

sondern nur, daß bei diesen Versuchen die vom Ozon freige-
 machte Jodmenge verschwindend klein war gegenüber
 der Jodmenge, welche der reine (gewöhnliche) Sauer-
 stoff ausgeschieden hatte. Nach Baumert erklären sich
 dann auch die weiteren Schlüsse, welche Andrews aus
 seinen Versuchen abgeleitet hat, und namentlich, weshalb
 letzterem der Nachweis nicht gelingen konnte, daß das
 electrolytisch dargestellte Ozon beim Erwärmen Wasser aus-
 scheidet.

Ueber einige Derivate des Naphtylamins; von *Hugo Schiff*.

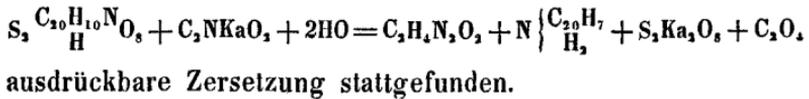
Im XCIX. Bande dieser Annalen S. 117 befindet sich
 bereits eine kurze Notiz über das *Bromäthylnaphtylammonium*,
 nebst der Bemerkung, daß hieraus durch Kali die Basis
 nicht abscheidbar ist. Eine ausführliche Beschreibung meiner
 weiteren Untersuchungen über das Naphtylamin werde ich
 zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung machen und
 veröffentliche vorläufig die folgenden Resultate :

Jodäthylnaphtylammonium $N \left\{ \begin{array}{l} C_{20}H_7 \\ C_4H_5 \\ H_2 \end{array} \right\} J$ wurde aus Naph-

tylamin und Jodäthyl dargestellt und in glänzenden viersei-
 tigen Prismen krystallisirt erhalten. Versuche, andere Aethyl-
 naphtylaminsalze aus dem Bromäthyl darzustellen, führten zu
 keinem Resultat.

Naphtylharnstoff $C_2 \begin{array}{l} C_{20}H_7 \\ H_3 \end{array} N_2O_2$ wurde durch Sättigen
 einer Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit
 Cyansäuregas und Umkrystallisiren aus heißem Alkohol in
 platten glänzenden biegsamen Nadeln erhalten, welche kaum
 in Wasser, leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol

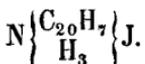
löslich sind und mit Oxalsäure einen krystallinischen Niederschlag geben. Aus schwefelsaurem Naphtylamin und cyansaurem Kali wurde kein Naphtylharnstoff, sondern Naphtylamin und gewöhnlicher Harnstoff erhalten. Es hat hier wahrscheinlich eine durch die Gleichung :



Durch Selbstzersetzung des Naphtylharnstoffes erhielt ich einmal einen harzigen, nicht krystallisirbaren Körper, dessen rothe weingeistige Lösung durch Säuren violett, durch Alkalien wieder roth gefärbt wurde. Papier mit dieser Lösung getränkt, gab gerade die *umgekehrte* Reaction wie das Lackmuspapier. Aehnliche Reactionen zeigte die bei Stickstoffbestimmung von Naphtylaminverbindungen vorliegende Schwefelsäure. Es verdient vielleicht hier bemerkt zu werden, das Sacc bereits früher ein Reagenspapier aus *Krapptinctur* dargestellt hat, welches dieselben Reactionen zeigt. Ein *krystallisirter* Körper von gleicher Farbenreaction wurde neuerdings von Church und Perkins dargestellt.

Bromnaphtylammonium $N \left\{ \begin{array}{l} C_{20}H_7 \\ H_3 \end{array} \right\} Br$ bildet sich beim Zusammenbringen von weingeistigen Lösungen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Naphtylamin und Bromkalium oder besser Brombaryum. Die weingeistige Lösung hinterlässt das Salz als krystallinischen, wenig in Wasser löslichen Rückstand.

Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Jodkalium hinterblieb eine harzige Masse. Sie war nicht zum Krystallisiren zu bringen, gab die Reaction auf Jod und verbrannte ohne Rückstand. Wahrscheinlich ist diefs *Jodnaphtylammonium*



Durch Behandeln von Naphtylamin mit Salpeterschwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit dunkelgrün färbt, und Ver-

dünnen mit Wasser wurden rothbraune Flocken erhalten, welche wahrscheinlich mit dem von Laurent aus Binitronaphtalin durch Schwefelwasserstoff erhaltenen *Nitronaphtylamin* identisch sind. Durch Reduction dieser Verbindung mittelst Eisen und Essigsäure erhielt ich braune Flocken, welche die Reactionen des Azonaphtylamins $C_{20}H_{10}N_2$ gaben.

Naphtamein, welches Piria aus Naphtylaminsalzen mittelst Eisenchlorid, Goldchlorid und salpetersaurem Silberoxyd erhielt, konnte ich ferner mittelst Platinchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Quecksilberchlorid und Chromsäure erhalten, wobei weder Metall noch Chlor in die indigblaue Verbindung eingehen. Die Löslichkeitsverhältnisse und anderen Eigenschaften fand ich mit Piria übereinstimmend. Verschiedene Analysen dieses Körpers (derselbe ist früher noch nicht analysirt worden) gaben mir Zahlen, welche zu der Formel $C_{20}H_9NO_2$ führen. Piria's Muthmaßung, dafs das Naphtylamin unter Wasserstoff- und Ammoniakverlust in diesen Körper übergehe, bestätigt sich demnach nicht; vielmehr ergibt er sich als ein einfaches Oxydationsproduct des Naphtylamins, wofür ich, da hier eine Beziehung, wie etwa zwischen Orcin und Orcein nicht besteht, den Namen „*Oxynaphtylamin*“ vorschlage. Durch schweflige Säure wird es nicht verändert. Verbindungen mit Basen oder Säuren lassen sich nicht darstellen, eben so wenig läfst es sich krystallisirt erhalten.

Schwefelkohlenstoff und Naphtylamin in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhitzt, geben zuerst eine rothe Lösung, welche jedoch nach einigen Stunden zu einer festen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoffgas; das gereinigte Product ergab sich als *Dinaphtylsulfocarbamid*,

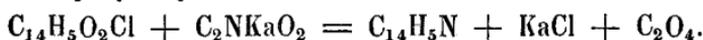
$$N_2 \left\{ \begin{array}{l} C_2S_2 \\ (C_{20}H_7)_2 \\ H_2 \end{array} \right.$$
, welches man auf diese Weise viel bequemer

und schneller erhält, als nach der von Deibos angegebenen Methode. — Anilin und Naphtylamin, selbst längere Zeit zusammen erhitzt, wirken nicht auf einander ein.

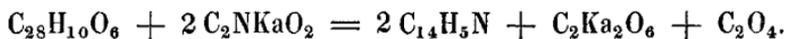
Ueber einige Phenylverbindungen; von Denselben.

Cyanphenyl. — Am oben (S. 90) angegebenen Orte findet sich die Angabe, daß bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelcyankalium *Cyanphenyl* (Benzonitril) erhalten werde. Versuche, die ich mit anderen leicht zersetzbaren Benzoyl- und Cyanverbindungen anstellte, gaben mir folgende Resultate :

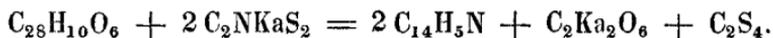
Cyansaures Kali mit Benzoylchlorid einige Stunden erwärmt, giebt eine breiige, beim Erkalten erstarrende, braune Masse, welche bei der Destillation oder beim Ausziehen mit Aether Cyanphenyl liefert :



Ein inniges Gemenge von cyansaurem Kali und Benzoësäureanhydrid giebt bei der trockenen Destillation eine kleine Ausbeute von Cyanphenyl, nach der Gleichung :



Schwefelcyankalium mit Benzoësäureanhydrid gemengt und trocken destillirt, giebt Schwefelkohlenstoff und Cyanphenyl :



Cyankalium mit phenylschwefelsaurem Salz destillirt giebt, wie bereits Hofmann angab, kein Cyanphenyl. Eben so wenig konnte ich durch Destillation mit Schwefelkalium Schwefelphenyl erhalten.