als Hauptproducte Sulfocarbanilid und Tolylsenfö; ausserdem hatte sich, offenbar secundär, etwas Phenylsenfö und Schwefelwasserstoff gebildet.

Die Umsetzungen durch Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff dürften für alle trisubstituirten Guanidine gültig sein.

Wie die Schwefelharnstoffe, sind aus trisubstituirten Guanidinen auch gewöhnliche Harnstoffe zu erhalten.

Wird α Triphenylguanidin unter Einleiten von Kohlensäure bei circa 250° aus dem Oelbad langsam destillirt, so machen sich kratzende Dämpfe (Carbanil?) bemerkbar; das Destillat enthält ausser intactem Guanidin auch Anilin und einen in Säuren nicht löslichen Körper, der allen Eigenschaften zufolge — Schmelzpunkt 225° — Carbanilid war. Zum Ueberfluss wurde daraus durch Erhitzen α Guanidin regenerirt und als solches u. a. durch die prägnanten Farbenreactionen unzweifelhaft constatirt. — Ausbeute an Carbanilid verhältnissmässig reichlich; sie betrug 20—25 pCt. von der theoretischen Menge.

Auch beim Erhitzen von α Triphenylguanidin mit Wasser auf 170—180° bildet sich nachweisbar Carbanilid (Krystallform, Schmelzpunkt, Guanidinwandlung). Daneben waren, offenbar als weitere Zersetzungsproducte, Anilin und Kohlensäure in reichlichen Mengen entstanden.

Hiernach lassen sich gewöhnliche und geschwefelte Harnstoffe, wie in trisubstituirte Guanidine analog verwandeln, so auch analog zurückerhalten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, 10. Januar 1870.

11. A. de Aguiar: Ueber die von den Dinitronaphtalinen α und β derivirenden Diamine.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Vor einiger Zeit veröffentlichten mein Freund Lautemann und ich die Resultate unserer Untersuchungen über einige mehratomige Basen, welche aus den Nitrosubstitutionsproducten des Naphtalins gewonnen wurden.*) Wir beschrieben da nur ein Tri- und ein Tetramin, durch Reduction der betreffenden Nitronaphtaline erhalten, wobei Jodphosphor in Gegenwart von Wasser als Sauerstoff entziehender Körper angewendet wurde. Der bei diesen Arbeiten leitende Gedanke ist das Interesse, die drei verschiedenen Modificationen von Trinitronaphtalin, welche Laurent und Marignac beschrieben, zu erhalten, nicht allein um die Bedingungen ihrer Bildung näher festzustellen, sondern hauptsächlich die Eigenschaften der correspondirenden Basen

*) Aguiar et Lautemann, Bull. de la Societé chimique de Paris. Bd. 3. p. 256.

zu studiren. Indem ich nun diese Arbeiten wieder aufnehme, muss ich zwar bedauern, dass ich dieselben mit meinem Freunde Hrn. Lautemann, einem ebenso bescheidenen Mann wie gebildeten Chemiker, nicht vollenden konnte; dennoch will ich die Geschichte dieser Naphtalinbasen fortsetzen, welche ich aus den Modificationen von Trinitronaphtalin und anderen, ganz neuen Substitutionsproducten zu erhalten gedenke.

Eine Arbeit, letztere Körper betreffend, legte ich schon der Akademie der Wissenschaften zu Lissabon vor.*)

In der ersterwähnten Arbeit sagte ich nur einige Worte über die Diamine, welche von den Dinitronaphtalinen deriviren.

Die Reduction des Dinitronaphtalins, wie es von Laurent beschrieben wurde, wurde später der Gegenstand des Studiums mehrerer Chemiker. Laurent**) und Zinin***) und nach ihnen Hofmann und Charles Wood†) erhielten Ninaphtylamin und Azonaphtylamin, indem sie die durch Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Dinitronaphtalins mit Schwefelwasserstoff reducirten. Zu demselben Zweck wandte Troost††) andere Reductionsmittel, wie Schwefel-, Cyan-, Rhodan- und andere Verbindungen der Alkalimetalle an, während Roussin†††) die alkalischen Zinnoxidullösungen und Tischborne Eisenoxydullösungen mit Vortheil gebrauchte. Noch andere Reductionsmittel gebrauchten Perkin, Carey Lea und J. Persoz, welche nach den Färbekörpern suchten, welchen das Naphtalin als Basis dient. Nach dem Vorgange Hrn. Lautemann's, welcher auf seine Art die Picrammoniumverbindungen darstellte, bediene ich mich derselben Methode, als der energischsten von allen angeführten. Man erhält dabei einen ganz von Sauerstoff freien Körper, welcher die Jodwasserstoffverbindung der betreffenden Base ist.

Jodphosphor in Gegenwart von Wasser wirkt mit der grössten Leichtigkeit auf Dinitronaphtalin; Bedingung dabei ist, das letztere als Pulver und nur eine kleine Menge Wasser anzuwenden. — Die Operation gelingt alsdann mit der grössten Geschwindigkeit; das entstehende jodwasserstoffsäure Naphtyldiamin fällt als fast unlöslich in diesen sauren Flüssigkeiten in Gestalt kleiner Krystalle nieder. Der Process findet Ausdruck durch die Formel:

Aus 1 Grm. Dinitronaphtalin erhielt ich 1.7 Grm. Salz, während die theoretische Menge 1.9 ist. Dieser Verlust ist auf Rechnung der trotzdem stattfindenden, aber schwachen Löslichkeit desselben zu setzen.

*) Jornal de Ciencias mathematicas, physicas e naturales No. 7, 1869.

**) Comptes rendus, Bd. 31. p. 538.

***) Journal für praktische Chem. Bd. 33 p. 29 u. 57, p. 173.

†) Rep. de Chimie pure Bd. 1 p. 515.

††) Bull. de la Soc. chimique p. 74.

†††) Comptes rendus, Bd. 52 p. 968.

Leider kann man diese Menge nicht wieder gewinnen, da diese stark jodwasserstoffsäurehaltigen Flüssigkeiten sich zu rasch zersetzen. Zu dem vorstehenden Versuch wandte ich zuerst Dinitronaphtalin β an, vollständig rein, in Gestalt von kleinen rhombischen Tafeln. In diesem Zustand erhielt ich es durch Umkrystallisiren aus Benzol.*) — Sobald die Reaction vollendet ist, übergiesst man mit etwas Wasser, löst in der Wärme und filtrirt durch Asbest. Nach einiger Zeit setzen sich aus der Flüssigkeit schöne Krystalle ab, oder wenn zu concentrirt, erstarrt dieselbe ganz zu einem Krystallbrei. Zum Umkrystallisiren kann man Wasser oder Alkohol anwenden; man erhält regelmässig ausgebildete Krystalle, welche auf Porzellan und dann über Chlorcalcium getrocknet mir folgende Zahlen gaben:

0.300 Subst. gaben 0.325 CO_2 und 0.0875 H_2O

0.2068 " " 0.2355 Ag J.

Berechnung: Versuch:

C — 28.98 — 29.54

H — 2.89 — 3.24

J — 61.36 — 61.55.

Diese Resultate stimmen überein mit der Formel

Das jodwasserstoffsäure Naphtyldiamin β ist eine nicht sehr constante Verbindung. Mit einer gewissen Leichtigkeit zersetzt es sich und die weissen Krystalle desselben nehmen eine strohgelbe Farbe an. Setzt man dieses Salz der Wirkung selbst geringer Wärme aus, so verliert es Jodwasserstoffsäure und erhitzt man nicht zu sehr, was die Verbindung ganz zerstören würde, so erhält man ein Salz mit nur einem Aequivalent Säure.

0.4176 Grm. Subst. gaben 0.629 CO_2 und 0.153 H_2O .

0.2285 " " " 0.1895 J Ag.

Berechnung: Versuch:

C — 41.95 — 41.75

H — 3.84 — 4.07

J — 44.42 — 44.52.

Die entsprechende rationelle Formel ist also $\text{C}_{10} \begin{matrix} \text{H}''_6 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{H}''_6 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix}} \right\} \text{N}_2 \cdot \text{JH}.$

Um also das Salz mit 2 äq. JH zu erhalten, muss man so viel als möglich alle Umkrystallisationen umgehen, sowie recht schnell

*) Um diese Reinigung zu bewerkstelligen, hat man nur nöthig, das rohe Dinitronaphtalin β in heissem Benzol zu lösen. Nach dem Erkalten findet man dasselbe in schönen Krystallen abgeschieden, während Dinitronaphtalin α und die andern Nitroproducte in Lösung bleiben.

trocknen. Aber selbst in diesem Zustand ist es leicht zu sehen, dass das Salz seine Säure langsam verliert. Diese Thatsache ist sehr wohl bekannt in der Geschichte der Basen und Lautemann und ich machten auch auf das Vermögen unseres oben citirten Triamins aufmerksam, sich mit verschiedenen Aequivalenten Säure zu verbinden und damit recht constante Verbindungen zu geben.

Ich gebe hier noch zwei Analysen, welche diesen Uebergang bestätigen:

0.25635 Subst. gaben
 $0.2855 \text{ C O}_2 = 30.37 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ C.}$
 und $0.086 \text{ H}_2 \text{ O} = 3.72 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ H.}$
 0.4448 Subst. gaben
 $0.633 \text{ C O}_2 = 38.83 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ C.}$
 und $0.156 \text{ H}_2 \text{ O} = 3.89 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ H.}$
 0.3752 Subst. gab
 $0.3231 \text{ J Ag} = 46.52 \text{ } \frac{\text{g}}{\text{g}} \text{ J.}$

Fig. 1.

Mit einigen gut gebildeten Krystallen der zweisäurigen Verbindung machte Hr. Dr. Costa, Professor der Mineralogie hier, Untersuchungen über deren Form. Dieselben sind um so wichtiger, da durch sie der Unterschied der sonst nicht sehr verschiedenen Basen auf die bestimmteste Weise festgestellt werden kann. Das jodwasserstoffsäure Naphtyldiamin β krystallisirt nach ihm im orthorhombischen System und zeigt die Combination $oP. \infty Pn. \infty P. \infty \bar{P} \infty$. (Fig. 1.) Es erscheint in kleinen Prismen mit rechtwinkliger Basis, an den längeren Seiten derselben durch kleine Seitchen abgestumpft Ji . Betrachtet man nun o als Seiten des Pinakoids oP , so sind die darauf rechtwinkligen ii und ii das Brachydoma ∞Pn . Die Krystalle sind durchsichtig, mit schwachem Fettglanz, von weisser, sich jedoch etwas ins Strohgelbe ziehender Farbe, spaltbar nach einer senkrechten Richtung, welche die Seiten eines schneidenden rhombischen Prisma's darstellen. (Protoprisma ∞P . —?)

Gut krystallisirt und neutral, lösen sich diese Krystalle ohne Schwierigkeit in Wasser, ohne dass jedoch diese Lösung eine reichliche zu nennen wäre. Kaum erwärmt röthet sich diese Lösung und zersetzt sich nach einiger Zeit. Die Löslichkeit vermindert sich auffallend in Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure, welche aber dann eine viel grössere Constanz dem in Wasser gelösten Körper giebt. — Die Salze des Naphtyltriamins zeigen eine ähnliche Eigenschaft, aber in viel höherem Maasse, so dass man das betreffende Jodür von freier Jodwasserstoffsäure fast nicht befreien kann, ohne dasselbe in der kürzesten Zeit zersetzt zu finden. — Von Alkohol wird unser Salz reichlich aufgenommen und kann man diese, sowie die wässrige Lösung auf dem Wasserbade eindampfen, um sehr schön

ausgebildete, doch etwas gefärbte Krystalle zu erhalten. Wenn trocken, geht die Farbe derselben mit der Zeit durch gelb und roth in schwarz über, doch selbst dann noch lässt sich der grösste Theil durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure regeneriren. Ebenso wirkt das Licht; es wurden die Korke der Röhrchen, welche dieses Salz enthielten, immer schneller gebräunt, je mehr das Licht Zutreten konnte. Trocken erhitzt giebt das Salz Jodwasserstoff und Jod ab, dann verflüchtigt sich ein Sublimat und destillirt ein braunes Oel über, während ein kohligter Rückstand bleibt. — Silber- und Platinsalze werden sogleich reducirt. Die Alkalien geben einen weisslichen Niederschlag, welcher an der Luft sich färbt und in der Wärme zu Kügelchen zusammenschmilzt. — Oxalsäure giebt in der Kälte und in verdünnten Lösungen keine Reaction: dampft man aber bis zu einer gewissen Concentration ein, so erhält man einen rothen Niederschlag, welcher beim Zutritt der Luft noch an Feuer gewinnt. Diese Reaction ist sehr charakteristisch für das Jodür der Base β . — Zur Darstellung des schwefelsauren Salzes braucht man nur eine concentrirtere Lösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Schwefelsäure zu versetzen; dasselbe scheidet sich sogleich in kleinen Krystallen ab und man vervollständigt die Reaction durch leichtes Erwärmen. Den Niederschlag, unlöslich in dieser Flüssigkeit, bringt man auf ein Asbestfilter, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus, dann mit Alkohol und Aether bis er neutral ist und trocknet zwischen Papier und bei 100°. Lässt man letztere Operation zu lange andauern, so färbt sich das Salz an der Oberfläche etwas röthlich. Folgende Zahlen charakterisiren es als das neutrale Salz:

0.1942 Salz gaben 0.3325 CO_2 und 0.086 H_2O ,
 0.0951 gab 0.0856 BaSO_4 .

	Berechnung:	Versuch:
C	— 46.87	— 46.69
H	— 4.68	— 4.97
S	— 12.50	— 12.33 oder
SO_3	— 31.25	— 30.83.

Es ist also die Verbindung $\text{C}_{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}''_6 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2, \text{SO}_4$ und scheint

kein Krystallwasser zu enthalten.

Dasselbe löst sich ohne Schwierigkeit in Wasser, besser in warmem; die Lösung färbt sich jedoch etwas. Die Alkalien geben dieselben Reactionen, wie früher erwähnt. Ammoniak löst den gebildeten Niederschlag wieder auf. Starke Salzsäure, Salpetersäure und selbst Schwefelsäure geben weisse Fällungen, welche nichts als das unveränderte schwefelsaure Salz sind.

Von grösster Wichtigkeit ist die Einwirkung der Oxydationsmittel. Rauchende Salpetersäure schwärzt die Flüssigkeit unter Bildung eines dunkeln Niederschlags. Unterchlorigsaures Kali fällt blau, welche Farbe bei Luftzutritt in roth übergeht. Salpetrigsaures Kali veranlasst sogleich einen zinnoberrothen Niederschlag, welcher in heissem Wasser selbst unlöslich ist. Die Lösung in Alkohol oder Aether aber hat eine gelbrothe Farbe, etwa die des doppelt chromsauren Kali's. (Azoverbindung?)

Durch doppelte Zersetzung des eben beschriebenen Salzes mit Chlorbaryum erhält man das chlorwasserstoffsäure Naphtyl-diamin β . Man verfährt jedoch praktischer in der Art, dass man das Jodür mit rauchender Salzsäure fällt, den krystallinischen Niederschlag entweder umkrystallisirt oder denselben auf dem Asbestfilter mit sehr verdünnter Salzsäure wäscht, auf porösem Porzellan und dann bei etwa 60–70° trocknet. So dargestellt zersetzt sich das Salz nicht, während das öftere Umkrystallisiren nur mit der grössten Vorsicht ausgeführt werden kann. Es gab folgende Zahlenbelege:

0.2232 Subst. gaben 0.4240 CO_2 und 0.1080 H_2O .

	Versuch:	Berechnung:
C —	51.80	— 51.94
H —	5.37	— 5.19
(Cl —	„	— 30.75)

entspricht also der Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}_{10} \text{H}_6'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2, \text{Cl}_2$. Möglicher Weise

kann man auch ein Salz mit einem Aequivalent Chlorwasserstoffsäure erhalten, doch viel stabiler als die Jodverbindung, zersetzt sich das chlorwasserstoffsäure Salz bis 80° C. nicht. Obwohl es in Wasser im neutralen Zustand recht gut löslich ist, vermindert sich diese Eigenschaft, je mehr Säure dasselbe enthält. Dieser Charakter ist allgemein für alle Salze dieser zwei Basen. Trocken erhitzt, giebt es Chlorwasserstoff ab, es erscheint ein Sublimat und bleibt eine schwer zu verbrennende Kohle. Seine reducirenden Eigenschaften auf Silber- und Platinsalze, die Fällung mit Alkalien, sowie die andern Reactionen sind gleich den vorhin angeführten, nur dass das unterchlorigsaure Kali sogleich eine schwarze Fällung und schwache Röthung der Flüssigkeit giebt, während dieses Phänomen beim schwefelsauren Salze erst nach dem Ansäuern mit Salzsäure eintritt.

Ich gehe jetzt über zur Beschreibung einiger Salze der Base, welche vom Dinitronaphtalin α derivirt und daraus durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure im status nascens in der vorbesprochenen Weise dargestellt wird. — Doch ist es hier vortheilhafter, das erhaltene Product aus Wasser umzukrystallisiren, da Alkohol nur langsam und

unvollkommene Krystalle liefert. Dieses Jodür gab auf Porzellan und über Chlorcalcium getrocknet folgende analytische Belege:

0.311 Subst. gaben

0.331 CO_2 und 0.089 H_2O

0.2963 Subst. gab 0.33595 Ag J.

Berechnung: Versuch:

C — 28.98 — 29.02

H — 2.88 — 3.18

J — 61.35 — 61.28

es entspricht also der schon angegebenen Formel

Seine Eigenschaften stimmen so vollständig mit dem Salz von Naphtyldiamin β überein, dass ich nur wenig mehr hinzuzufügen habe. Es verliert in der Wärme auch Jodwasserstoffsäure, aber bisher gelang es mir nicht, ein Salz mit 1 äq. Säure darzustellen. Die krystallographische Untersuchung, welche Hr. Dr. Costa ausführte, lasse ich folgen:

Krystallisirt im monoklinischen System. Die Axe geneigt in der Ebene der Brachydiagonale; diese Neigung ist jedoch nicht weniger als 80° . Zusammengesetzte Form: $\infty P. \infty P. \infty P \infty. \infty P \infty$. (Fig. 2.) cc' Clinodiagonale, bb' Orthodiagonale. Die Krystalle sind kleine, dünne Täfelchen, welche man unter dem Mikroskop als schiefe Prismen mit rhombischer oder rhomboidaler Basis erkennt, deren ebene Winkel wenig über und unter 90° liegen, was sie fast als ein Rechteck erscheinen lässt. Die stumpfen Ecken des geneigten Prisma's ∞P sind immer geschnitten durch die Seiten des Clinopinakoids $\infty P \infty$ und nicht selten dagegen die spitzen durch die Seiten des Orthopinakoids $\infty P \infty$. Die Seiten von ∞P haben einen schwachen Hellglanz, Streifung parallel der Orthodiagonale bb' , und eine weisse in's Strohgelbe ziehende Farbe. — Diese Täfelchen sind halbdurchsichtig und spröde. Ihr Pulver ist ganz weiss.

Trocken erhitzt giebt dieses Salz zuerst Jodwasserstoff, dann Jod ab, bis es sich vollständig zersetzt. — Eisenchlorid färbt es roth, dann violett, bis es ganz schwarz wird.

Das schwefelsaure Naphtyldiamin α wird nach derselben Methode dargestellt wie das der Base β , da es ebenso in den sauren Flüssigkeiten, wie auch in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. — Nachdem bei 100° getrocknet, wurde analysirt:

0.1175 Subst. gaben 0.2020 CO_2 und 0.052 H_2O

0.07985 „ gab 0.0722 Ba O S Q₃.

	Berechnung:	Versuch:
C	— 46.69	— 46.88
H	— 4.97	— 4.91
S	— 12.50	— 12.42
S O ₃	— 31.25	— 31.05.

Es ist dieses ein weisses in feinen Nadeln krystallisirendes Salz und hat dieselben äusseren Eigenschaften wie das des Naphtyldiamins β . In wässriger Lösung zeigt es folgende charakteristische Reactionen: Unterchlorigsaures Kali giebt der Flüssigkeit eine schöne violette Farbe, welche durch einen Ueberschuss in roth übergeführt wird, während sich rothe Flocken abscheiden. Beim Zusetzen eines Tropfens Salzsäure jedoch nimmt die Flüssigkeit ihre vorige Farbe wieder an; der erscheinende blaue Niederschlag wird beim Zutritt der Luft dunkler. — Rauchende Salpetersäure bringt eine schöne rothe Farbe hervor. — Salpetrigsaures Kali wirkt in verdünnten Lösungen ebenso wie das vorhergehende Reagens; Lösungen aber, welche noch Krystalle enthalten, werden dadurch violet gefärbt und setzen einen eben solchen Niederschlag ab. Die wirklich prachtvolle Farbe desselben wird aber leider bald dunkler und geht in schwarz über.

Von den Salzen dieser Basis stellte ich auch noch das chlorwasserstoffsäure Naphtyldiamin α dar, welches in weissen feinen Prismen krystallisirt. Die Reactionen der wässrigen Lösung dieses Salzes sind die nämlichen als die des vorhergehenden; unterchlorigsaures Kali giebt jedoch gleich den violetten Niederschlag. Es scheint, dass diese Reaction von der Wirkung freien Chlors herrührt, denn auch Chlorwasser wirkt in derselben Weise, nur energischer.

Ich bin jetzt mit der Darstellung der freien Basen, sowie noch einiger Verbindungen derselben beschäftigt und hoffe, darüber nächstens der Gesellschaft Mittheilungen machen zu können. Ebenso werde ich vielleicht da schon im Stande sein, ein neues Triamin zu beschreiben, welches ich aus dem vorhin angezeigten Trinitronaphtalin gewinnen kann, während ich mir die Interpretation aller dieser That- sachen zum Schluss vorbehalte. Schliesslich muss ich noch meinen besten Dank Hrn. Dr. Costa sagen, welcher durch seine Hülfe mir das Studium dieser zwei isomeren Verbindungen bedeutend erleichterte.

Lissabon, Chemisches Laboratorium der polytechnischen Schule.