

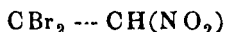
vom flüchtigen Brompikrin durch Dampfdestillation zu trennen; das ölige Residuum ist kaum zu krystallisiren.

Obschon das Nitrodibromäthylen selbst farblos ist, so wird doch die Epidermis durch seine Berührung zinnoberfarben. Der gelöste Nitrobromkörper tingirt übrigens nicht unmittelbar, z. B. war Seide in einer Chloroformlösung nach 24 Stunden ganz unverändert, sondern erst wenn die in Seide, Wolle, Papier u. d. g. aufgezogene oder auf thierischer Haut befindliche Lösung an der Luft eintrocknet. Das Roth ist je nach der Natur der gefärbten Substanz ein Mennige- bis Zinnoberroth, blässt jedoch nach einigen Tagen ab und weicht schliesslich einer gelblichen bis bräunlichen Färbung.

Das Nitrodibromäthylen liefert mit Metallen salzähnliche, indessen nur wenig beständige Verbindungen. Seine alkoholische Lösung wird durch Alkalien, deren Carbonate und durch Ammoniak tief blutroth gefärbt, durch Säuren sofort wieder entfärbt; aber auch für sich hält die Farbe nicht lange an und verschwindet schliesslich vollständig. Auf Zusatz von neutralem Silbernitrat zu den rothen Lösungen (ohne Ueberschuss an Base) oder besser von ammoniakhaltigem Nitrat zur ursprünglichen Lösung entsteht ein feurig zinnoberrother, pulveriger Niederschlag, welcher indessen schon nach wenigen Secunden heller und flockig wird und nach kurzer Zeit in Bromsilber übergegangen ist. Der getrocknete (120°) und der geschmolzene Niederschlag hatte dasselbe Gewicht.

Auch die durch Bleiessig in alkoholischer Nitrodibromäthylenlösung erzeugte ebenfalls pulverige und schön rothe Fällung ist, wenn gleich etwas beständiger wie das Silbersalz, doch nicht haltbar und war nach einigen Stunden in Brommetall übergegangen.

Wird übrigens bei dem Nitrodibromkörper zugegeben was für die Nitroparaffine gilt, dass der reactionsfähige Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome stehen, so ist für das hier vorliegende Nitrodibromäthylen nur die Formel:



zulässig.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1879.

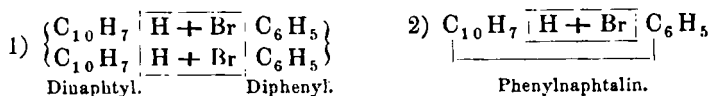
513. Watson Smith: Ueber die Synthese des Phenylnaphtalins.
(Eingegangen am 20. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vor einigen Monaten von mir veröffentlichten vorläufigen Mittheilung über den obenerwähnten Gegenstand¹⁾ beschrieb ich eine Methode, nach welcher Isodinaphtyl, Diphenyl und ein neuer Kohlenwasserstoff — wahrscheinlich das Phenylnaphtalin — gewonnen worden waren. Dieselben wurden ohne Schwierigkeit von einander durch

¹⁾ Diese Berichte XII, 1396.

Fractioniren getrennt, und durch nachherige Behandlung des neuen Rohprodukts mit siedendem, verdünnten Weingeist wurde der neue Kohlenwasserstoff aufgelöst, während das in diesem Lösungsmittel fast unlösliche Isodinaphtyl unverändert zurückblieb. Durch Sublimation erhielt ich dann den neuen Körper im Zustande der Reinheit. Derselbe bildet schöne, farblose, durchsichtige Blättchen, die eine blaue Fluorescenz zeigen und deren Dämpfe einen angenehmen, pomeranzenähnlichen Geruch besitzen. Bei der Darstellung wurden die berechneten Mengen von Monobrombenzol und Naphtalin durch ein rothglühendes Rohr geleitet. Der Versuch wurde nun so angestellt, dass das Gemisch von Brombenzol und Naphtalin über glühenden Natronkalk geleitet wurde, während früher das Rohr immer theilweise mit Bimsteinstückchen gefüllt war. Das Resultat war kein günstiges, denn es bildeten sich Benzol und ein wenig Diphenyl. Dieser Vorgang ist der früher ²⁾ schon beschriebenen Reaction ganz analog, wo sich durch Ueberleiten von Bromnaphtalin und Benzol über glühenden Natronkalk Naphtalin bildete. Die erste Methode wurde daher zur Gewinnung einer neuen Menge Substanz angewendet. Doch brachte ich bei nachfolgenden Darstellungen eine kleine Veränderung an, indem ich einen Ueberschuss von Naphtalin anwandte, in der Hoffnung, hierdurch auf die Bildung von Phenylnaphtalin hinzuwirken. Die beim ersten Durchleiten erhaltene, weiche, theerartige Masse wurde einer Destillation unterworfen; das dabei übergehende unveränderte Brombenzol und Naphtalin wurde nach Zusatz von Naphtalin wieder durch das rothglühende Rohr geleitet. Dieselbe Operation wurde wiederholt, bis kein Brombenzol mehr überging. Zur Trennung der in dem erhaltenen Gemisch enthaltenen, hochsiedenden Kohlenwasserstoffe wurde nun dasselbe einer Destillation unterworfen, wobei unverändertes Naphtalin, wenig Diphenyl, eine bedeutend grössere Menge des Phenylnaphtalins und verhältnissmässig viel Isodinaphtyl nebst noch höher siedenden Kohlenwasserstoffen übergingen. Die Menge des jetzt erhaltenen Phenylnaphtalins war gleich der des gebildeten Isodinaphtyls, wenn nicht grösser, so dass jedenfalls eine Verbesserung der früheren Methoden vorliegt.

Wenn man die gewonnenen Produkte bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes berücksichtigt, so ergibt sich, dass bei Anwendung der berechneten Mengen von Brombenzol und Naphtalin nach aller Wahrscheinlichkeit die in folgenden Schemata erläuterten Reactionen stattfinden:



¹⁾ Diese Berichte XII, 1396.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Naphtalin scheint die erste Reaction fast vollständig aufzuhören, und die zweite vorzuberr-schen, zugleich tritt die einfachere: 3) $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array} \right\} \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \text{H} \\ \hline \end{array}$ ein.
Dinaphtyl

Eine Verbrennung des reinen, sublimirten Körpers lieferte die folgenden Ergebnisse:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
C_{16}	94.63	94.12
H_{12}	6.01	5.88.

Zwei Dampfdichtebestimmungen in einer Atmosphäre von Stickstoff nach der Methode von Victor Meyer und K. Meyer lieferten nachstehende Zahlen:

I.	II.
$B = 722.8$	$B = 722.8$
$w = 24.3$	$w = 24.3$
$t = 25.5$	$t = 25.5$
$S = 0.1336$	$S = 0.13825$
$V = 17.3 \text{ ccm}$	$V = 17.8 \text{ ccm}$
$d = \frac{S (1 + 0.003665 t) 587780}{(B - w) V}$	

	Dampfdichte.	
	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
I.	$\frac{0.1336 (1 + 0.00365 \cdot 25.5) 587780}{(722.8 - 24.3) 17.3} = 7.10$	7.05
II.	$\frac{0.13825 (1 + 0.003665 \cdot 25.5) 587780}{(722.8 - 24.3) 17.3} = 7.14$	

Der Schmelzpunkt wurde nun von Neuem mittelst eines Geissler-schen Normalthermometers mit grosser Sorgfalt ermittelt und als Mittel mehrerer Bestimmungen wurde $95^\circ - 96^\circ$ als corrigirter Schmelzpunkt gefunden, statt dem früheren $101^\circ - 102^\circ$, welcher vermittelst eines gewöhnlichen Instruments gefunden wurde. Mit diesem gewöhnlichen Thermometer zeigte die neu dargestellte Substanz einen Schmelzpunkt von $100^\circ - 101^\circ$, was die Identität der zwei Präparate bestätigt.

Der Inhalt der zwei Glasdampfdichteapparate wurde jetzt mit heissem, absoluten Alkohol behandelt, gut geschüttelt und auf ein Filter gebracht. Aus dem alkoholischen Filtrat wurde das Phenyl-naphtalin durch Zusatz von Wasser leicht gefällt und schied sich in

mikroskopischen und rein weissen Blättchen aus. Der Körper wurde endlich mit Wasser gewaschen und bei 70° im Luftbad getrocknet.

Eine Verbrennung gab nachstehende Resultate:

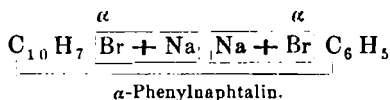
0.23925 g Substanz lieferte 0.11859 g H₂O und 0.82795 g CO₂.

	Gefunden	Berechnet für
		$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
C ₁₆	94.37	94.12
H ₁₂	5.51	5.88
	<u>99.88</u>	<u>100.00</u>

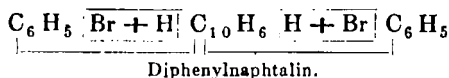
Es sind zwei Isomere, α - und β -Phenylnaphtalin, möglich, wie durch nachstehende Schemata klar wird.



Es scheint mir nun als fast sicher, dass der von mir dargestellte Kohlenwasserstoff das β -Phenylnaphtalin ist, und dies lässt sich auf folgende Weise erklären. Dieses Naphtalinderivat bildet sich aus jenem Reste einer Naphtalingruppe, der bei höheren Temperaturen am leichtesten gebildet wird. Wenn man nun, wie frühere von mir angestellten Untersuchungen beweisen, das Naphtalin sehr hohen Temperaturen oder der Hitze in Verbindung mit Einwirkung von Halogenen unterwirft, so bildet sich in überwiegender Menge das Isodinaphtyl. Das Isodinaphtyl ist aller Wahrscheinlichkeit nach das $\beta\beta$ -Dinaphtyl, demgemäss das von mir enthaltene Phenylnaphtalin wahrscheinlich das β Isomeren ist. Zur Darstellung des α -Phenylnaphtalins bietet vielleicht die Fittig'sche Reaction ein anwendbares Mittel, wie folgendes Schema zeigt:

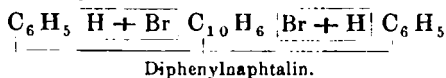


Diese Aufgabe hoffe ich bald zu lösen, wobei auch die Frage, ob es möglich ist, durch Durchleiten eines Gemisches von 2 Mol. Brombenzol mit 1 Mol. Naphtalin durch ein rothglühendes Rohr, ein Diphenylnaphtalin nach dem Schema

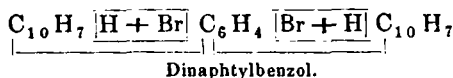


zu erhalten, erledigt werden soll.

Vielleicht ist die Synthese durch Einwirkung von 2 Mol. Benzol auf 1 Mol. Dibromnaphtalin zu erreichen.



Ueberdies ist es auch möglich, dass durch Anwendung eines Gemisches von 1 Mol. Dibrombenzol und 2 Mol. Naphtalin, u. A. ein Dinaphtylbenzol sich bilden kann —



Es ist ferner wohl möglich, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff schon unter den höher siedenden Produkten vorhanden ist, die ich mit den Phenylnaphtyl und Dinaphtyl beim Durchleiten von Naphtalin und Brombenzol durch das rothglühende Rohr erhielt.

Mit der Lösung dieser Aufgaben werde ich mich nun beschäftigen und hoffe bald über weitere Resultate berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1879.

514. A. Pinner: Beiträge zur Kenntniss des Cyanallyls und seiner Verseifungsproducts.

(Eingegangen am 27. October.)

Vor längerer Zeit hat Hr. A. Rinne (diese Berichte VI, 389) die interessante Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl die Anwendung des Aethylalkohols als Verdünnungsmittel vermieden werden müsste, weil alsdann eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ entstehe, welche bei $173\text{--}174^\circ$ siedet, aber bei der Verseifung mit Kalilauge die gewöhnliche feste Crotonsäure liefert. Ich habe ursprünglich zu anderen Zwecken vor einiger Zeit Cyanallyl aus Chlorallyl darzustellen versucht und unter Anderem auch das Chlorallyl mit Cyankalium bei Gegenwart von Weingeist zersetzt. Hierbei war ich erstaunt, kaum Spuren von Cyanallyl auftreten zu sehen, dagegen in reichlicher Menge die von Rinne beschriebene Verbindung. Jedoch ausser dieser Verbindung wurde in grosser Menge und in vollendeter Reinheit erhalten: Propylencyanid (bereits von Claus (Ann. Chem. Pharm. 191, 38) beobachtet, jedoch nicht in reinem Zustande dargestellt), ferner Brenzweinsäure in solcher Quantität, dass sie als das Hauptproduct der Reaction anzusehen ist, und endlich Triallylamin.

Die Isolirung dieser verschiedenen Verbindungen geschah in folgender Weise. Chlorallyl wurde mit 1 Vol. Weingeist und 1 Vol. Wasser und etwas mehr als der äquivalenten Menge gut gepulvertem Cyankalium in einer Stöpselflasche unter häufigem Schütteln 4 Wochen stehen gelassen, alsdann die von der Salzmasse abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat, welches stark alkalisch reagirte, wurde mit Salzsäure neutralisirt, nochmals abdestillirt und das jetzt erhaltene Destillat, welches ausser dem Wein-