

Nach alle dem, was wir bisher über die Formose wissen, kann es wohl kaum zweifelhaft sein, dass dieser Körper eine nähere Verwandtschaft mit den Zuckerarten nicht besitzt. Ist nicht schon die Nichtaufnahme von Seiten der lebenden Pflanze ein Misstrauensvotum gegen seine Natur als Kohlenhydrat?

Göttingen, Pflanzenphysiolog. Institut.

**546. Chr. Ris: Ueber Derivate des  $\beta$ -Dinaphthylamins.**

(Eingegangen am 1. October.)

Das  $\beta$ -Dinaphthylamin erinnert im Reactionsvermögen vielfach an das Diphenylamin, ist aber bis jetzt verhältnissmässig wenig untersucht worden.

Ben z<sup>1)</sup>) hat die Acetyl- und Pikrinsäureverbindung des  $\beta$ -Dinaphthylamins dargestellt; einerseits Claus und Richter<sup>2)</sup>), andererseits ich<sup>3)</sup> berichteten über das Benzoyldi- $\beta$ -naphthylamin, sowie über das daraus erhaltene Phenyl- $\beta$ -naphthylacridin; ich habe später das Thio- $\beta$ -dinaphthylamin, sowie Derivate<sup>4)</sup> desselben beschrieben und auch etliche Spaltungsverhältnisse des  $\beta$ -Dinaphthylamins<sup>5)</sup> mitgetheilt.

Durch veränderte Lebenslage gehindert, die Untersuchung des  $\beta$ -Dinaphthylamins fortzusetzen, erlaube ich mir, noch einiger Versuchsergebnisse mit diesem Körper zu gedenken. Zuvor jedoch ein paar Worte über zweckmässige Verarbeitung des in der Industrie als Nebenproduct erhaltenen, noch rohen  $\beta$ -Dinaphthylamins.

Das mir zur Verfügung gestellte Präparat, welches das Universitätslaboratorium der Liberalität der HHrn. Durand und Huguenin in Basel verdankt — ein voluminöses, krystallinisches, graues Pulver — löste sich in kochendem Benzol zwar vollständig auf, aber das erforderliche, mehrfache Umkristallisiren des Körpers macht sich, wegen dessen spärlicher Löslichkeit, ungemein lästig.

Ich habe daher das Rohproduct aus einer Retorte destillirt, unter separater Auffangung der allerersten, von Naphtalin nicht freien Theile. In der Retorte hinterblieb eine nicht unerhebliche Menge

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 9.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1595.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 2029.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 2240.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XIX, 2017.

Kohle. Das hellgelbe, zunächst ölige, aber rasch erstarrte Destillat krystallisierte, aus kochendem Benzol direct rein in glänzenden, weissen Blättchen vom normalen Schmelzpunkt 171°.

Der Siedepunkt des  $\beta$ -Dinaphylamins scheint noch nicht bekannt zu sein. Ich habe ihn unter Umständen, wo Schwefel bei 432° kochte, zu constant 455° befunden. Die Correctur, gleich derjenigen für den Kochpunkt des Schwefels (+ 16°), ergiebt 471°.

Jodalkyle wirken auf das  $\beta$ -Dinaphylamin in erwarteter Weise ein.

**Methyl- $\beta$ -dinaphylamin,  $(C_{10}H_7)_2NCH_3$ .**

Gleiche Moleküle Dinaphylamin und Jodmethyl wurden 5 Stunden auf 150° erhitzt.

Der krystallinische, gelblich gefärbte Rohrinhalt, in der Hauptsache jodwasserstoffsaures Salz, löste sich in kochendem Weingeist ziemlich langsam doch schliesslich vollständig, übrigens nicht ohne Zersetzung. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten schon nahezu farblose Nadeln eines jodfreien Körpers vom Schmelzpunkt 139—140°, welcher sich bei erneuter Krystallisation nicht änderte.

Nach Analysenergebniss hatte ich das erwartete Methyldinaphylamin in Händen.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N$	Gefunden
Kohlenstoff	89.04	88.97 pCt.
Wasserstoff	6.01	5.90 >

Das Methyldinaphylamin löst sich in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether spärlich bis mässig, in den warmen Flüssigkeiten ziemlich leicht auf, aber so gut wie gar nicht in Petroläther. Besonders die alkoholische Lösung fluorescirt stark blauviolett.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Methylnaphylamin nicht aufgenommen, aber in benzolischer Lösung bindet es trockenen Chlorwasserstoff und scheidet sich in feinen, glänzenden Krystallwarzen ab. Wasser zersetzt das Salz rasch. — Des Schmelzpunktes der methylirten Base ist früher gedacht worden; sie destillirt unzersetzt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Methyldinaphylamin mit gelber Farbe; zugefügte Spuren eines Nitrits oder Nitrats verursachen intensive Braunfärbung.

**Aethyl- $\beta$ -dinaphylamin,  $(C_{10}H_7)_2NC_2H_5$ .**

Darstellungsverfahren genau analog demjenigen für die Methylverbindung.

Der krystallinische gelbrothe Rohrinhalt schoss aus warmem Alkohol in gelb gefärbten, dann bei erneuter Krystallisation in so gut wie farblosen Nadeln an.

## Elementaranalyse.

	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N	Gefunden
Kohlenstoff	88.89	88.74 pCt.
Wasserstoff	6.40	6.64 >

Die äthylirte Base schmilzt bei 231°. Ihre Löslichkeitsverhältnisse gleichen sehr denjenigen des Methyldinaphthylamins. Sie wird von verdünnten Säuren gleichfalls nicht aufgenommen, aber aus ihrer Lösung in Benzol durch Chlorwasserstoff als weisses Krystallpulver gefällt. Das salzsaure Salz zersetzt sich leicht schon an feuchter Luft.

**Methylester der  $\beta$ -Dinaphthylcarbaminsäure,**  
(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>NCO.OCH<sub>3</sub>.

Während Chlorameisensäureester auf das Diphenylamin langsam schon in der Kälte und rasch bei Wasserbadtemperatur einwirkt, war nach vierstündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile  $\beta$ -Dinaphthylamins und des Methylesters der Chlorameisensäure auf 120—130° noch keine Reaction eingetreten, bezw. kein Chlorwasserstoff entstanden.

Die Temperatur muss auf 150—160° erhöht werden. Nach 2½ stündiger Operationsdauer und dem vollständigen Erkalten öffnete sich das Versuchsrohr unter stromweisem Austritt von Chlorwasserstoff und die bis dahin syrupöse Reactionsmasse erstarrte krystallinisch. Nochmaliges Erhitzen wieder auf 150—160° brachte keine neue Reaction.

Die in warmem Benzol aufgenommene Masse schied sich aus der stark concentrirten Lösung in schneeweissen krystallinischen Warzen ab, welche direct rein waren.

Analysenergebniss:

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Gefunden
Kohlenstoff	80.73	81.05 pCt.
Wasserstoff	5.20	5.31 >

Der Methylester der  $\beta$ -Dinaphthylcarbaminsäure ist in Alkohol, Aether und Benzol schon in der Kälte leicht und in der Wärme sehr leicht löslich. Man erhält ihn aus den beiden ersten Flüssigkeiten, obschon nicht gerade leicht, in feinen Nadeln, dagegen aus Benzol in blumenkohlartigen Krystallwarzen mit ½ Molekül Krystallbenzol. Das Benzol entweicht gegen 94°, wobei die Substanz sintert, dann wieder erstarrt, um bei 113—114° vollständig zu schmelzen. Bei hoher Temperatur destillirt das Urethan nahezu unzersetzt.

**Krystallbenzolbestimmung.**

	Ber. für 2C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Gefunden
Bezol	10.66	11.11 pCt.

Ueber die  
Bromderivate des  $\beta$ -Dinaphthylamins  
scheint noch keine Angabe vorzuliegen.

Versuche mit weniger als der vierfach molecularen Brommenge lieferten ein offenbares Gemenge verschiedener Körper, deren ausreichende Trennung grosse Schwierigkeit machen dürfte. Dagegen erhält man mit mehr Brom die nahezu theoretische Ausbeute an



Das secundäre  $\beta$ -Naphthylamin wurde in Eisessig und bei guter Kühlung per Molekül mit 4 Molekülen Brom vermischt; alsbald entwich reichlich Bromwasserstoff und es schied sich eine pulvige, schwach bräunlich gefärbte Substanz aus. Ich habe die Reaction durch gelindes Erwärmen vollständig gemacht, hierauf die ganze Mischung in viel Wasser gegossen und den hierbei niedergeschlagenen Körper, nun von grünlicher Farbe, durch wiederholtes Umkristallisiren aus Benzol analysenrein erhalten.

Brombestimmung.

Ber. für $C_{20}H_{11}Br_4N$	Gefunden
Brom 54.70	54.60 pCt.

Das tetrabromirte  $\beta$ -Dinaphthylamin bildet lange, weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 245—246° schmelzen und sich beim stärkeren Erhitzen zersetzen. In Aether und Petroläther löst es sich fast garnicht, nur wenig in Alkohol und Eisessig, ebenso in kaltem Benzol und Cumol, dagegen ziemlich leicht beim Erwärmen.

Kalte concentrirte Schwefelsäure wirkt auf den Bromkörper nicht ein, warme löst ihn unter grüner Farbe, welche mit etwas Salpetersäure ins Braunrothe umschlägt. Concentrirte kochende Kalilauge verändert das tetrabromirte Dinaphthylamin nicht.

Versuche zur Darstellung noch höher gebromter Derivate des  $\beta$ -Dinaphthylamins zeigten, dass das Brom für sich allein auf die Tetrabromverbindung nicht weiter einwirkt, wohl aber in Gegenwart von Bromaluminium.

Doch hat die Bereitung von 5-, 6- und 7fach bromirtem  $\beta$ -Dinaphthylamin nicht gelingen wollen, denn immer blieb ein Theil des Tetrabromkörpers unverändert und es entstand andererseits



Behufs geeigneter Bereitung dieses Körpers wird staubfeines  $\beta$ -Dinaphthylamin in überschüssiges (mehr als die achtmal molekulare Menge) und bromaluminiumhaltiges Brom nach und nach eingetragen. Bromwasserstoff entweicht bald in Strömen; eine irgendwie erhebliche Temperaturerhöhung findet nicht statt. Die teigig gewordene Masse wird nach einigem Stehen mit Wasser zerrührt, wobei sich eine pulve-

rige, gelbe Ausscheidung bildet, welche man von anhängendem Brom mit Lauge, von Aluminium durch Auskochen mit Salzsäure befreit und schliesslich durch wiederholtes Umkristallisiren aus kochendem Cumol farblos erhält.

### Brombestimmung.

Ber. für $C_{20}H_7Br_5N$	Gefunden
Brom 71.03	71.10 70.96 pCt.

Das Octobrom- $\beta$ -Dinaphthylamin bildet feine, weisse Nadelchen; es schmilzt erst oberhalb  $300^{\circ}$  und verkohlt bei noch stärkerem Erhitzen. In Aether und Petroläther löst es sich so gut wie nicht, in Alkohol, Benzol und Eisessig auch beim Erhitzen nur wenig, aber ziemlich leicht in kochendem Cumol und leicht in kochendem Nitrobenzol.

Concentrirtre Schwefelsäure reagirt mit dem Octobromkörper erst bei anhebendem Kochen unter langsamer Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

Die Ausbeute an rohem Octobromproduct ist eine nahezu theoretische.

20 g  $\beta$ -Dinaphthylamin lieferten z. B. 32.5 g dieser Verbindung, der Theorie nach sind 33 g möglich.

Noch höher als octobromirte und zwar gut charakterisirte Abkömmlinge des  $\beta$ -Dinaphthylamins waren nicht zu erhalten.

Brom und Bromaluminium wirken auf die Octobromverbindung auch bei  $100-105^{\circ}$  nicht ein. Nach 4ständigem Erhitzen fand sich im Versuchsrohr noch kein Druck und die Verarbeitung des Rohrinhaltens ergab einen Körper mit allen Eigenschaften der ursprünglichen Bromverbindung, welcher auch ihren Bromgehalt besass (siehe oben Brombefund sub II.).

Als Octobrom- $\beta$ -dinaphthylamin und aluminiumhaltiges Brom anhaltend auf  $160^{\circ}$  erhitzt worden waren, entwich beim Oeffnen des Rohres massenhaft Bromwasserstoff. Das dunkle amorphe Reactionsproduct löste sich in kochendem Nitrobenzol vollständig auf, überschüssiger Petroläther fällte stark gefärbte Flocken, die aber nicht zu krystallisiren waren und deren Reinigung nicht gelang.

### Nitroso- $\beta$ -dinaphthylamin, $(C_{10}H_7)_2NNO$ .

Darstellung ähnlich derjenigen des Nitrosodiphenylamins nach E. Fischer<sup>1)</sup>.

Staubfeines  $\beta$ -Dinaphthylamin wurde mit Weingeist und concentrirter Schwefelsäure vermischt, dann die berechnete Natriumnitritmenge, in wenig Wasser gelöst, langsam unter Umschütteln hinzugesetzt. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 190, 174.

röthlich gewordene Mischung schied bei Eiskühlung ein nur schwach gefärbtes Pulver ab, welches mit etwas Weingeist abgewaschen und darauf in kaltem Benzol gelöst wurde (im Rückstand unverändertes Dinaphtylamin); aus der eingeengten Lösung schossen kaum gefärbte und bei erneuter Krystallisation wieder aus Benzol ganz weisse, zu Büscheln gestellte Nadeln an.

Elementaranalyse.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
Kohlenstoff	80.54	80.53 pCt.
Wasserstoff	4.70	4.69 »

Das Nitroso- $\beta$ -dinaphtylamin schmilzt bei 139—140°, bräunt sich aber vorher, bei anhaltendem Erhitzen nur wenig oberhalb 100°, offenbar in Folge von Zersetzung. In Alkohol und Aether ist der Nitrosokörper ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich.

Concentrirtre Schwefelsäure färbt sich mit einer geringen Menge der Verbindung gelb und tritt rothbrauner Dampf auf.

Reductionsversuche am Nitrosodinaphtylamin, behufs Gewinnung des betreffenden Hydrazins, ergaben unerquickliche Substanzen.

Nitroderivate des  $\beta$ -Dinaphtylamins.

Salpetersäure wirkt auf das  $\beta$ -Dinaphtylamin leicht ein.

Mit weniger als dem gleichen Gewicht Salpetersäure erhielt ich keine einheitliche Substanz. Dagegen entstand bei Anwendung gleicher Gewichtstheile der beiden Körper direct ein

Dinitro- $\beta$ -dinaphtylamin, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure wurde zu einer gekühlten Lösung des Dinaphtylamins in Eisessig langsam und bis zum oben erwähnten Betrage gesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb; sie schied nach längerem Stehen ein gelbes, anscheinend unkristallinisches Pulver aus, welches nach dem Abwaschen mit etwas Eisessig aus heissem Cumol ankristallisiert und unkristallisiert wurde.

Das Analysenergebniss stimmte auf eine Dinitroverbindung, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	66.85	67.25	— pCt.
Wasserstoff	3.62	4.02	— »
Stickstoff	1.170	10.94	11.53 »

Das Dinitrodinaphtylamin bildet gelbrothe Nadeln bis feine Prismen vom Schmelzpunkt 224—225°. Alkohol und Aether lösen es nur sehr wenig, kochendes Benzol etwas reichlicher und kochendes Cumol leicht.

Concentrirtre Schwefelsäure bewirkt eine kirschothe Lösung, welche beim Erwärmen mehr ins Violette und auf Zusatz von etwas Salpetersäure ins Dunkelbraune übergeht.

Branchbare Reductionsderivate des  $\beta$ -Dinaphthylamins waren nicht zu erhalten.

Bei energischerer Nitrirung des  $\beta$ -Dinaphthylamins entsteht ein:  
Tetranitro- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$ .

Geeignet ist das folgende Verfahren:

Zu Dinaphthylamin in Eisessiglösung wird das dreifache Gewicht mit etwas Eisessig vermischter concentrirter Salpetersäure nach und nach gesetzt. Die Flüssigkeit färbt sich schwach braunroth und setzt allmählich ein braunrotes, krystallinisches Pulver ab. Letzteres ist aus kochendem Nitrobenzol bis zur erlangten Constanze des Schmelzpunktes umkristallisiert worden. Das den Krystallisationen anhaftende Nitrobenzol wurde jeweilen durch Auskochen und Waschen mit Alkohol und Aether entfernt.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{20}H_{11}N_5O_8$	Gefunden
Kohlenstoff	53.45	53.67 pCt.
Wasserstoff	2.45	2.82 "
Stickstoff	15.59	14.74 "

Das Tetranitro- $\beta$ -dinaphthylamin bildet krystallinische Körner, schmilzt bei 285—286° und verpufft bei stärkerem Erhitzen unter reichlichem Auftreten von Kohle. In Alkohol, Aether, Benzol und Cumol löst es sich nicht oder schwer, dagegen leicht in siedendem Nitrobenzol.

Concentrirt, selbst warme Schwefelsäure löste die Tetranitroverbindung nur spärlich, übrigens mit gelbbrauner Farbe auf. Lange war ohne Einfluss. Mit Reductionsmitteln entstanden unerquickliche, indifferente Körner.

Durch weitere Nitrirung des Tetranitrokörpers scheint ein Hexanitro- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{20}H_9(NO_2)_6N$ , zu entstehen.

Der fein gepulverte Nitrokörper wurde mit stark überschüssiger, rauchender Salpetersäure kurze Zeit erwärmt und dann die erhaltene braunrothe Lösung in viel Wasser gegossen, wobei sich zahlreiche, voluminöse, citronengelbe Flocken ausschieden. Die Flocken waren in warmem Aether, Benzol, Cumol und Nitrobenzol beinahe unlöslich, in Eisessig dagegen ziemlich leicht und in Weingeist sehr leicht löslich. Alle Krystallisationsversuche scheiterten, bezw. sie ergaben nur dunkle ölige oder amorphe feste Substanz.

Durch kaustische und kohlensaure Alkalien, ja sogar durch Ammoniumcarbonat gingen die Flocken leicht in Lösung, wurden aber von überschüssiger Mineralsäure nicht unverändert, sondern mit bräunlicher Färbung gefällt. Diese Färbung erhielt sich bei erneuter Lösung und Fällung.

Die Elementaranalyse obigen Körpers hat nicht gelingen wollen, indem sich derselbe auch bei inniger Mischung mit stark überschüssigem Kupferoxyd doch explosionsartig zersetze.

Calcium-, Baryum-, Silbersalz und überhaupt die meisten Metallsalze werden durch Lösungen des Nitrokörpers in nicht überschüssigem Alkali oder Ammoniak mit brauner Farbe und flockig gefällt.

Der Metallgehalt des Kalium- und Baryumsalzes spricht noch am ehesten für Derivate eines Hexanitrodinaphthylamins.

#### Kaliumsalz, $C_{20}H_8(NO_2)_6NK$ .

Das nitrierte  $\beta$ -Dinaphthylamin wurde in nicht überschüssiger Pottaschelösung aufgenommen. Hinzugesetzter Weingeist fällt zuerst harzartige dunkle, später wohl noch braune, aber nicht mehr harzige Flocken. Wiederholte abgestufte Fällung der zweiten Fraction hatte auf deren Beschaffenheit keinen Einfluss.

Kaliumgehalt der bei 110—120° getrockneten Verbindung:

Berechnet	Gefunden
Kalium 6.76	6.97 pCt.

#### Baryumsalz, $C_{20}H_7(NO_2)_6NBa$ .

Chlorbaryum erzeugte in der Lösung der Kaliumverbindung eine braune, amorphe, flockige Fällung. Ihr Baryumgehalt (bei 120° getrocknetes Präparat) stimmte nur angenähert auf oben angeführte Formel.

Berechnet	Gefunden
Baryum 20.33	21.73 21.38 pCt.

Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze des Hexanitrodinaphthylamins unter raschem Abprasseln.

Da die Darstellung eines Mononitro- $\beta$ -dinaphthylamins direkt aus dem  $\beta$ -Dinaphthylamin nicht gelungen war, so habe ich an des letzteren Stelle seine voraussichtlich weniger reactionsfähige Benzoylverbindung in ihr Mononitroderivat überzuführen versucht, um dann aus diesem, nach bekanntem Verfahren, das mononitrierte Amin selbst abzuscheiden.

#### Benzoyl-*o*-nitro- $\beta$ -dinaphthylamin.

Dieser Körper entsteht leicht, wenn man zu Benzoyl- $\beta$ -Dinaphthylamin in kaltem Eisessig eine Mischung von gewöhnlicher concentrirter mit etwas rauchender concentrirter Salpetersäure langsam setzt und zuletzt, behufs Vervollständigung der Reaction, noch kurze Zeit auf 0—60° erwärmt.

Die intensiv gelbrothe Lösung schied, in überschüssiges Wasser gegossen, citronengelbe Flocken aus, welche aus warmem Benzol und umkristallisiert wurden.

Angewandt zur Elementaranalyse scharf getrocknetes Präparat. Sie stimmte auf ein Benzoylnitroindaphthylamin  $C_{27}H_{18}(NO_2)NO$ .

Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff 77.51	77.57	77.83 p.Ct.
Wasserstoff 4.31	4.41	4.35 »

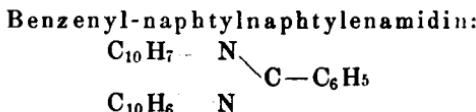
Die lufttrockene Mononitroverbindung enthält Krystallbenzol, welches gegen 100° entweicht.

Ber. für $C_{27}H_{18}(NO_2)NO \cdot C_6H_6$	Gefunden
Benzol 15.73	15.84 15.97 pCt.

Das Benzoylnitrodimethylamin krystallisiert aus Benzol in gut ausgebildeten gelben, durchsichtigen Prismen, aus warmem Weinsteinkohlengeist in schwach gelben, strahligen Krystallwarzen. Letztere Substanz schmilzt bei  $168^{\circ}$ , erstere unter Abgabe des Krystallbenzols schon bei  $95^{\circ}$ . In Benzol löst sich der Mononitrokörper namentlich in der Wärme leicht auf, beträchtlich weniger in Weinsteinkohlengeist.

Versuche, um aus der Benzoylverbindung mit alkoholischer Lauge oder mit Mineralsäuren mononitritires Dinaphthylamin abzuscheiden, führten nicht zum Ziel; sie ergaben stets unerquickliche Substanz, aus der sich in ein paar Fällen Benzoesäure isoliren liess.

Durch energische Hydrirung wird das Benzoylnitroindinaphthylamin zunächst ohne Zweifel in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt, aus der aber durch innere Condensation eine sogenannte Anhydروبase, das



entsteht.

Nach diesem Verhalten gehört das Benzoylnitroindaphthylamin den Orthonitroverbindungen an.

Behufs Reduction wurde das Benzoylnitrodinaphthylamin in Eisessig mit überschüssigem Zinn und concentrirter Salzsäure bis zur völligen Entfärbung der gelben Lösung erwärmt. Durch im Ueberschuss zugesetztes Wasser entstand ein starker, weisser, flockiger Niederschlag, den ich in Aether aufgenommen und von mitgelöster Essigsäure durch Schütteln mit Lauge befreit habe. Der ätherische Auszug schied, stark eingengt, krystallinische Substanz aus, welche noch aus heissem Benzol umkristallisiert wurde.

### Elementaranalyse:

Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
Kohlenstoff 87.57	87.42 p.Ct.
Wasserstoff 4.86	4.99 »
Stickstoff 7.57	7.98 »

Die Anhydروبase krystallisiert aus warmem Benzol, worin sie sich leicht löst, in durchsichtigen feinen Nadeln mit einem Molekül Krystallbenzol. Schmelzpunkt 113—114°.

Die Bestimmungen des Krystallbenzols ergaben nur angenäherte Resultate, weil die Base selbst bei der anzuwendenden Temperatur nicht unflüchtig ist.

Ber. für $C_{27}H_{18}N_2 + C_6H_6$	Gefunden
Benzol 17.41	19.46 20.14 p.Ct.

In Aether und Alkohol ist die Anhydروبase ziemlich leicht löslich; sie krystallisiert daraus in rosettenförmig angeordneten Nadeln bis Prismen. Schmelzpunkt 163°. Die Base destilliert mit nur geringer Zersetzung; vorsichtig erhitzt, sublimiert sie zu kleinen farblosen Blättchen.

Trockenes Salzsäuregas fällt aus ihrer Benzollösung ein leicht veränderliches salzaures Salz in feinen verfilzten Nadelchen, welches durch Wasser in seine Bestandtheile zersetzt wird.

Ich habe die Ueberführung auch des Acetyl- $\beta$ -dinaphthylamins in sein Mononitroderivat versucht, um hierauf die entsprechende Anhydروبase darzustellen, da aber schon die Nitrirung kein einheitliches Product lieferte, so ist auf Reductionsversuche verzichtet worden.

#### Zusammenfassung.

Untersuchungsgegenstand: Derivate des  $\beta$ -Dinaphthylamins.

Ausgangsmaterial: Rohes, der chemischen Industrie entstammendes Dinaphthylamin. Wurde rein erhalten durch Destillation und einmalige Krystallisation aus Benzol. Ungefährer Siedepunkt 471°.

I. Alkyljodüre wirken auf das secundäre Amin ein wie zu erwarten. Dargestellt: Methyl- und Aethyl- $\beta$ -dinaphthylamin ( $C_{10}H_7)_2NCH_3$  und  $(C_{10}H_7)_2NC_2H_5$ . Bilden beide so gut wie farblose Nadeln. Destillieren unzersetzt. Schmelzpunkt der Methylverbindung 139—140°, der Aethylverbindung 231°. Basische Eigenschaften übereinstimmend schwach. Salze zersetzen sich mit Wasser.

Methylester der  $\beta$ -Dinaphthylcarbaminsäure,  $(C_{10}H_7)_2NCO_2CH_3$ . Dargestellt aus secundärem Amin und Chlorameisensäureester. Reaction erfolgt erst oberhalb 130°. — Neuer Ester krystallisiert aus Benzol in blumenkohlartigen, weissen Warzen mit  $1/2$  Mol. Benzol, aus Weingeist in feinen Nadeln. Schmilzt bei 113 bis 114°. Destilliert fast unzersetzt.

II. Bei Einwirkung von überschüssigem kaltem Brom allein auf das  $\beta$ -Dinaphthylamin entsteht ein Tetrabrom-, mitsamt Bromaluminium ein Octobromderivat.

Tetrabrom- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{20}H_{11}Br_4N$ . Lange verfilzte Nadeln. In meisten Solventien wenig löslich. Schmelzpunkt 246°.

**Octobrom- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{20}H_7Br_8N$ .** Feine, weisse Nadelchen. Löslichkeit sehr gering. Schmelzpunkt oberhalb  $360^0$ .

Noch höher als 8fach gebromte und zugleich gut charakterisierte Derivate des  $\beta$ -Dinaphthylamins nicht erhalten.

III.  $\beta$ -Dinaphthylamin und salpetrige Säure bilden ein:

**Nitroso- $\beta$ -dinaphthylamin ( $C_{10}H_7$ )<sub>2</sub>NN O.** Weisse, büschlig gruppierte Nadeln. Schmelzpunkt  $140^0$ .

Darstellung correspondirenden Hydrazins nicht gelungen.

IV. Salpetersäure lieferte mit  $\beta$ -Dinaphthylamin, je nach Menge und Concentration, verschiedene Nitroderivate; das übrigens wenig gut charakterisierte Hexanitroderivat hat sauren Charakter und gibt mit Metallen dunkel gefärbte, mehrentheils nicht lösliche Salze.

**Dinitro- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$ .** Gelbrothe Nadeln. Löslichkeit gering. Schmelzpunkt  $224-225^0$ .

**Tetranitro- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$ .** Gelbe kristallinische Körner. Nur in kochendem Nitrobenzol leicht löslich. Schmelzpunkt  $285-286^0$ .

Versuche zur Darstellung des Diamido- und Tetramidodinaphthylamins brachten schmierige, nicht verwerthbare Körper.

V. Benzoyl- $\beta$ -dinaphthylamin, vorsichtig nitriert, liefert:

**Mononitrobenzoyl- $\beta$ -dinaphthylamin,  $C_{27}H_{18}(NO_2)N O$ .** Krystallisiert aus Benzol in gelben durchsichtigen Prismen mit einem Molekül Benzol, aus Weingeist in gelblichen strahligen Warzen. Schmelzpunkt  $168^0$ .

Varierte Verseifungsversuche erfolglos.

Reduktionsmittel verwandeln den Nitrobenzoylkörper in das Benzyl-naphtylnaphtylendiamin, 
$$\begin{array}{c} C_{10}H_7 - \text{N} \text{C} - C_6H_5 \\ \quad \quad \quad || \\ \quad \quad \quad C_{10}H_6 - \text{N} \end{array}$$
 und er gehört hiernach zu den Orthoverbindungen.

Die Anhydrobase krystallisiert aus Benzol in feinen Nadeln mit 1 Mol. Benzol, aus Weingeist in Nadeln bis Prismen. Schmilzt bei  $163^0$ . Lässt sich sublimiren und destillirt mit nur geringer Zersetzung.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.