

Zu obigem Missverständniss hat, wie ich denke, vor Allem der Rückhalt beigetragen, mit welchem Herr von Hansen und ich (S. 810) das Kyaphenin erwähnen, trotz der bekannten Synthese durch Klason. Die bezügliche Angabe von Klason (Journ. für prakt. Chem. 35, S. 84) lautet indessen wörtlich: »Der in Alkohol schwer lösliche Körper schmolz bei 124<sup>o</sup>, sublimirt hatte er den Schmelzpunkt 130—131<sup>o</sup>. Eine Elementaranalyse ergab genau die für Kyaphenin berechneten Zahlen. Es lag demnach zweifellos diese Verbindung vor u. s. f.« Der Schmelzpunkt des Kyaphenins liegt aber etwa 100<sup>o</sup> höher, wiederholt wurde er bei 231<sup>o</sup> angegeben, ich faud ihn gelegentlich bei 233<sup>o</sup>. Um festzustellen, dass in dieser Schmelzpunktabweichung nur ein blosses Versehen vorliege, habe ich die Synthese des Kyaphenins durch Herrn C. E. Coates mit Cyanurchlorid, Jodbenzol und Natrium unter Zusatz von wenig Benzol wiederholen lassen. Mit diesen Ausgangsmaterialien verläuft die Reaction sehr leicht und rasch. Kyaphenin ist in der Fraction der Producte, welche unter 15 mm bei 280—290<sup>o</sup> destillirt, vorhanden und besitzt nach dem Auskochen mit Alkohol den Schmelzpunkt 233<sup>o</sup> und die erwartete Zusammensetzung: Gefunden 13.81 pCt. Stickstoff, Berechnet für C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub> = 13.59 pCt. Stickstoff. Das Hauptproduct der Reaction ist jedoch meistens auch hier, in Uebereinstimmung mit Herrn Klason, ein bei ca. 136<sup>o</sup> schmelzender Körper, also Diphenylcyanurchlorid. Dieses Product siedet unter ca. 15 mm bei 236—237<sup>o</sup>.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

### 335. Eugen Bamberger und Sidney Williamson: Ueber $\beta$ -Diäthylnaphtylamin und seine Hydrirungsproducte.

(XIV. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.)

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

$\beta$ -Diäthylnaphtylamin — eine in der Litteratur noch nicht beschriebene Base — haben wir in fast chemisch reinem Zustande von Hrn. Dr. Eduard Hepp in Biebrich erhalten, welchem auch an dieser Stelle unser herzlicher Dank ausgesprochen sei.

Wir unterzogen das technische Product einer fractionirten Destillation nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid,

und gewannen die reine Base als wasserhelles, zähflüssiges Oel, welches bei einem Barometerstand von 717 mm bei 316<sup>o</sup> unzersetzt siedet (Th. im D.). Es bräunt sich so schnell an der Luft, dass ein farbloses Präparat nur gewonnen wird, wenn man die Destillation in einem indifferenten Gasstrom oder im luftverdünnten Raum vornimmt. Die dunkle Färbung verschwindet beim Erhitzen, um beim Erkalten wiederzukehren. Die Analyse ergab:

0.2040 g gaben 0.1620 g Wasser und 0.6330 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$	Gefunden
C 84.42	84.62 pCt.
H 8.54	8.82 »

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_7 \cdot N(C_2H_5)_2, HCl$ , in Wasser äusserst leicht löslich, scheidet sich aus der getrockneten und gut gekühlten ätherischen Lösung der Base beim Durchleiten von Salzsäuregas als weisses Krystallpulver aus, welches sich bei mikroskopischer Betrachtung in ein Aggregat kleiner, sechsseitiger, langgestreckter Täfelchen auflöst. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt es in der Regel als zäher Syrup, welcher nach kurzer Zeit zu wawellitartigen Nadelgruppen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 175<sup>o</sup>.

0.3420 g (exsiccator trocken) gaben 0.1452 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{17}N, HCl$	Gefunden
Cl 15.07	14.82 pCt.

Das Chloroplatinat,  $(C_{14}H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$ , fällt aus der Lösung des Chlorhydrats als hellgelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 95<sup>o</sup> aus. War das salzsaure Salz nicht ganz rein, so ist derselbe von halbfester, etwas harziger Consistenz, wird aber nach eintägigem Stehen hart und krystallinisch. Beim Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich metallisches Platin ab.

0.1218 g gaben 0.0268 g Platin.

Ber. für $(C_{14}H_{17}NCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 24.14	23.97 pCt.

$\beta$ -Diäthyl-naphtylamin giebt mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung einen hellgelben Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen mit gelblich grüner Farbe auflöst. Eisenchlorid ruft in der Kälte keine Veränderung, in der Hitze Trübung hervor.

Erwähnenswerth ist das Verhalten der Base beim Erhitzen, welches zufällig bei Gelegenheit der Chlorbestimmung ihres salzsauren Salzes beobachtet wurde. Beim Glühen desselben mit Kalk destillirte ein bräunliches, nach kurzem Stehen blättrig krystallinisch erstarrendes Oel über. Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe zeigte, dass dasselbe eine primäre Base darstellt, welche aus Ligroïn in silberweissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt und am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften unschwer als  $\beta$ -Naphtylamin erkannt wurde.

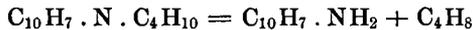
Die Analyse desselben ergab:

0.1860 g lieferten 0.1115 g Wasser und 0.57 g Kohlensäure.

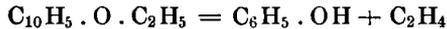
0.1459 g lieferten 13.1 ccm Stickstoff bei 712 mm und 6.5° C.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N	Gefunden
C	83.91	83.57 pCt.
H	6.29	6.65 »
N	9.79	10.23 »

Der Bildungsprocess, welcher verhältnissmässig glatt verläuft — aus 5 g Diäthylnaphtylaminchlorhydrat wurden nicht weniger als 2.5 g Naphtylamin erhalten — dürfte durch folgende Gleichung



auszudrücken sein, welche die Anwesenheit von Butylen in den reichlich bei dem Process entweichenden, brennbaren Gasen andeutet. Ein derartiger Vorgang würde genau der Zersetzung der Anisole bei höherer Temperatur entsprechen, welche — wie der Eine von uns<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren gezeigt hat — für das Phenetol z. B. in der durch die Gleichung



veranschaulichten Weise verläuft.

#### *Die Hydrirung des β-Diäthylnaphtylamins*

verläuft entsprechend derjenigen des β-Dimethylnaphtylamins<sup>2)</sup>, indem sich ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Tetrahydrobasen bildet, in welchem die letztere erheblich überwiegt. Dadurch bestätigt sich also die schon früher geäusserte Vermuthung<sup>3)</sup>, dass die Aufnahme additionellen Wasserstoffs im nichtsubstituirten Kern durch die Anwesenheit tertiärer Stickstoffgruppen begünstigt wird.

Die Hydrirung erfolgte nach bekannter Methode und unter bekannten Reactionserscheinungen. Das Gemisch der Hydrobasen, wie es aus amyalkoholischer und wässriger Schicht — letztere enthält sehr wenig — durch Dampfdestillation hervorgeht, siedet bei 282—295°. Durch Behandlung mit Kohlensäure in Ligroïnlösung wird es in seine Componenten zerlegt.

Das Carbonat des alicyclischen Tetrahydro-β-diäthylnaphtylamins bildet schneeweisse, lange Nadeln, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen. Das Chlorhydrat, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden, dünnen Prismen. Die Base selbst bildet ein in den orga-

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte XIX, 1818.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1306.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 1296.

nischen Solventien leicht, in Wasser schwer, in Natronlauge garnicht lösliches Oel, welches alle Gruppeneigenschaften alicyclischer Hydrobasen zeigt.

Während sich die alicyclische Componente nur in äusserst geringer Menge (kaum ein halbes Procent) bildet, ist die aromatische das Hauptproduct. Sie wird durch Fractioniren der in den Ligroïn-mutterlaugen des Carbonats enthaltenen Substanz isolirt. Unter einem Druck von 709 mm destillirten bei

292°—296°	3.0 g
296°—297°	2.8 »
297°—299°	9.3 »
299°—301°	7.5 »
301°—303°	8.0 »

30.6 g.

gewonnen aus 120 g  $\beta$ -Diäthylnaphtylamin neben grossen Mengen pechartiger Materie.

Durch wiederholtes Fractioniren gelang es die Hauptmenge in dem Intervall 297—299° anzusammeln, aus welchem die reine Hydrobase durch Destillation im Vacuum abgeschieden wurde.

Aromatisches Tetrahydrodiäthyl- $\beta$ -naphtylamin siedet unter einem Druck von 16 mm bei 167°, von 709 mm bei 298°. Es stellt ein farbloses, an der Luft sich rasch bräunendes Oel dar, welches auch bei strenger Winterkälte nicht erstarrt. Seine Analyse ergab die für ein vierfach hydrirtes Product berechneten Zahlen:

0.1509 g lieferten 0.4579 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11} \cdot N(C_2H_5)_2$	Gefunden
C 82.75	82.75 pCt.
H 10.34	10.16 »

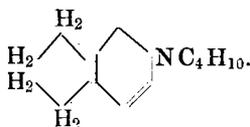
Die Base ist in Wasser schwer löslich und wird durch Natronlauge vollständig abgeschieden. Organische Solventien nehmen sie leicht auf.

Sie zeigt alle Eigenschaften aromatischer Hydrobasen. Salpetersaures Silber wird in alkoholischer Lösung momentan zu Metall reducirt, Platinchlorid in kochender salzsaurer Lösung ebenso. Kaliumbichromat und Schwefelsäure rufen eine ölige Trübung hervor, welche sich beim Erhitzen zu einer klaren, braunen Flüssigkeit auflöst. Eisenchlorid verändert die Lösung des Chlorhydrats in der Kälte nicht, in der Hitze wird dieselbe schmutzig dunkelbraun.

Die Combination mit *p*-Diazobenzolsulfosäure führt zu einem ponceaurothen Farbstoff.

Das salzsaure Salz, in Wasser ausserordentlich leicht löslich, scheidet sich als körnig krystallinischer Niederschlag aus, wenn man Salzsäuregas in die trockne, ätherische Lösung der Base leitet.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert (bei 149.5° schmelzende) Adipinsäure, führt also zu derjenigen Formel, auf welche von vornherein aus dem gesammten Verhalten der Substanz geschlossen werden durfte:



### 336. L. W. Winkler: Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

[Vorgelegt in der königl. ungar. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Prof.

C. v. Than am 24. Juni 1889.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In meiner Abhandlung: »Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs«<sup>1)</sup> ist es mir, wie ich glaube, gelungen, nachzuweisen, dass die von Bunsen bestimmten Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Luft einer Correction bedürfen. Seither führten in dieser Richtung O. Pettersson und Clas Sondén<sup>2)</sup> Messungen aus, welche meine Bestimmungen theils bestätigen, theils mit neuen Angaben erweitern.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die genauere Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

Der gelöste Sauerstoff wurde in bei verschiedenen Temperaturen (0—30° C.) mit Luft gesättigtem Wasser bestimmt, mit Anwendung der in meiner früheren Arbeit besprochenen jodometrischen Methode. Aus den erhaltenen Werthen wurde auf Grund des Gesetzes von Henry-Dalton der Absorptions-Coëfficient berechnet.

Zuvörderst wurde die zur Bestimmung des Sauerstoffs dienende Methode vervollkommenet. Der in den angewandten Reagentien gelöste Sauerstoff verursacht, — wie schon früher erwähnt wurde, — einen kleinen Fehler. Die dort angewandten Lösungen des Mangansalzes und des Natriumhydroxydes enthalten viel weniger Sauerstoff, als das mit Luft gesättigte Wasser, vermindern also die resultirenden Werthe;

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2843.

<sup>2)</sup> Svensk Kemisk Tidskrift I, S. 17.