

liefert die Figuier'schen Reactionen nicht, woraus allein schon zur Genüge hervorgeht, wie wenig wir berechtigt sind, die Existenz einer Goldsäure anzunehmen.

Vorliegende Untersuchung bestreitet also die Existenz eines purpurnen Goldoxydes, die des Goldhyperoxydes sowie der Goldsäure. Alle Versuche höhere Oxyde als das Aurioxyd darzustellen scheiterten, ebenso gelang es nicht ein  $\text{Au}_4\text{O}$  zu erhalten. Hiernach haben wir dem Golde einstweilen nur drei Oxydationsstufen zuzuschreiben, denn es bildet das Aurooxyd  $\text{—Au}_2\text{O—}$ , das Auroaurioxyd  $\text{—Au}_2\text{O}_2\text{—}$  und das Aurioxyd  $\text{—Au}_2\text{O}_3\text{—}$ . Es verhält sich hiernach das Gold in Bezug auf seine Oxydationsstufen auch so, wie es seine Stellung im periodischen System zwischen den Elementen Platin und Quecksilber verlangt.

#### 540. Paul Julius: Ueber ein neues Diamidodinaphtyl.

(Eingegangen am 2. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Jahresfrist haben R. Nietzki und O. Goll<sup>1)</sup> durch Reduction von  $\alpha$ -Azonaphtalin zwei Diamido-Dinaphtyle erhalten, die beide Derivate des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyls sind.

Ich habe nun versucht, auf andere Weise zu einem von diesen beiden Körpern oder einem Isomeren derselben zu gelangen, und bin dabei vom  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl selbst ausgegangen.

Lossen<sup>2)</sup> hat dasselbe durch Oxydation von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure neben Phtalsäure erhalten. Eine bequemere Darstellungsweise besteht darin, das  $\beta$ -Dinaphtol Dianin's<sup>3)</sup>, erhalten durch Oxydation von  $\beta$ -Naphtol mittelst Eisenchlorid, mit Zinkstaub zu destilliren. Es genügt, 1 Theil  $\beta$ -Dinaphtol mit 10—15 Theilen Zinkstaub zu mischen und dies Gemisch der Destillation zu unterwerfen, um auf diese Weise 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute an  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl zu bekommen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, p. 297 u. 3252.

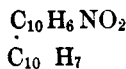
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 144, 77.

<sup>3)</sup> Journ. d. russ. chem. phys. Ges. Bd. 6, p. 187 und Beilstein, Handb. d. org. Chemie I. Aufl. p. 1359.

Das gelb gefärbte Destillat erstarrt sofort zu einer festen krystallinischen Masse, die man vortheilhaft durch Destillation im Vacuum und Lösen in kochendem Eisessig reinigt. Die grünfluorescirende Lösung scheidet beim Erkalten glänzende, blassgelbe Blättchen ab, deren Schmelzpunkt, übereinstimmend mit der Angabe von Lossen (l. c.), bei  $154^{\circ}$  liegt.<sup>1)</sup>

Versetzt man eine Lösung von 10 g Dinaphtyl in 150 ccm Eisessig mit 20 g conc. Salpetersäure (sp. Gew. 1.30), so färbt sich die Lösung dunkelbraun und scheidet nach einigem Stehen gelbe Blättchen ab, welche aus Benzol umkrystallisirt wurden.

Wie die Analyse ergab, war ein Mononitrodinaphtyl

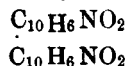


entstanden:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
N	4.89	4.68 pCt.

Das Mononitrodinaphtyl stellt orangegelbe, glänzende Blättchen dar, die bei  $188^{\circ}$  schmelzen und sich leicht in heissem Benzol und Eisessig, schwieriger in Alkohol und Aether lösen. Das Mononitrodinaphtyl, mit conc. Schwefelsäure erhitzt, giebt eine dunkelblaue Lösung. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich rothbraune, in Alkohol leicht lösliche Flocken ab, die noch nicht näher untersucht wurden.

Ein Dinitrodinaphtyl wird erhalten, wenn man das Mononitroproduct in eine auf  $50-60^{\circ}$  erwärmte Mischung aus 1 Theil conc. Salpetersäure und 2 Theilen Eisessig einträgt. Einfacher wird so verfahren, dass man eine Lösung von 10 g  $\alpha\text{-}\alpha$ -Dinaphtyl in 150 ccm. Eisessig mit 80 gr conc. Salpetersäure versetzt und nach einiger Zeit auf  $60^{\circ}$  erwärmt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei von feinen, hellgelb gefärbten Nadelchen, die abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die Analyse ergibt für dieselben die Formel:



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}(\text{NO})_2$
C	69.74	69.77 pCt.
H	4.46	3.49 „
N	8.41	8.14 „

Das Dinitrodinaphtyl bildet hellgelbe, voluminöse Nadelchen, die bei  $280^{\circ}$  schmelzen; mit Ausnahme von Benzol, Xylol und Eisessig,

<sup>1)</sup> Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Eisessig und aus Benzol und durch Kochen dieser Lösungen mit Thierkohle ist es mir doch nicht gelungen, das  $\alpha\text{-}\alpha$ -Dinaphtyl rein weiss, ohne gelblichen Stich zu erhalten; eine Schwierigkeit, die häufig auch andere Kohlenwasserstoffe (z. B. Phenanthren) zeigen.

worin sie sich auch bei Kochhitze nur sehr schwer lösen (1 g in ca. 3 L), werden sie von allen anderen Lösungsmitteln so gut wie garnicht aufgenommen.

Zur Reduction des Dinitrodinaphtyls wurden 10 g desselben in 200 ccm Eisessig möglichst fein aufgeschlämmt, und in die kochende, mit etwas concentrirter Salzsäure versetzte Flüssigkeit nach und nach 50 g Zinkstaub eingetragen. Nachdem aller Zinkstaub gelöst worden war, wurde filtrirt und das Filtrat mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheiden sich Flocken ab; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure wurden daraus farblose Nadelchen erhalten, für die die Analyse die Zusammensetzung



ergab, die also das Chlorhydrat des Diamidodinaphtyls sind.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}_2$
Cl	19.60	19.89 pCt.
N	7.80	7.84 »

Das salzsaure Diamidodinaphtyl ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in concentrirter Salzsäure; beim Liegen an der Luft färbt es sich rasch grün. Die freie Base daraus zu isoliren, gelang bisher nicht. Mit Ammoniak abgeschieden und in Aether aufgenommen, hinterbleibt nach Abdestilliren desselben ein grün gefärbter, amorpher Rückstand.

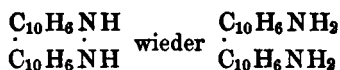
Versetzt man das Chlorhydrat des Diamidodinaphtyls mit Essigsäureanhydrid und kocht einige Zeit unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser das Diacetylderivat in Form von fast farblosen Nadelchen ab, die in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich sind, erst über  $300^\circ$  schmelzen, und die daher zur Analyse nur durch auf einander folgendes Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt werden konnten.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$
N	7.73	7.61 pCt.

Fügt man zu einer Lösung des Chlorhydrates eine Eisenchloridlösung hinzu, so fallen dunkelbraune, bronzegänzende Nadelchen aus, die schwer in kaltem und nur unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löslich sind. Die Analyse ergibt Zahlen, die auf das Chlorhydrat eines Diimidodinaphtyls hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_2$
Cl	19.70	20.00 pCt.
N	8.01	7.89 »

Durch Behandlung mit Reduktionsmitteln (Zinnchlorür, schwefliger Säure) entsteht aus dem Diimidkörper



Diamidodinaphtyl.

Versetzt man eine Lösung von Diamidodinaphtylchlorhydrat mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so entsteht zuerst der aus braunen Krystallen bestehende Niederschlag des Chromates der Base, das sich jedoch schon durch kochendes Wasser weiter zersetzt und Phtalsäure bildet.

Ein Diazoderivat konnte bisher nicht erhalten werden. Versetzt man eine angesäuerte Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit, so tritt keine Diazotirung ein, sondern es bildet sich nur der beschriebene Diimidkörper.

Das durch Reduction von Dinitrodinaphtyl erhaltene Diamin ist nach diesen Untersuchungen weder mit dem Naphtidin von Nietzki und Goll, noch mit deren Dinaphtylin identisch.

Da vom  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl im Ganzen 28 isomere Diamine deriviren können, ist es kaum möglich, sich auch nur Vermuthungen über die Stellung der Amidogruppen hinzugeben.

Basel, Universitätslaboratorium.

#### 541. A. Bannow: Ueber reine Buttersäure.

(Eingegangen am 14. October.)

Die Arbeit von W. Ramsay und S. Young in dem letzten Heft dieser Berichte hat mich veranlasst, die Buttersäure, wie sie in der unter meiner Leitung stehenden Fabrik von C. A. F. Kahlbaum geliefert wird, einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Den Siedepunkt fand ich fast übereinstimmend mit oben genannten Forschern zwischen 160° und 173°; es siedeten nämlich bei 760.50 mm Druck von 100 ccm

— 160°	2 ccm	— 166°	81 ccm
— 161°	11 »	— 167°	85 »
— 162°	29 »	— 169°	90 »
— 163°	48 »	— 171°	92 »
— 164°	64 »	— 173°	95 »
— 165°	75 »		