

0.2982 g Sbst.: 0.5294 g AgBr.
Gef. NaBr 97.25.

Natrium-malonsäureester und Phenacylbromid.

VI. Wurde wie der vorstehende Versuch ausgeführt (3 g Malonester, 0.43 g Natrium, 30 g Benzol). An Stelle des Acetylbromids kamen 3.8 g Phenacylbromid, in 10 g Benzol gelöst, zur Einwirkung. Die Reaction vollzieht sich rasch ohne äusserliche Wärmezufuhr. Es entstand eine im durchfallenden Licht klare, gelbe, opalisirende Flüssigkeit, die, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt, sich sofort trübte und alsbald das Organosol in weissen Flocken abschied. Sie wurden abfiltrirt, in vacuo getrocknet und bildeten dann eine schwach gelbliche, amorphe, in Benzol unlösliche Masse.

0.2184 g Sbst.: 0.3048 g AgBr.
Gef. NaBr 76.46.

Wie aus vorstehenden Versuchen hervorgeht, sind die Organosole des Bromnatriums weit weniger beständig als die des Kochsalzes. Es war daher zu erwarten, dass sich Jodnatrium noch schwieriger in colloïdalem Zustande erhalten lassen würde. In der That ist es uns unter den verschiedensten Versuchsbedingungen niemals gelungen, ein Organosol oder Organogel des Jodnatriums zu erhalten.

Wir liessen auf in Benzol oder Xylol dargestellten Natrium-malonester Jod, in Benzol gelöst, Jodäthyl und β -Jod-propionsäureester einwirken. Stets schied sich das bei diesen Umsetzungen entstandene Jodnatrium krystallinisch aus.

Auch die Einwirkung von β -Jod-propionsäureester auf in Benzol dargestellten Natrium-benzoylessigester und Dinatrium-acetondicarbonsäureester führte nur zu krystallinischem Jodnatrium.

469. J. J. von Boguski: Ueber Dibenzyl-naphtalin.

(Eingegangen am 30. Juni 1906.)

Das Chloratom im Benzylchlorid unterliegt bekanntlich mit Leichtigkeit einer grossen Zahl von Austauschreactionen; diese treten z. B. bei der Condensation mit Kohlenwasserstoffen ein. Um sie herbeizuführen, ist die Gegenwart von Aluminiumchlorid nicht erforderlich, es genügt vielmehr das Vorhandensein von sehr feinem Aluminiumpulver.

Diese Thatsache habe ich mehrmals constatirt, indem ich Benzylchlorid mit 1. Benzylchlorid selbst, 2. Benzol, 3. Toluol, 4. Naphtalin und 5. mit Anthracen condensirte.

In allen angeführten Fällen beginnen die Mischungen des Benzylchlorids mit einem der genannten Körper, die bei niedrigerer oder höherer Temperatur keine Spur einer Reaction zeigen, bei Zugabe einer ganz kleinen Menge des Aluminiumpulvers sofort energisch Salzsäure zu entwickeln.

Die Condensation mit metallischem Aluminium ist nicht neu (Gustavson, Friedel und Crafts); neu scheint mir jedoch der Gebrauch von Aluminium in der Gestalt von sehr feinem Pulver zum Zwecke der Synthese von Kohlenwasserstoffen, zu sein. Die Privatcorrespondenz, die ich mit Hrn. Prof. Schramm, der vor kurzem die Condensation mit Aluminium vornahm, gepflogen habe, hat mich überzeugt, dass derselbe verhältnismässig grosse Aluminiumspähne gebraucht hatte.

Das Aluminiumpulver, das jetzt im Handel zu finden ist, ist viel weniger fein als dasjenige, das ich vor einigen Jahren erhalten habe, und trotzdem dasselbe tadellose Wirkung ausübte, scheint mir, was ich jedoch nicht positiv behaupten kann, die Feinheit des Pulvers in engem Zusammenhange mit der Wirkung desselben zu stehen.

Der Gegenstand jedoch, den ich heute beschreibe, ist nicht die Condensation als solche im allgemeinen, sondern ein Specialfall, den ich bei oben genannten Untersuchungen beobachtet habe und der in der Entdeckung eines bisher unbekanntes Kohlenwasserstoffes, des Dibenzyl-naphtalins, $C_{10}H_6(CH_2.C_6H_5)_2$, besteht.

Naphtalin condensirt sich unter Einwirkung von minimalen Quantitäten des Aluminiumpulvers sehr energisch mit Benzylchlorid und giebt in sehr guter Ausbeute die beiden bekannten und beschriebenen Monobenzylnaphtaline und zwar 1- und 2- $C_{11}H_7(CH_2.C_6H_5)$.

Ausser diesen beiden Kohlenwasserstoffen finden sich in den Reactionsgemischen auch höhere Producte der Condensation, wie der Gang der Destillation zeigt. Als Beispiel lasse ich den Verlauf eines Versuches folgen.

Zur Reaction wurde eine Mischung von 350 g Naphtalin und 125 g Benzylchlorid genommen, dazu wurde ein minimales Quantum Aluminiumpulver zugesetzt und das Ganze so lange mit rückwärts stehendem Kühler erhitzt, bis die Salzsäure vollständig ausgetrieben war. Die Salzsäure wurde in titrirter Natronlauge aufgefangen, um sehen zu können, wie weit die Reaction vorgeschritten ist.

Es wurden 36.7 g Salzsäure erhalten, die Reaction war also zu Ende.

Der Inhalt des Gefässes wurde destillirt, im Anfang bei gewöhnlichem, später unter vermindertem Druck, und man bekam:

1. Fraction: Atm. Druck. Sdp. bis 221° (fast reines Naphtalin), etwa 94 g.
2. Fraction: Druck 35 mm (Flüssigkeit und Naphtalin) 50 g.
3. Fraction: Druck 34 mm. Sdp. 199—236°, 12.5 g.
4. Fraction: Druck 34 mm. Sdp. 199—236°, 79.7 g.
5. Fraction: Druck 33 mm. Sdp. 236—250°, 33.7 g.
6. Fraction: Druck 33 mm. Sdp. 250—273°, 10.7 g.

Die beiden Monobenzylnaphtaline befinden sich in den Fractionen 4 und 5; die 6. Fraction und der Rückstand enthalten höhere Condensationsproducte.

Die 6. Fraction, welche sich in grösserer Quantität aus einigen Versuchen angesammelt hatte und eine gelbliche, ölige, zähe Flüssigkeit mit einer prachtvollen grünen Fluorescenz bildete, wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen und längere Zeit, etwa 1—2 Jahre, aufbewahrt.

Mit der Zeit wurde die Flüssigkeit, die anfangs vollständig durchsichtig war, etwas trübe. Dies rührte von kleinen Krystallen her, deren Formen man sehr leicht mittels eines Vergrösserungsglases beobachten konnte. Als die Trübung der Flüssigkeit nicht weiter zuzunehmen schien, wurde der Inhalt des Glasröhrchens abfiltrirt und die Krystalle durch Auflegen auf eine leicht ausgebrannte Porzellanplatte und doppeltes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von den anhaftenden Flüssigkeitstheilchen befreit.

Die auf solche Weise gereinigte Verbindung hat den Schmp. 146.5°. Kryoskopische Versuche gaben die folgenden Resultate:

1. 0.1308 g Naphtalin, in 10.049 g Benzol gelöst. Erstarrungspunkt-Erniedrigung beobachtet 0.531.

2. 0.1308 g Naphtalin, in 15.3199 g Benzol gelöst. Erstarrungspunkt-Erniedrigung 0.356.

Aus diesen Daten berechnet man die Molekulardepression für Benzol nach 1. zu 52.19, nach 2. zu 53.37, im Mittel zu 52.78.

1. 0.1571 g Sbst. in 12.8481 g Benzol gelöst. Erstarrungspunkt-Erniedrigung 0.215.

2. 0.1571 g Sbst. in 9.0347 g Benzol gelöst. Erstarrungspunkt-Erniedrigung beobachtet 0.313.

Aus diesen Daten berechnet man das Molekulargewicht der Substanz nach 1. zu 297.96, nach 2. zu 300.17.

Theoretisches Molekulargewicht des Dibenzylnaphtalins ist 308.

Die Elementaranalyse gab die folgenden Resultate:

$C_{24}H_{20}$. Ber. C 93.50, H 6.49.
Gef. » 93.18, 93.16, » 6.56, 6.58.

Ich mache hier darauf aufmerksam, dass dieser Kohlenwasserstoff sehr schwer verbrennlich ist. In Folge dessen misslangen zwei Elementaranalysen.

Die oben angeführten analytischen Daten beweisen in Verbindung mit der Art der Entstehung des untersuchten Körpers, dass wir es

mit einem Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $C_{24}H_{20}$ zu thun haben, der nur ein Dibenzyl-naphtalin sein kann.

Die Theorie sieht die Existenz mehrerer Dibenzylnaphtaline voraus; welches von diesen wir aber vor uns haben, kann augenblicklich noch nicht bestimmt werden, da das ganze Quantum des Productes, das ich bis jetzt besitze, nur 1.6 g beträgt.

Das Dibenzylnaphtalin stellt farblose, dünne, bisweilen 10—15 mm lange Krystallnadeln dar, die leicht in siedendem, schwieriger in kaltem Alkohol, leicht auch in Benzol, Benzin, Aether, Chloroform und Essigsäure löslich sind.

Die am besten ausgebildeten Krystalle des Dibenzylnaphtalins habe ich Hrn. Sigismund Weyberg zur Untersuchung übersandt, der so liebenswürdig war, mir in Bezug auf das Ergebniss seiner Untersuchung die folgende Mittheilung zu machen:

»Die mir überreichten prismatischen Krystalle sind zu dünn für die goniometrischen Messungen. Unter dem Mikroskope zeigen dieselben nicht gradlinige, sondern leicht in der Längsrichtung gebogene Conturen. Die einen Flächen zeigen den Auslöschungswinkel etwa 40° , die anderen eben solchen von $26-31^\circ$. In Folge dessen wird den Krystallen eine triklinische Symmetrie zuzuerkennen sein.

470. Gilbert T. Morgan und Frances M. G. Micklethwait: Ueber Aziminoverbindungen aus aromatischen *p*-Diaminen.

(Eingegangen am 21. Juli 1906.)

Einleitung.

Es ist seit langer Zeit bekannt, dass die aromatischen *o*-Diamine, sowie ihre Monoalkyl- und Monoacyl-Derivate bei der Einwirkung salpetriger Säure cyclische Condensationsproducte liefern, deren einfachste Vertreter Aziminobenzol und seine Alkyl- und Acyl-Derivate sind. Diese *o*-Aziminoverbindungen, welche sich selbst bei Gegenwart starker Mineralsäuren sofort bilden, sind sehr beständige, meist (aber nicht immer) farblose Körper, welche gegenüber der hydrolytischen Wirkung von Säuren und Alkalien ausserordentlich widerstandsfähig sind.

Die aromatischen *m*-Diamine geben mit salpetriger Säure keine derartigen Condensationsproducte, und bis vor kurzem waren auch in der *p*-Reihe keine Aziminoverbindungen erhalten worden.

Beim Studium der Einwirkung salpetriger Säure auf Benzol-sulfonyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und auf *d*-