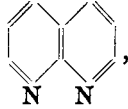


## 422. Arnold Reissert: Ueber hydrirte Naphtinoline.

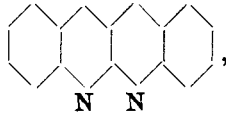
[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem es mir gelungen war, ein Wasserstoffanlagerungsproduct des bisher noch nicht dargestellten Naphtyridins,

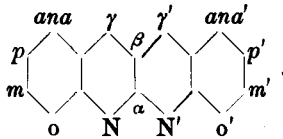


das Octohydronaphtyridin<sup>1)</sup>, zu erhalten, stellte ich mir die Aufgabe, die Synthese des analog constituirten Naphtinolins,



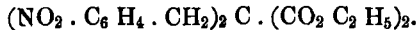
durchzuführen.

Ein solches Naphtinolin<sup>2)</sup> kann je nach der relativen Stellung der zwei Stickstoffatome in verschiedenen Isomeren auftreten. Ich bezeichne die vorstehend formulirte Verbindung als  $\alpha$ -Naphtinolin, weil das zweite Stickstoffatom darin in die  $\alpha$ -Stellung des ersten Pyridinringes eingreift. Die Bezeichnung der chemischen Orte geht aus folgendem Schema hervor:



Um zu einem solchen Körper zu gelangen, bot sich der im Folgenden beschriebene Weg, welcher allerdings zunächst nicht zu dem Naphtinolin selbst, sondern zu dessen Tetrahydroderivat führen musste.

Wenn man *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester einwirken lässt, so entsteht, wie Lellmann und Schleich<sup>3)</sup> gezeigt haben, unabhängig davon, wie die Mengenverhältnisse gewählt werden, als einziges Reactionsproduct der Di-(*o*-nitrobenzyl)malonsäureester,



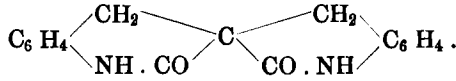
Bei der Reduction dieses Esters bildet sich nach Lellmann und Schleich nicht der entsprechende Diamidoester, sondern unter Abspaltung zweier Molekeln Alkohol ein inneres Condensationsproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2137 und 27, 979.

<sup>2)</sup> So genannt, weil es aus zwei naphtalinartig mit einander verketteten Chinolincomplexen zusammengesetzt ist.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 20, 438.

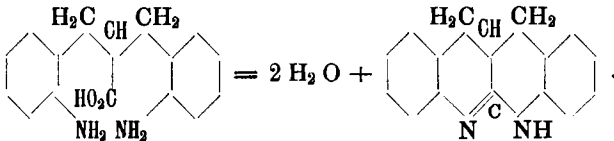
des letzteren, dem die genannten Forscher die folgende Constitutionsformel beilegen:



Lellmann und Schleich heben die ausserordentliche Resistenzfähigkeit des Dinitroesters gegen saure Verseifungsmittel hervor. Nach meinen Versuchen bleibt der Ester selbst bei mehrstündigem Erhitzen mit 26 procentiger Salzsäure auf 180° noch theilweise unverändert. Erst eine Säure von 38 pCt. zerlegt ihn glatt bei 185 bis 190°. Man erhält als Verseifungsproduct nicht die dem Ester entsprechende Dinitrobenzylmalonsäure, sondern die Di-(*o*-nitrobenzyl)-essigsäure, (NO<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · CH · CO<sub>2</sub>H.

Das von mir benutzte *o*-Nitrobenzylchlorid<sup>1)</sup> enthielt wahrscheinlich in geringer Menge die isomere *p*-Verbindung, in Folge dessen traten neben der genannten Di-*o*-nitrosäure immer kleine Quantitäten einer isomeren Substanz auf. Wie ein directer Versuch zeigte, war dieselbe nicht identisch mit der bisher unbekanntenen Di-(*p*-nitrobenzyl)-essigsäure und spreche ich sie deshalb als *o-p*-Dinitrodibenzyl-essigsäure an.

Die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure wurde mit verschiedenen Reductionsmitteln behandelt, am zweckmässigsten erwies sich die Einwirkung von Zinkstaub auf die mit Salzsäuregas gesättigte alkoholische Lösung der Säure oder ihres Aethylesters in der Kälte<sup>2)</sup>. Man erhält bei dieser Reaction jedoch nicht die Diamidobenzylessigsäure, sondern direct ein um 2 Molekeln Wasser ärmeres, also sauerstofffreies basisches Product von der Formel: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Die zuerst entstehende Diamidosäure verliert also spontan 2 Molekeln Wasser unter Bildung eines condensirten Products. Der Reactionsverlauf lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Di-(*o*-amidobenzyl)essigsäure.

Tetrahydronaphtinolin.

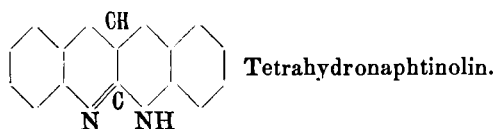
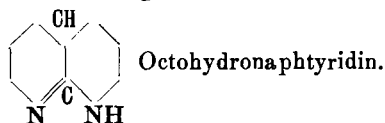
Diese Wasserabspaltung entspricht vollkommen der Bildung von Hydrocarbostyryl bei der Reduction der *o*-Nitrohydrozimmtsäure, sowie der, allerdings erst bei höherer Temperatur stattfindenden Entstehung des Octohydronaphtyridins aus Di-(*ω*-amidopropyl)essig-

<sup>1)</sup> Ich verdanke dasselbe der Liberalität der Direction der Höchster Farbwerke, und möchte auch an dieser Stelle der genannten Firma meinen besten Dank aussprechen.

<sup>2)</sup> Vergl. Friedländer und Weinberg, diese Berichte 15, 1423.

säure<sup>1)</sup>. Das der Theorie nach als Zwischenproduct anzunehmende  $\beta$ -( $\alpha$ -Amidobenzyl)hydrocarbostyryl lässt sich hier nicht isoliren, während es mir in der Naphtyridinreihe gelungen ist, das diesem entsprechende  $\beta$ -( $\alpha$ -Amidopropyl)piperidon zu fassen<sup>2)</sup>.

Dass dem Tetrahydronaphtinolin die oben gegebene Formel entspricht, d. h. dass hier nicht etwa die doppelte Bindung an einer anderen Stelle ( $\alpha$ - $\beta$ ) anzunehmen ist, geht daraus hervor, dass die Base nur ein durch Alkyle resp. Säureradicale ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Der Körper entspricht also vollkommen dem Octohydronaphtyridin, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



Die im Tetrahydronaphtinolin noch vorhandene Doppelbindung wird nur durch energisch wirkende Reductionsmittel, wie Natrium, in siedender alkoholischer Lösung gesprengt, und es entsteht so das bezüglich der Pyridinringe vollständig hydrirte Hexahydronaphtinolin.

Eigenthümliche Beobachtungen habe ich bei dem Versuche gemacht, das Tetrahydronaphtinolin in das rein aromatische Naphtinolin selbst zu verwandeln. Anwendung der verschiedensten Oxydationsmittel sowie die Zinkstaubdestillation führten hier stets zu dem nur um zwei Wasserstoffatome ärmeren Dihydronaphtinolin. Nur in einem Fall konnte noch ein zweiter Körper in geringer Menge isolirt werden, doch ist derselbe, nach einer Stickstoffbestimmung zu schliessen, sauerstoffhaltig, man muss also annehmen, dass das Dihydronaphtinolin sich durch Oxydation nicht in Naphtinolin überführen lässt, sondern bei weiterer Einwirkung oxydirender Agentien wahrscheinlich in Producte von acridonartiger Natur übergeht. Zur Beleuchtung dieser bemerkenswerthen Thatsache seien die folgenden Punkte angeführt.

Das Dihydroacridin verwandelt sich unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln äusserst leicht, ja sogar spontan in Acridin. Bei der Zinkstaubdestillation des Acridons erhält man mit Leichtigkeit Acridin.

Das Phenonaphtacridon von Schöpff<sup>3)</sup> liefert bei der Zinkstaubdestillation als Hauptproduct nicht Phenonaphtacridin, sondern dessen Dihydroderivat<sup>4)</sup>, doch entsteht daneben in geringerer Menge Pheno-

<sup>1)</sup> Vergl. Friedländer und Weinberg, diese Berichte 15, 1423.

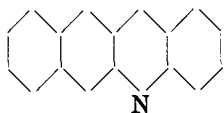
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 980.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2589.

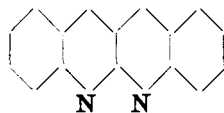
<sup>4)</sup> Vergl. Marckwald, Ann. d. Chem. 279, 13.

naphtacridin, leicht dagegen lässt sich das letztere durch Einwirkung oxydirender Agentien auf das Dihydroproduct gewinnen<sup>1)</sup>).

Das Schöpfff'sche Phenonaphtacridin ist dem noch unbekanntem Naphtinolin vollkommen analog gebaut, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:



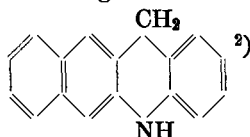
Phenonaphtacridin.



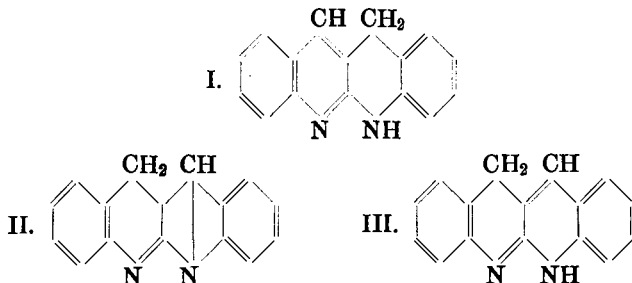
Naphtinolin.

Der Unterschied im Verhalten der von diesen beiden Körpern sich ableitenden Dihydroderivate, von denen das eine sehr leicht, das andere entweder garnicht oder nur unter gewissen bisher nicht aufgefundenen Bedingungen zwei Wasserstoffatome verliert, ist mithin eine auffallende Erscheinung, welche der Erklärung bedarf. Ich glaube dieselbe in der folgenden Betrachtung zu finden.

Im Dihydroacridin befindet sich ein normaler Naphtalincomplex, welcher durch einen hydrirten Ring mit einem normalen Benzolkern verkettet ist. Legt man diesen Ringen das Kekulé'sche bezw. Erlenmeyer-Gräbe'sche Schema zu Grunde, so lässt sich das Dihydrophenonaphtacridin in folgender Weise formuliren:



Im Tetrahydronaphtinolin sind dagegen nur zwei fertig gebildete aromatische Ringe, nämlich die zwei äusseren Benzolkerne vorhanden. Wenn hier durch Abspaltung zweier Wasserstoffatome ausser der schon vorhandenen noch eine zweite Doppelbindung, bezw. eine Parabindung in einem der inneren Ringe hergestellt wird, so gelangen wir für das Dihydronaphtinolin zu den drei folgenden möglichen Gruppierungen:



1) Freundliche mündliche Mittheilung des Hrn. Schöpfff.

2) Die Lagerung der Doppelbindungen im rechtsstehenden Benzolring ist unwesentlich.

Die Formel I entspricht vollständig derjenigen des Dihydrophenonaphtacridins, man sollte also von einem so constituirten Dihydronaphtinolin erwarten, dass es ebenso leicht wie jenes zwei Atome Wasserstoff verlieren und in Naphtinolin übergehen werde.

Formel II entspricht einer zweifach tertiären Base, das Dihydronaphtinolin charakterisirt sich jedoch durch seine Reactionsfähigkeit gegen Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Acetylproducts als secundäre Base, diese Formel ist daher ausgeschlossen.

Formel III dagegen enthält eine Imidogruppe und die Lage der Doppelbindungen in diesem Schema lässt es auf den ersten Blick erklärlich erscheinen, dass in einem nach demselben constituirten Körper keine weitere Wasserstoffabspaltung vor sich gehen kann. Auffallend ist dabei allerdings die Thatsache, dass sich hier zwei theilweise hydrirte Pyridinringe herstellen, während doch sonst stets die Tendenz zur Bildung rein aromatischer oder vollständig hydrirter Ringe beobachtet wird. Doch wäre es andererseits immerhin möglich, dass bei derartig zwischen zwei Benzolkernen stehenden und andererseits aneinander gelagerten hydrirten Pyridinringen diese Tendenz nicht besteht. Ich acceptire bis auf weiteres für das Dihydronaphtinolin die Formel III, da dieselbe, wie aus dem Gesagten hervorgeht, mit den beobachteten Thatsachen am besten im Einklang steht.

#### Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Di-(*o*-nitrobenzyl)malonsäureesters werden zu der Lösung von 2.3 g Natrium in der zehnfachen Menge Alkohol 16 g Malonsäureester zugesetzt und darauf eine warme alkoholische Lösung von 17.15 g *o*-Nitrobenzylchlorid unter Umschütteln zuziessen gelassen, wobei sich Gelbfärbung und Erwärmung bemerkbar macht. Darauf werden nochmals 2.3 g in 23 g Alkohol gelöstes Natrium und abermals die obige Menge *o*-Nitrobenzylchloridlösung hinzugefügt und die Mischung bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Es hat sich alsdann eine reichliche Menge fast rein weisser Krystalle abgeschieden, welche zunächst mit Alkohol gewaschen und dann zur Entfernung des Chlornatriums mit kaltem Wasser digerirt werden. Die dickflüssige Mutterlauge, welche noch deutlich den beissenden Geruch des Nitrobenzylchlorids zeigt, wurde nicht weiter verarbeitet. Der entstandene Ester wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der theoretischen an reinem Ester.

Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure,  $(\overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_2})_2 \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Nach vielfachen Versuchen, den Dinitroester zu verseifen, wurde endlich das folgende Verfahren als das zweckmässigste beibehalten:

Je 8 g des Esters werden mit 36 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 in Röhren eingeschlossen und diese 3—4 Stunden lang auf 190°

erhitzt. Ist diese Temperatur nicht überschritten, so besteht der Röhreninhalt aus einer gelben strahlig-krySTALLINISCHEN Masse. Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck, es entweichen Chloräthyl und Kohlensäure. Die Krystallmasse wird von der Salzsäure getrennt und in warmem Ammoniak (in der Kälte ist sie in diesem Agens schwer löslich) aufgelöst. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Ammoniaksalz der neuen Säure in Nadeln aus. Die Mutterlauge desselben wird mit Salzsäure genau neutralisirt und mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch ein in kaltem Wasser fast unlösliches, äusserst voluminöses Kalksalz gefällt wird, während ein leichter lösliches Salz in Lösung bleibt. Von letzterem wird später die Rede sein. Sowohl das Ammoniaksalz als auch das schwer lösliche Kalksalz liefern die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure, doch ist es zweckmässig, das Kalksalz vorher nochmals in das Ammoniaksalz überzuführen, da es noch geringe Beimengungen des oben erwähnten leichter löslichen Salzes enthält.

Ist man von reinem *o*-Nitrobenzylchlorid ausgegangen, so fällt die beschriebene Trennungsmethode fort und kann aus dem Röhreninhalt direct durch Umkrystallisiren reine Di-*o*-nitrosäure erhalten werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in zarten, schwach glänzenden, fast weissen Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 149° liegt. Die Säure ist leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aether, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Wasser. In Ligroin ist sie unlöslich, die Benzol- und Chloroformlösungen werden durch dasselbe krystallinisch gefällt, ebenso ruft Wasser in den Lösungen in Eisessig und Alkohol krystallinische Fällungen hervor:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_6$ .

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.29, » 4.74, » 8.42.

Das oben erwähnte Ammoniaksalz,  $C_{16}H_{14}N_2O_6 \cdot NH_3 + \frac{1}{2}aq$ , wird durch Auflösen in absolutem Alkohol und Zusetzen von Aether zu der warmen Lösung in langen, weichen, seideglänzenden Nadeln erhalten, welche beim Erhitzen im Capillarrohr schon unterhalb 100° sich zu verflüssigen beginnen und bei ca. 120° unter Aufschäumen vollständig schmelzen. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung des Salzes findet Dissociation statt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_3O_6\frac{1}{2}$ .

Procente: C 53.93, H 5.06, N 11.80.

Gef. » » 53.79, » 5.09, » 11.69.

Die 5procentige wässrige Ammoniaksalzlösung giebt mit Chlorcalciumlösung einen dicken, weissen, gallertartigen Brei, der in sehr viel kochendem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber nur unvollständig in Flocken ausfällt.

Baryumchlorid erzeugt einen weissen Niederschlag, in Wasser leichter löslich als das Kalksalz.

Magnesiumchlorid ruft erst nach dem Aufkochen und Wiederabkühlen einen feinkrystallinischen Niederschlag hervor.

Ferrosulfat bildet einen schmutzig-grünen, an der Luft langsam, rasch beim Kochen gelb werdenden Niederschlag.

Ferrichlorid erzeugt eine gelbe Fällung, die beim Kochen rothbraun wird.

Kupfersulfat fällt einen schön hellblauen Körper aus, welcher sich beim Kochen mit Wasser in eine dunkel grünblaue Verbindung verwandelt.

Quecksilberchlorid, Bleinitrat, Silbernitrat erzeugen weisse, amorphe, in siedendem Wasser schwer lösliche Fällungen.

Aethylester,  $C_{16}H_{13}N_2O_6 \cdot C_2H_5$ . Der Ester wurde durch Sättigen der äthylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas und Verjagen der Hauptmenge des Lösungsmittels im Wasserbad als ein allmählich erstarrendes Oel erhalten, welches aus nicht zu wenig Alkohol mehrmals umkrystallisirt die Gestalt weisser, schöner, flacher Prismen annimmt, die bei  $62^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}N_2O_6$ .

Procente: C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 60.50, » 5.24, » 7.78.

Der Ester ist leicht löslich in Eisessig, Aether, Chloroform, Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

*o-p'*-Dinitrodibenzylessigsäure,  $\begin{matrix} \text{}^2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{}^1\text{CH}_2 \\ \text{}^4\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{}^1\text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, erhielt ich neben der oben beschriebenen als Hauptproduct der Verseifung entstehenden Di-*o*-säure in geringer Menge eine isomere Säure, welche ihre Entstehung jedenfalls kleinen Mengen von *p*-Nitrobenzylchlorid verdankt, die in dem von mir benutzten *o*-Nitrobenzylchlorid vorhanden waren.

Demgemäss zeigte auch der daraus dargestellte Dinitrobenzylmalonsäureester nicht den von Lellmann und Schleich angegebenen Schmelzpunkt ( $97^\circ$ ), sondern er schmolz nicht ganz glatt bei ca.  $90^\circ$ . Auch das Verseifungsproduct schmolz nicht glatt, sondern verflüssigte sich zwischen  $135-140^\circ$ . Die zweite, der Di-*o*-nitrosäure beigemengte Säure könnte entweder die Di-*p*-nitrosäure oder die durch gleichzeitige Einwirkung von einer Molekel *o*- und einer Molekel *p*-Nitrobenzylchlorid auf eine Molekel Malonsäureester entstandene *o-p*-Dinitrosäure sein. Die zum Vergleich aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Malonsäureester dargestellte *p-p*-Säure, welche weiter unten beschrieben ist, erwies sich von der

in Rede stehenden Verbindung verschieden, weshalb ich letztere als *o-p*-Säure auffasse.

Diese Säure findet sich in der Mutterlauge des Kalksalzes der Di-*o*-säure vor und wird durch Salzsäure daraus gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie in kleinen weissen Kryställchen, die unter dem Mikroskop die Gestalt verwachsener, flacher Nadelchen zeigen; sie schmilzt bei 131°, löst sich sehr leicht in Chloroform, Eisessig, Aether, etwas schwerer in Benzol und Alkohol, schwer in Wasser, aus dem sie in schönen kleinen Nadelchen krystallisirt, und ist unlöslich in Ligroin. Durch letzteres Mittel werden die Benzol- und Chloroformlösungen, durch Wasser die Lösungen in Eisessig und Alkohol krystallinisch gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_6$ .

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 57.98, 58.25, » 5.19, 4.40, » 8.29.

Die Salze dieser Säure unterscheiden sich nur wenig von denen der Di-*o*-säure, nur sind Ammoniak- und Kalksalz in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Salze der letztgenannten Säure.

Di-(*p*-nitrobenzyl)essigsäure,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_2})_2CH \cdot CO_2H$ .

Der Di-(*p*-nitrobenzyl)malonsäureester ist schon von L e l l m a n n und S c h l e i c h <sup>1)</sup> dargestellt und beschrieben worden. Ich kann die Angaben der genannten Autoren vollständig bestätigen.

Zur Darstellung sowohl des Esters als auch der daraus erhältlichen Di-(*p*-nitrobenzyl)essigsäure wurde genau so verfahren, wie oben für die entsprechenden Di-*o*-verbindungen angegeben worden ist. Auch diese Säure bildet ein in Wasser schwer lösliches Ammoniaksalz, welches zweckmässig zur Reinigung der Säure benutzt wird. Man löst die Säure in warmem Ammoniak, kocht mit Thierkohle und lässt das Salz auskrystallisiren. Die daraus in Freiheit gesetzte Säure wird am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Sie bildet schöne, kleine, schwach bräunlich gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 185°, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Hitze, sowie in Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2O_6$ .

Procente: C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » » 58.58, » 4.63, » 8.50.

Das Ammoniaksalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in schönen Nadeln, welche denen des oben beschriebenen Salzes der Di-*o*-säure äusserst ähnlich sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 434.

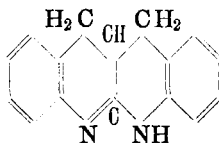


Das Calciumsalz ist gleichfalls dem der Di-*o*-säure ausserordentlich ähnlich, ein gallertartiger, schwer löslicher Körper.

Das Kupfersalz zeigt dieselbe Farbe und die gleiche Veränderung beim Kochen mit Wasser wie das Salz jener Säure.

*Reduction der Di-(o-nitrobenzyl)essigsäure.*

$\Delta^N$ -Tetrahydro- $\alpha$ -naphthinolin,



Die Di-(*o*-nitrobenzyl)essigsäure lässt sich durch die verschiedensten Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Zinkstaub, Ammoniumsulfid etc. reduciren. Die Einwirkung von Ammoniumsulfid lieferte unter gleichzeitiger Entstehung von schwefliger Säure in geringer Menge einen bei 160—161° schmelzenden, aus Alkohol in kleinen, sandigen, röthlich-gelben Kryställchen erhaltlichen Körper. Mit Zinn und Salzsäure entsteht ein sehr schwer lösliches krystallinisches Zinndoppelsalz, welches nicht näher untersucht wurde. Als beste Reduktionsmethode erwies sich die im Folgenden beschriebene.

Der Aethylester der Säure wird in 10—15 Theilen absoluten Alkohols gelöst, diese Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt und die fort dauernd kräftig gekühlte Lösung ganz allmählich mit Zinkstaub versetzt. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass bei weiterem Zusatz von Zinkstaub eine heftige Wasserstoffentwicklung auftritt, noch deutlicher aber an der folgenden Reaction. Die Dinitrosäure ist dadurch ausgezeichnet, dass ihre alkalisch-alkoholische Lösung sich beim Erwärmen tief violett bis kirschroth färbt; die Reduktionsflüssigkeit darf daher nach dem Uebersättigen mit Alkali-alkoholatlösung beim Erwärmen diese Färbung nicht mehr oder nur noch ganz schwach zeigen.

Aus der stark salzsauren Flüssigkeit lässt sich durch directes Uebersättigen mit Alkali und Fällen mit Wasser das entstandene Tetrahydronaphthinolin abscheiden, dasselbe bildet sich also schon spontan während der Reduction. Zweckmässiger ist es aber, zunächst etwa  $\frac{3}{4}$  der alkoholischen Lösung im Wasserbade zu verjagen, den Rest mit Wasser zu versetzen und unbekümmert um den etwa entstehenden Niederschlag mit Wasserdampf zu behandeln. Man setzt das Einleiten von Wasserdampf so lange fort, bis aller Alkohol übergegangen ist. Zunächst geht alles in Lösung, bald aber scheidet sich eine krystallinische Substanz in reichlicher Menge ab. Dieselbe stellt das Zinkchloriddoppelsalz der neuen Base dar. War die Reduction unvollständig, so ist der ausfallende Niederschlag in Folge einer Beimengung von unverändertem Ester halbflüssig. Durch Waschen mit kaltem Alkohol lässt

sich der letztere leicht entfernen. Die heiss von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit lässt beim Erkalten kleine Mengen des salzsauren Salzes der Base ausfallen und aus dem Filtrat davon wird durch Uebersättigen mit Alkali bis zur Lösung des Zinkniederschlages noch etwas freie Base gewonnen.

Zur Abscheidung der Base aus dem Zinkdoppelsalz wird dieses mit Alkohol in der Hitze behandelt, bis der grösste Theil in Lösung gegangen ist, und nun unter Umschütteln starkes wässriges Ammoniak in grossem Ueberschuss zugesetzt. Es tritt momentan völlige Lösung und tiefe Grünfärbung der Flüssigkeit ein, gleich darauf aber beginnt die Base in schönen, glänzenden, grünlichen Blättchen auszukrystallisiren. Der Rest lässt sich durch Fällen der Mutterlauge mit Wasser leicht gewinnen. Wenn man zu wenig Ammoniak anwendet, so krystallisirt, auch wenn die Flüssigkeit schon ammoniakalisch ist, unverändertes Zinkdoppelsalz aus. Die Ausbeute an Base beträgt fast die Hälfte des angewandten Esters oder ca. 75 pCt. der Theorie.

Das Tetrahydronaphtholinol in wird zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt oder besser noch in alkoholischer Salzsäure gelöst und das beim Einengen der Lösung auskrystallisirende salzsaure Salz nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (s. u.) in alkoholischer Lösung durch Ammoniak zersetzt. Man erhält so silberglänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 211—212<sup>o</sup>, die sich wenige Grade über der Schmelztemperatur zersetzen. Die Lage des Schmelzpunktes ist etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Die Base löst sich sehr leicht in Benzol und Chloroform, diese Lösungen werden durch Ligroïn krystallinisch gefällt; sie löst sich ferner leicht in Alkohol, Eisessig und Aether, sehr schwer in Wasser, fast garnicht in Ligroïn.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2$ .

Procente: C 82.05, H 5.98, N 11.97.

Gef. » » 82.00, » 6.21, » 11.80, 11.91.

Salzsaures Salz,  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$ . Die Base löst sich in wässriger Salzsäure sehr schwer auf, weil das entstehende salzsaure Salz in wässriger Salzsäure sehr schwer löslich ist. Zur Darstellung des Salzes übergiesst man die Base mit etwas Alkohol, erwärmt und setzt starke Salzsäure zu; sofort geht Alles in Lösung und bei genügender Concentration scheidet sich das Salz sehr bald in glänzenden, gelben Kryställchen ab. Um es vollständig zu gewinnen, verdampft man den Alkohol, löst das zurückbleibende Salz in Wasser, in dem es in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, und setzt zu der siedenden Lösung einige Tropfen starker Salzsäure. Man erhält je nach der Concentration entweder hellgelbe, haarfeine, lange, weiche Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten, von denen das erste im Exsiccator, das zweite beim Erhitzen auf 100<sup>o</sup> entweicht, oder harte, zugespitzte,

hellgelbe, bis centimeterlange Prismen, denen zuweilen glitzernde Blättchen in geringer Menge beigemischt sind. Diese Prismen enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  ausgetrieben wird. Das Salz löst sich wie gesagt ziemlich leicht in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol. Die Lösungen sind gelb gefärbt und röthen blaues Lakmuspapier. Die Verbindung schmilzt unsharp bei ca.  $270^{\circ}$ .

Analyse der Nadeln. Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$ , 2aq.

		Procente: $H_2O$	5.87.
Gef. Gewichtsverlust im Exsiccator	»	»	6.69.
»	»	bei $100^{\circ}$	» 5.48.

Analyse der Prismen. Ber. für  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl$ , aq.

		Procente: $H_2O$	6.24,	$HCl$	13.49 <sup>1)</sup> .
Gef.	»	»	6.49,	»	13.60.

In diesem wie den weiter unten beschriebenen Salzen fungirt das Tetrahydronaphtinolin als einsäurige Base.

Sulfat,  $(C_{16}H_{14}N_2)_2 H_2SO_4$ , wird erhalten durch Auflösen der Base in conc. Schwefelsäure oder in alkoholischer Schwefelsäure und Ausfällen mit Wasser. Es ist gelb gefärbt, sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol; der Schmelzpunkt liegt bei  $222^{\circ}$

Analyse: Ber. Procente: S	5.65.
Gef.	» » 5.28.

Pikrat,  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten fällt das Salz als gelber Niederschlag aus, der in Alkohol, sowie in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Eisessig werden schön ausgebildete gelbe Prismen erhalten, die sich beim Erhitzen im Capillarrohr dunkel färben und bei  $208^{\circ}$  scharf schmelzen, indem gleichzeitig stürmisches Aufschäumen und Zersetzung eintritt.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{17}N_5O_7$ .

		Procente: C	57.02,	H	3.67,	N	15.12.
Gef.	»	»	56.92,	»	3.96,	»	15.00.

Platinchloriddoppelsalz,  $(C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ . Man löst die Base in salzsäurehaltigem Alkohol und versetzt die Lösung mit Platinchloridlösung. Es bildet sich sofort ein schwer löslicher gelber Niederschlag, der aus viel salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt in Gestalt mikroskopisch kleiner orangefarbener Kryställchen erhalten wird, die unter dem Mikroskop als kurze, breite Stäbchen erscheinen. Das Salz verfärbt sich oberhalb  $230^{\circ}$  und schmilzt bei  $271^{\circ}$  unter Schwärzung und heftiger Zersetzung.

<sup>1)</sup> Im entwässerten Salz.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{30}N_4Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 22.15.

Gef. » » 22.05.

Goldchloriddoppelsalz,  $C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , entsteht, wenn man zu einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes, die mit überschüssiger Salzsäure versetzt ist, Goldchloridlösung zusetzt. Durch Umkrystallisiren des gebildeten Niederschlages aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man tiefroth gefärbte Nadeln, welche dem krystallisirten Alizarin sehr ähnlich sehen. Das Salz schmilzt bei  $192^{\circ}$  unter Aufschäumen und Zersetzung.

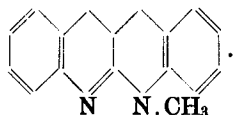
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_2Cl_4Au$ .

Procente: Au 34.29.

Gef. » » 34.08.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz bildet glänzende, flache, gelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmp.  $232 - 233^{\circ}$ .

$\Delta^N N'$ -Methyltetrahydro- $\alpha$ -naphtholin,



2 Moleküle Jodmethyl und 1 Mol. Base wurden in methylalkoholischer Lösung im Einschlussrohr einige Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, der Methylalkohol und das unveränderte Jodmethyl verdampft und der Rückstand, welcher hauptsächlich aus dem Jodhydrat der monomethylirten Base neben wenig Jodmethylat derselben bestand, mit Ammoniak verrieben und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei das Jodmethylat in Lösung bleibt, während die methylirte Base in stark glänzenden, fast weissen Blättchen auskrystallisirt, die bei  $114^{\circ}$  schmelzen. Die neue Base löst sich in Salzsäure in der Kälte, spielend leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn, und ist unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{16}N_2$ .

Procente: C 82.26, H 6.45, N 11.29.

Gef. » » 82.47, » 6.76, » 11.29.

Es vermag also nur eine Methylgruppe substituierend in das Tetrahydronaphtholin einzutreten.

$\Delta^N N'$ -Acetyltetrahydro- $\alpha$ -naphtholin,  $C_{16}H_{13}N_2 \cdot COCH_3$ .

Die Base wird in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und nach Zusatz von entwässertem Natriumacetat 3 Stunden lang gekocht. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil des Reactionsproductes als essigsäures Salz in weissen Nadeln aus, der Rest wird, durch unveränderte Base verunreinigt, bei der Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Wasser erhalten. Die zuerst auskrystallisirte Masse wird mit

Ammoniak in der Kälte behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet kleine Nadeln vom Schmp.  $240^{\circ}$ . Der mit Wasser ausgefällte Theil wird in Eisessig gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser das Acetylproduct ausgefällt, während die unveränderte Base in Lösung bleibt. Die neue Verbindung löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig, etwas schwerer in Aether, schwer in Ligroin und Wasser. In Säuren ist sie in der Wärme löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 78.26, H 5.80, N 10.14.

Gef. » » 77.61, » 6.04, » 10.03.

*Einwirkung von Brom auf Tetrahydronaphthinolin.*

Dibromtetrahydronaphthinolin,  $C_{16}H_{12}Br_2N_2$ .

Eine wässrige Lösung des salzsauren Salzes der Base wird in der Kälte mit Bromwasser versetzt, bis keine Entfärbung der Lösung mehr stattfindet. Es bildet sich ein voluminöser dunkel gefärbter Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein unbeständiges Bromadditionsproduct darstellt. Man setzt nun unter Umschütteln verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu, filtrirt den jetzt gelb gefärbten Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus wenig Eisessig um, wodurch man tief bräunlich-gelbe, derbe Nadeln erhält.

Die Verbindung enthält 3 Mol. Krystallessigsäure, welche beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  allmählich entweichen. Nach dem Erhitzen sind die Krystalle rein gelb und schmelzen bei  $244^{\circ}$ . Sie lösen sich sehr leicht in heissem Eisessig, schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin und sind unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}Br_2N_2 + 3C_2H_4O_2$ .

Procente:  $C_2H_4O_2$  31.47, Br 27.97.

Gef. » » 30.25, 30.55, » 28.49.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}Br_2N_2$ .

Procente: C 48.98, H 3.06, N 7.14, Br 40.82.

Gef. » » 50.35, 50.24<sup>1)</sup>, » 3.05, 3.30, » 7.07, » 40.85.

Die angegebenen Analysenzahlen lassen es als nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, dass der Verbindung vielleicht auch die Formel eines durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome entstandenen Dibromdihydronaphthinolins zukommt, ein solcher Körper würde ver-

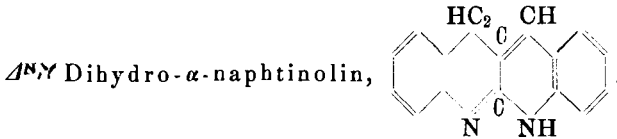
Procente: C 49.23, H 2.56, N 7.18, Br 41.03.

Der Bromverbrauch bei der Darstellung der Verbindung ist hier nicht entscheidend, derselbe lag zwischen den für die beiden Körper

<sup>1)</sup> Die Analysen wurden mit Substanzen verschiedener Darstellung ausgeführt, der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt scheint also einer constanten Fehlerquelle zu entstammen.

verlangten Quantitäten, was sich dadurch erklärt, dass noch ein zweites, nicht rein zu erhaltendes Bromproduct neben dem beschriebenen auftrat.

*Oxydation des Tetrahydronaphtinolins*



Die meisten der bekannten Oxydationsmittel wirken verhältnissmässig leicht auf das Tetrahydronaphtinolin ein, unter Bildung intensiv gelb gefärbter, sehr schwer in reinem Zustande isolirbarer Producte.

Nach vielfachen Versuchen wurde Quecksilberacetat<sup>1)</sup> als das für den vorliegenden Zweck geeignetste Oxydationsmittel zur Anwendung gebracht. In der Erwartung, aus dem Tetrahydronaphtinolin zu dem nicht hydrirten Körper zu gelangen, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, wie sie sich für die Aboxydation von 4 Atomen Wasserstoff berechnen.

Je 5 g Tetrahydronaphtinolin wurden in Eisessig in der Hitze gelöst, in diese Lösung 13.6 g Quecksilberoxydacetat eingetragen und am Rückflusskühler über freier Flamme erhitzt. Sehr bald scheiden sich die schwer löslichen Schuppen des Quecksilberoxydulacetats in der Flüssigkeit ab, bald jedoch verschwinden dieselben wieder und machen einem grauen Pulver Platz, welches sich bei der Untersuchung als Quecksilber erwies. Man kocht so lange, bis eine mit Wasser verdünnte und nöthigenfalls filtrirte Probe mit Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr giebt, fällt darauf vorsichtig mit Wasser, entfernt die ausfallenden harzigen schwarzen Massen und macht ammoniakalisch. Es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag. Beide Producte, sowohl das beim Zusatz von Wasser ausgefallene Harz als auch der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag, werden gesondert mit Alkohol ausgekocht, heiss filtrirt und eingedampft. Die vereinigten Rückstände werden mit wenig Alkohol und Salzsäure nochmals zur Trockne gebracht und das entstandene salzsaure Salz zunächst einige Male aus viel Wasser unter Zusatz von Salzsäure und darauf einige Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält schliesslich das salzsaure Dihydronaphtinolin in kleinen, intensiv orangegelben Kryställchen, die unter dem Mikroskop die Gestalt derber kurzer Stäbchen oder Platten zeigen und bei 230° unscharf zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Das Salz ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol schwerer löslich als das salzsaure Tetrahydronaphtinolin.

<sup>1)</sup> Vergl. Tafel, Diese Berichte 25, 1619.

Zur Darstellung der freien Base wird die heisse alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak versetzt. Bei genügender Concentration beginnt sofort eine Ausscheidung kleiner glänzender Kryställchen, welche aus Alkohol umkrystallisirt in Form {stark glänzender, voluminöser, fast weisser Blättchen vom Schmelzpunkt  $201^{\circ}$  erhalten werden. Auch bei dieser Verbindung ist der Schmelzpunkt etwas von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Die Base löst sich spielend leicht in Eisessig und Chloroform, leicht in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin.

Die Lösungen sowohl der Base als auch ihrer Salze zeigen starke grüne Fluorescenz. Die Salze sind gelb gefärbt und zwar tiefer als die der Tetrabydrobase. Die Dämpfe der heissen Lösungen der Base rufen Röthung der Gesichtshaut und Schmerzen namentlich unter der Nase, auf den Augenlidern und Lippen hervor.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}N_2$ .

Procente: C 82.76, H 5.17, N 12.07.

Gef. » » 82.39, » 5.26, » 11.63.

Das salzsaure Salz ist bereits oben beschrieben worden; das Pikrat wird dargestellt durch Vermischen sehr verdünnter heisser Lösungen der Componenten, es bildet kleine, weiche, gelbe Nadelchen, die bei  $241^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und in allen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

Das Platinchloriddoppelsalz,  $(C_{16}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , ist ausserordentlich schwer löslich, beim Erhitzen im Capillarrohr verfärbt es sich etwas, ohne bis  $300^{\circ}$  zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{32}H_{26}N_4Cl_6Pt$ .

Procente: Pt 22.23.

Gef. » » 22.09.

Die Base charakterisirt sich durch dieses Doppelsalz als einsäurig.

Goldchloriddoppelsalz bildet tiefrothe Nadelchen, die denen des entsprechenden Salzes der Tetrahydrobase sehr ähnlich sind.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz stellt kleine, weiche, gelbe Nadelchen dar, die in Alkohol schwer löslich sind und erst oberhalb  $300^{\circ}$  schmelzen.

$\Delta^{N,7} N'$ -Acetyldihydro- $\alpha$ -naphthinolin,  $C_{16}H_{11}N_2 \cdot COCH_3$ .

Diese Verbindung entsteht, wenn man Dihydrnaphthinolin in Essigsäureanhydrid löst und nach Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden kocht. Nach dem Zersetzen des Anhydrids durch Wasser entsteht ein farbloser oder schwach gelblich gefärbter Niederschlag. Derselbe wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen glänzenden Kryställchen vom Schmp.  $174^{\circ}$  erhalten. Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

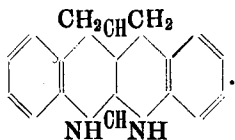
Als einmal die Acetylierung mit einer noch gelb gefärbten, unreinen Portion Base vorgenommen wurde, schied sich aus dem Essigsäureanhydrid eine Verbindung in geringer Menge ab, welche tief gelb gefärbte lange Nadeln bildete; sie wurde aus Eisessig umkrystallisirt; der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Eine Stickstoffbestimmung deutet darauf hin, dass in diesem jedenfalls als weiteres Oxydationsproduct des Dihydronaphtinols aufzufassenden Körper eine sauerstoffhaltige Verbindung, etwa von der Formel  $C_{16}H_{10}N_2O$  vorliegt.

Analyse: Ber. Procente: N 11.38.

Gef. » » 11.34.

*Reduction des Tetrahydronaphtinols.*

Hexahydro- $\alpha$ -naphtinolin,



Durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in der Kälte wird das Tetrahydronaphtinolin nicht verändert, wohl aber bei der Einwirkung von Natrium in siedender alkoholischer Lösung.

Die in Alkohol gelöste Base wird allmählich mit Natrium in grossem Ueberschuss (ich wandte das der gelösten Base gleiche Gewicht an Natrium an) in der Siedehitze versetzt. Beim Erkalten der Reductionsflüssigkeit scheidet sich die neue Base in zarten Kryställchen grösstentheils aus und wird über Glaswolle abfiltrirt, der Rest lässt sich durch Versetzen des alkoholischen Filtrats mit Wasser gewinnen. Es ist nothwendig, ganz reines Tetrahydronaphtinolin zur Reduction zu verwenden, da sonst die Ausbeuten sehr schlechte sind und das verunreinigte Reductionsproduct sich in Folge seiner ziemlich grossen Zersetzlichkeit nicht gut reinigen lässt.

Durch Umkrystallisiren der Base aus verdünntem Alkohol erhält man sie in langen, schneeweissen, glanzlosen Nadeln vom Schmp. 128°, welche noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthalten, das bei 100° entweicht. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist das Product leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2 + \frac{1}{2}aq.$

Procente: C 78.37, H 6.94, N 11.43,  $\frac{1}{2}H_2O$  3.67.

Gef. » » 78.08, » 7.06, » 11.34, » 3.51, 3.40.

Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2.$

Procente: C 81.36, H 6.78.

Gef. » » 81.24, » 7.04.

Die freie Base sowohl als ihre Salze sind leicht oxydable, ziemlich zersetzliche Körper, das Pikrat löst sich leicht in Alkohol, beim Umkrystallisiren verfärbt es sich stark. Man erhält kleine braune



Nädelchen, die nach vorheriger Verfärbung bei ca. 180° schmolzen. Die Analyse gab in Folge der Unreinheit der Substanz nicht gut stimmende Werthe, doch deutet sie mit Bestimmtheit darauf hin, dass 2 Mol. Pikrinsäure mit 1 Mol. der Base zusammengetreten sind.

*Zinkstaubdestillation des Tetrahydro- und Hexahydronaphtinols.*

Beide Basen wurden der Destillation mit Zinkstaub unterworfen. Hierbei lieferte das Tetrahydroproduct in ziemlich guter Ausbeute und Reinheit das oben beschriebene Dihydronaphtinolin vom Schmp. 201°, während die Hexahydrobase auch bei sehr raschem Erhitzen grösstentheils verkohlte. Das in geringer Menge entstehende Destillat bestand aber auch hier aus Dihydrobase, welche durch geringe Beimengungen roth gefärbt war.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Junghahn, dessen sachkundiger und geschickter Unterstützung ich mich bei der vorstehenden Arbeit zu erfreuen hatte, sage ich hierdurch meinen besten Dank.

**423. C. Schall: Zur Existenz stereomerer Carbodiphenyl- und Ditolylimide. Entgegnung auf die Ansicht der Herren W. v. Miller und J. Plöchl<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 5. August.)

Nach diesen Forschern soll hochschmelzendes Carbodiphenylimid (=  $\beta$ -Modification, diese Berichte 25, 2888; 26, 3065) in erstarrendem Benzol das Dreifache des normalen Moleculargewichts besitzen. — In einer von den Genannten ganz übersehenen Abhandlung (Zeitschr. für phys. Chem. XII, 148) habe ich bereits gezeigt, dass  $\beta$ -Carbodiphenylimid in genanntem Lösungsmittel nicht das dreifache, ja nicht einmal das doppelte Moleculargewicht besitzt. — Wohl aber fand ich die Angaben der Herren bei  $\gamma$ -Carbodiphenylimid<sup>2)</sup> (loc. cit. 149) und Carbodiphenylimiddestillat (loc. cit. 150) so gut wie bestätigt.

Eine erneute Untersuchung der  $\beta$ -Modification bestätigte die früher erhaltenen Resultate. Befreiung vom zäh festgehaltenen Lösungsmittel

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1283.

<sup>2)</sup> Somit stände dieses im Verhältniss der Polymerie zur  $\beta$ -Modification. Da dies jedoch weder bez. der Dampfdichte, noch anderer Lösungsmittel gilt (gerade wie bei Benzoësäure), auch bis jetzt deutliche chemische Unterschiede fehlen, habe ich  $\gamma$ - und  $\beta$ -Verbindung als physikalische Isomere aufgefasst (d. h. natürlich für den gelösten Zustand, auf welchen sich die Mol.-Gew.-Bestimmungen beziehen).