

spricht dafür, dass auch in den Letzteren die Amidogruppen symmetrisch vertheilt sind. Dies ergibt sich überdies aus der Synthese des Phenosafranins und Mauveins aus Nitrosoanilin resp. Nitrosodiphenylamin. Die bisher für die Asymmetrie der Amidogruppen in den Safraninen geltend gemachten Gründe sind auch in einer Studie der Herren G. Körner und C. Schraube (s. Chem. Ztg. 1893, No. 18) widerlegt worden. — Bei der Systematik der grossen Farbgruppen der Safranine, Mauveine und Induline liegt die einzige Schwierigkeit nur noch in der Frage nach der Constitution der Safraninbasen. Letztere sind bekanntlich wasserlöslich und enthalten, im Vacuum getrocknet, Sauerstoff. Ausserdem sind diese Basen ziemlich unbeständig und erinnern lebhaft an die sogen. Ammoniumbasen der Chinoline. Nach unsern Versuchen über diese Safraninbasen ist bemerkenswerth, dass die mit Aether, Benzol oder anderen neutralen Lösungsmitteln extrahirten Basen<sup>1)</sup>, auch wenn man sie nur im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur trocknet, stets mehr Kohlenstoff enthalten als der Ammoniumbase, ja sogar mehr als einem Ammoniumanhydrid entspricht. Vollständig sauerstofffreie Präparate dieser Basen haben wir allerdings bisher noch nicht erhalten. Wir hoffen jedoch, dass es uns gelingt, die Indulinform der Safranine zu finden und somit die letzten theoretischen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete zu beseitigen.

### 235. Richard Möhlau und R. Berger: Ueber Phenyl-naphtaline und Zincke's Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ .

(Eingegangen am 15. Mai.)

Gelegentlich einer Reihe von Versuchen, über die wir demnächst im Zusammenhang berichten werden und welche von uns in der Absicht angestellt worden sind, die Wirkungsweise fester Diazokörper auf cyclische Verbindungen kennen zu lernen, ist es uns gelungen, die beiden bisher noch nicht mit Sicherheit bekannten Phenylnaphtaline darzustellen.

In der Litteratur finden sich drei Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}$  beschrieben, welche als Phenylnaphtaline aufgefasst werden.

*m*-phenylendiamin zu gewinnen. Dasselbe gleicht vollkommen den Rosindonen. Die rothviolette Lösung der Base fluorescirt prächtig feuerroth.

<sup>1)</sup> Besonders gut eignet sich zur Darstellung der Safraninbasen das Methylal. Man fällt die Lösungen der Salze mit Natronlauge und extrahirt mit kaltem Methylal. Man erhält durch vorsichtiges Abdunsten des Lösungsmittels die Basen sehr schön krystallisirt.

Der eine dieser Kohlenwasserstoffe entsteht nach Smith<sup>1)</sup> beim Ueberleiten eines Gemenges von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über glühenden Natronkalk. Smith hält ihn für das  $\beta$ -Phenylnaphtalin und nach seinen Angaben bildet er im sublimirten Zustande farblose, durchsichtige Blättchen, die eine blaue Fluorescenz zeigen und besitzt er in Dampf form einen angenehmen, pomeranzen-ähnlichen Geruch. Der Schmelzpunkt wird zuerst zu  $100-101^{\circ}$  und  $101$  bis  $102^{\circ}$ , dann, mit einem Normalthermometer bestimmt, zu  $95-96^{\circ}$  angegeben.

Zincke<sup>2)</sup> konnte bei der Wiederholung der Smith'schen Versuche in höchst geringer Ausbeute einen bei  $100-102^{\circ}$  schmelzenden Körper isoliren, welcher bei der Oxydation  $\alpha$ -Naphtochinon lieferte. Er führt des letzteren Entstehung auf einen nicht zu beseitigenden Gehalt an Naphtalin zurück und ist der Ansicht, dass der Kohlenwasserstoff jedenfalls nicht  $\beta$ -Phenylnaphtalin sei, weil er durch Oxydation nicht in das Chinon  $C_{16}H_{10}O_2$  übergehe.

Den zweiten Kohlenwasserstoff erhielt Graebe<sup>3)</sup> beim Glühen von Chrysochinon mit Natronkalk. Nach Schmidt<sup>4)</sup> bildet er Blättchen vom Schmelzpunkt  $104-105^{\circ}$ . Die Identificirung dieses Kohlenwasserstoffes mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Phenylnaphtalin würde für die Constitution des Chrysens ausschlaggebend sein, allein Bamberger und Burgdorf<sup>5)</sup> ist es nicht gelungen, die Angaben von Graebe und Schmidt, dass bei dieser Reaction ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Phenylnaphtalins und dem angegebenen Schmelzpunkt entsteht, zu bestätigen.

Der dritte Kohlenwasserstoff bildet sich nach Zincke und Breuer<sup>6)</sup> bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Phenylglycol und Phenylacetaldehyd. Er krystallisirt in glänzenden, sehr leichten Blättchen vom Schmelzpunkt  $101-101.5^{\circ}$ , ist mit Wasserdämpfen flüchtig und wird in essigsaurer Lösung durch Chromsäure zu einem charakteristischen Chinon  $C_{16}H_{10}O_2$  oxydirt. Auf Grund seiner Entstehung und seiner mannigfachen Metamorphosen wurde er von Zincke<sup>7)</sup> schliesslich als  $\beta$ -Phenylnaphtalin angesprochen.

Nach unserer Methode bilden sich die beiden der Theorie nach möglichen Phenylnaphtaline bei der Einwirkung von festem Diazobenzolchlorid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und zwar überwiegt die Menge des  $\alpha$ -Phenylnaphtalins diejenige seines Isomeren um das Neunfache.

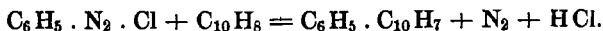
1) Diese Berichte 12, 1397, 2050.      2) Ann. d. Chem. 240, 143.

3) Diese Berichte 6, 66.      4) Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 285.

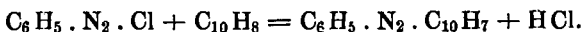
5) Diese Berichte 23, 2437.

6) Diese Berichte 11, 1403; Ann. d. Chem. 226, 23.

7) Ann. d. Chem. 240, 137.



Daneben entsteht Chlorbenzol und etwas Benzol-azo-naphtalin.



Das aus 110 g salzsaurem Anilin und 100 g Isoamylnitrit nach den Angaben von Knoevenagel<sup>1)</sup> erhaltene Diazobenzolchlorid wurde allmählich in geschmolzenes und mit etwas frisch bereitetem Aluminiumchlorid versetztes Naphtalin unter Umschütteln eingetragen. Sobald die lebhaft Stickstoff- und Salzsäureentwicklung vorüber war, wurde das dunkelfarbige, noch flüssige Reactionsproduct zur Zerstörung etwa nebenbei gebildeten Benzol-azo-naphtalins mit Zinnchlorür und Salzsäure erwärmt und dann mit Benzol geschüttelt. Die Benzollösung wurde zur Beseitigung der unorganischen Salze und der Säure mit Wasser gewaschen, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen. Nach dem Abdestilliren des Chlorbenzol-haltigen Benzols stieg das Thermometer schnell über 200°. Von 200—250° folgte unreines Naphtalin. Der über 250° siedende Antheil wurde unter vermindertem Druck rectificirt und lieferte nach dem Abdestilliren noch darin enthaltenen Naphtalins bei 160 mm Druck gegen 260—262° einen flüssigen und bei höherer Temperatur einen erstarrenden Körper im Gesamtgewicht von 54.5 g. Dieselben wurden in der Weise von einander getrennt, dass das Gemenge in einer Kältemischung gekühlt und sodann der flüssige vom festen Körper abgesaugt wurde. Eine weitere Trennung und Reinigung liess sich durch wiederholtes Ausfrieren und durch Krystallisation aus verdünntem, heissem Alkohol bewirken.

#### $\alpha$ - Phenylnaphtalin.

Der flüssige Kohlenwasserstoff erstarrt in der Kälte nicht krystallinisch, sondern wird nur sehr zähflüssig. Er besitzt eine gelbliche Farbe, schwache blaue Fluorescenz und naphtalinähnlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig und siedet bei 324—325°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ .

Proc.: C 94.12, H 5.88.

Gef. » » 94.11, » 5.79.

Die Bestimmung der Moleculargrösse nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparat mit Benzol als Lösungsmittel ergab:

Moleculargewicht: Ber. 204.

Gef. 196.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2996.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. und C. Meyer wurden folgende Werthe erhalten:

Moleculargewicht: Ber. 204.

Gef. 193.4, 198.4.

Oxydation. 5 g flüssiges Phenylnaphtalin wurden in 200 ccm verdünnter Natronlauge suspendirt und mit kleinen Portionen 5proc. Permanganatlösung versetzt. Bald trat auch beim Erwärmen keine Entfärbung mehr ein, erst nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erfolgte weitere Oxydation des Kohlenwasserstoffes. Als diese zum Stillstande gekommen war, wurde die Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt, alkalisch gemacht und vom ausgeschiedenen Manganschamm abfiltrirt. Das Filtrat schied beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure eine gelblich gefärbte Säure ab, welche aus Wasser unter Zuhülfenahme von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt wurde.

Diese Säure bildete nach dem Trocknen mit Fliesspapier lange, farblose, spiessige Nadeln vom Schmelzpunkt  $93-94^{\circ}$ ; nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  waren die Krystalle opak und schmolzen nun bei  $127-128^{\circ}$ . Wurde die Säure mit rauchender Schwefelsäure behandelt und die gebildete Sulfosäure mit Aetznatron verschmolzen, so wurde Alizarin erhalten.

Hierdurch ist die Säure zur Genüge als *o*-Benzoylbenzoesäure charakterisirt. Der flüssige Kohlenwasserstoff ist somit  $\alpha$ -Phenylnaphtalin.

#### $\beta$ -Phenylnaphtalin.

Der feste Kohlenwasserstoff krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in feinen, glänzenden Blättchen, die sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht lösen. Er schmilzt bei  $101-102^{\circ}$ , ist mit Wasserdämpfen flüchtig und der schwache Geruch seines Dampfes erinnert an den des Diphenyls und Diphenylamins.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}$ .

Proc.: C 94.12, H 5.88.

Gef.    »    » 94.37,    » 5.78.

Bei der Bestimmung der Moleculargrösse nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im Apparat von Beckmann mit Benzol als Lösungsmittel wurde gefunden:

Moleculargewicht: Ber. 204.

Gef. 192.

Wird der Kohlenwasserstoff in warmem Eisessig gelöst und diese Lösung mit einer solchen von Chromsäure in Eisessig versetzt, so verwandelt er sich in einen bei Abschluss des Tageslichtes aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $109-110^{\circ}$  krystallisirenden Körper, welcher identisch ist mit dem Chinon  $C_{16}H_{10}O_2$ ,

welches von Zincke und Breuer durch Oxydation ihres Kohlenwasserstoffes aus Phenylglycol und Phenylacetaldehyd gewonnen worden ist. Da diese Forscher nun gezeigt haben, dass jenes Chinon durch verdünnte Natronlauge in das Oxychinon  $C_{10}H_9(OH)O_2$ , und letzteres bei der Oxydation in alkalischer Lösung mittels Permanganat in die Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure,  $HOOC \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$ , übergeht, da ferner bei dem gleichartigen Verhalten über die Identität unserer Kohlenwasserstoffe kein Zweifel obwalten kann, so sind dieselben nichts anderes als  $\beta$ -Phenylnaphtalin, und es hat sich somit Zincke's Ansicht über die Constitution seines Kohlenwasserstoffes als vollständig richtig erwiesen.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Dresden.

### 236. Hans Rupe und Carl Maull: Ueber einige Derivate der Camphersäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Lab. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Mai.)

Die Einwirkung von Brom auf Camphersäure ist seit Wreden's bekannter Arbeit<sup>1)</sup> nicht näher studirt worden.

Dieser Forscher erhielt durch Erhitzen von Camphersäure mit Brom im geschlossenen Rohr Bromcamphersäureanhydrid; allerdings, wie auch später von Fittig und Woringer<sup>2)</sup> hervorgehoben wurde, in stets unbefriedigender Ausbeute, überdies konnten immer nur kleine Mengen Camphersäure auf einmal verarbeitet werden.

Wir versuchten deshalb, ob die vortreffliche Volhard'sche Methode<sup>3)</sup>, nach welcher die  $\alpha$ -Monobromsubstitutionsproducte der aliphatischen Säuren leicht und in guter Ausbeute dargestellt werden können, nicht auch hier zum Ziele führen werde.

Dies ist in der That der Fall:

Als wir auf Camphersäureanhydrid<sup>4)</sup> Brom und Phosphor unter ziemlich genauer Befolgung der von Volhard für die Darstellung der Monobrombernsteinsäure ausgearbeiteten Vorschrift einwirken liessen, erhielten wir in befriedigender Ausbeute Bromcamphersäureanhydrid, welches sowohl gemäss der Analyse als nach allen seinen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 163, 323.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 227, 1.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 242, 144.

<sup>4)</sup> Dasselbe wurde zuerst nach der Methode von Maissen Fittica, Jahrb. 1880, 881; später, mit besserer Ausbeute, nach der sehr zu empfehlenden Methode von Königs (diese Berichte 26, 817) dargestellt.