flüssigkeit neutralisirt, eingeeengt und mit Kupfersulfat versetzt, welches aus verdünnter Lösung allmählich, aus concentrirter sofort einen blaugrünen, krystallinischen Niederschlag abscheidet. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff u. s. w. werden zwei durch verschiedene Löslichkeit in Wasser unterschiedene, schön krystallisirende Substanzen isolirt; die schwerer lösliche erwies sich als saures Kaliumoxalat, die leichter lösliche, welche wasserhaltig bei 101.5° , wasserfrei bei 189.5° schmilzt, als Oxalsäure¹⁾. Letztere wurde analysirt:

0.5139 g verloren über Schwefelsäure 0.147 g Wasser.

Ber. für $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H_2O 28.57	28.6 pCt.

0.207 g entwässerte Substanz gaben 0.1984 g Kohlensäure und 0.0413 g Wasser.

Ber. für $(\text{COOH})_2$	Gefunden
C 26.66	26.14 pCt.
H 2.22	2.21 »

Die Oxalsäure bildet sich in etwa gleicher Menge wie Adipinsäure; die bisher ausgeführten, variirenden Versuche haben an dieser Thatsache nichts wesentliches ändern können.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit darf wohl auf die merkwürdige Thatsache hingewiesen werden, dass in keinem der gebräuchlicheren Lehrbücher, welche mir gerade zur Hand sind, (Richter, Fittig, Beilstein, Kolbe, Roscoe-Schorlemmer) der Schmelzpunkt der Oxalsäure, der genau bei 101.5° liegt, angegeben ist. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure liegt bei 189.5° , also noch höher, als ihn Staub und Smith (diese Berichte XVII, 1742) angegeben haben, welche 186 — 187° beobachteten.

Nachdem das verschiedene Verhalten der beiden vierfach hydrirten Naphtylamine auf die verschiedene Vertheilung der additionellen Wasserstoffatome zurückgeführt war, drängte sich die Frage auf, ob der Grad von Festigkeit, mit welcher dieselben den Kohlenstoffatomen anhaften, in beiden Reihen nicht ebenso ungleich sei, wie ihr Einfluss auf die chemische Signatur der isomeren Basen.

In der That zeigte sich bei Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Rud. Müller ausgeführt habe, dass die glatte Entfernung der durch das Natrium zugeführten Wasserstoffatome — der umgekehrte Process der Hydrirung — in der β -Reihe nicht ausführbar ist, während die Rückbildung des α -Naphtylamins aus seinem Hydroderivat keinen Schwierigkeiten begegnet. Man erhält das erstere allerdings nicht als solches, sondern in Form des bekannten, amorphen Oxydationsproductes, des Naphtameïns, welches sich so leicht aus der genannten Base bildet.

Man kann die Wegoxydation der addirten Wasserstoffatome sehr hübsch beobachten, wenn man zwei Lösungen, welche die salzsauren Salze des hydrirten und des nicht hydrirten α -Naphtylamins enthalten, gleichzeitig mit Platinchlorid versetzt und erwärmt; die letztere scheidet sofort Naphtameïn aus, die erstere bleibt zunächst klar, trübt sich aber bald und nach einiger Zeit ist auch hier ein schwarzvioletter Niederschlag abgeschieden, welcher durch Chloroform in metallisches Platin und in Naphtameïn geschieden werden kann, dessen Eigenschaften mit denjenigen des aus nicht hydrirter Base erhaltenen Körpers übereinstimmen.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei Anwendung von Eisenchlorid.

Auch Oxalsäure scheint als oxydirendes Agens die vier Wasserstoffatome entfernen zu können; wenigstens tritt beim Kochen der wässrigen Lösung von oxalsaurem Tetrahydronaphtylamin unter Oelabscheidung der intensive Geruch des Naphtylamins auf und die entweichenden Wasserdämpfe reduciren ammoniakalische Silberlösung.

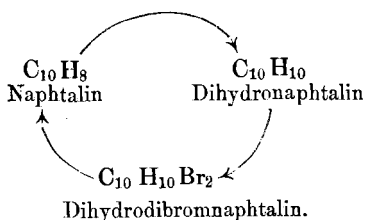
Wir haben die Erscheinung nicht näher verfolgt.

Uebrigens tritt auch beim andauernden Kochen der wässrigen Lösung anderer α -Tetrahydronaphtylaminsalze der Geruch des α -Naphtylamins auf.

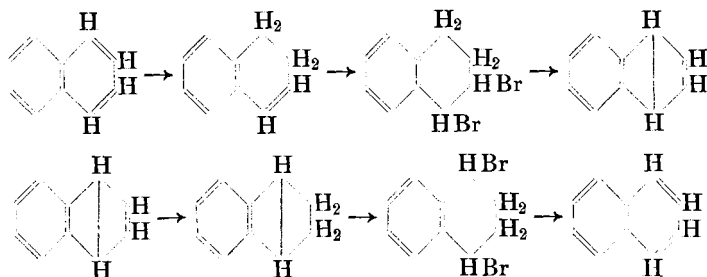
Im Anschluss an die im Vorhergehenden enthaltenen Worte über die Constitution des Benzols sei es mir gestattet, einige vor etwa einem Jahre andeutungsweise gemachte Bemerkungen¹⁾ weiter aus-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1706.

zuführen. Ich habe damals in Gemeinschaft mit W. Lodter eine Reactionsreihe durchgeführt, welche einen Kreisprocess darstellt, dessen Anfangs- und Endglied Naphtalin ist:



Welcher Art die Bindungsform auch sei, die man in dem als Anfangsglied betrachteten Naphtalin annimmt — in dem als Endglied wiedererhaltenen müsste sie eine andere sein, vorausgesetzt, dass die Loslösung der zwei Moleküle Bromwasserstoff schrittweis vor sich geht, d. h. so, dass erst das eine und dann das andere entfernt wird; z. B. ¹⁾:



Nun hat sich aber die Reaction der Bromwasserstoffabsplattung trotz zahlreicher Bemühungen nicht in zwei Phasen auflösen lassen; selbst als man mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis in der Kälte operirte, wurde der einen Hälfte des verwendeten Dihydro-naphtalindibromids sämtlicher Bromwasserstoff entzogen, während die andere unverändert blieb.

Diese Thatsache weist — mit demjenigen Grade von Sicherheit, der negativen Resultaten überhaupt eigen ist — darauf hin, dass gleichzeitig beide Moleküle der Säure austreten und damit gleichzeitig vier Valenzen disponibel werden, welche sich nun in jeder beliebigen Weise gegenseitig absättigen können. Es scheint mir deshalb unberechtigt, von der Thatsache der chemischen und physikalischen Identität jener beiden, in dem Kreisprocess als Anfangs- und Endglied betrachteten Naphtaline einen Rückschluss auf die Bindungsverhältnisse

¹⁾ Man kann obiger Bilderreihe natürlich auch ein anderes Benzolschema z. B. das von Claus zu Grunde legen.

der Kohlenstoffatome zu ziehen und etwa zu folgern, dass während der Reaction ein Bindungswechsel eintreten müsse.

Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie sie v. Baeyer ¹⁾ beim Dibromid der Dihydroterephthalsäure beobachtet hat und ich glaube, dass auch die Reactionerscheinungen in der Naphtalinreihe zu einem Verzicht auf ein bestimmtes Schema für die Vertheilung der Kohlenstoffvalenzen in dem genannten Kohlenwasserstoff führen.

347. J. Volhard: Ueber die Darstellung gebromter Säuren.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.)

Im letzten Heft dieser Berichte bespricht Hr. Hell ²⁾ meine Veröffentlichung über Darstellung α -bromirter Säuren ³⁾. Ich kann nicht umhin anzuerkennen, dass Hr. Hell in einem Punkt sich mit Recht beschwert, nämlich über meine Bemerkung, man habe damals die Eigenschaft des Phosphors, als Bromüberträger zu wirken, noch nicht gekannt ⁴⁾, denn gerade diese Eigenschaft haben Gantter und Hell ⁵⁾ in ihrer Arbeit über die Bromkorksäuren besprochen und zu erklären versucht.

Diese Arbeit war mir bekannt als ich meine Versuche begann; sie ist mir dann aus dem Gedächtniss gekommen, und als ich zwei Jahre später für die Veröffentlichung meiner Arbeit die Literatur durchsah, ist sie mir leider entgangen, weil sie im Register des Bandes XV der Berichte unter dem Namen Hell durch ein Versehen nicht aufgeführt wird und natürlich eben so wenig unter Bernsteinsäure zu finden ist. Da aber die erste Mittheilung von Hell ausgegangen war, und in derselben auf eine demnächstige Publication über die Bromirung der Bernsteinsäure und ihrer Homologen verwiesen wird ⁶⁾, so hatte ich diese unter Bernsteinsäure und Hell statt unter Korksäure und Gantter gesucht. Uebrigens hätte die Berücksichtigung dieser Abhandlung auf die Veröffentlichung meiner Arbeit keinen weiteren Einfluss äussern können, als dass ich die von Hrn. Hell beanstandete Bemerkung weggelassen hätte, denn die weiteren An-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 119.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1726.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 141.

⁴⁾ a. a. O. 144.

⁵⁾ Diese Berichte XV, 142.

⁶⁾ Diese Berichte XIV, 892.