

sche Ansicht über die Constitution des Benzols der Beweisführung zu Grunde legt. Um zu erforschen, ob im Naphtalin zwei Benzolkerne in der Art wie in obiger Formel anzunehmen sind, muß man experimentell prüfen, ob sich aus dem Naphtalin auf zweierlei Weise Phtalsäure erhalten läßt, ob es gleichgültig ist, welcher Benzolkern hierbei zerstört wird. Folgende Versuche zeigen, daß dies in der That möglich ist. Bichlornaphtochinon $C_{10}H_4 \left\{ \begin{matrix} (O_2)'' \\ Cl_2 \end{matrix} \right.$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure. Es werden also die vier Kohlenstoffatome, welche mit Chlor und mit Sauerstoff verbunden sind, angegriffen; zwei treten aus dem Molecül aus, und die beiden andern bilden die beiden Carboxyle der Phtalsäure $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} \right.$. Im Pentachlornaphtalin, welches aus Bichlornaphtochinon entsteht, sind dieselben vier Kohlenstoffatome unzweifelhaft mit vier Chloratomen verbunden.

Aus diesem Pentachlornaphtalin habe ich nun durch Einwirkung von Salpetersäure Tetrachlorphtalsäure erhalten, in der also jene obigen vier Atome Kohlenstoff Theil am Benzolringe nehmen. Mithin ist die Existenz zweier Benzolkerne im Naphtalin bewiesen und obige aufgelöste Formel ist, wie man sich leicht überzeugen kann, die einzige, welche dieser Anforderung entspricht und der zur Folge es möglich ist, daß durch Zerstörung irgend eines der beiden Ringe Phtalsäure entsteht.

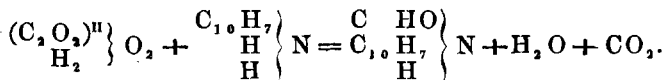
8. A. W. Hofmann: Ueber die Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge.

In einer etwa vor einem Jahre der Berliner Akademie der Wissenschaften vorgelegten Arbeit über die Verwandlung der aromatischen Monamine in kohlenstoffreichere Säuren *), habe ich bereits flüchtig die Existenz einer Säure angedeutet, welche zu dem Naphtalin in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zu dem Benzol. Ich habe diesen Körper seitdem in größerem Mafsstabe dargestellt und bin in letzter Zeit mit einer etwas eingehenderen Untersuchung desselben beschäftigt gewesen, aus der ich die folgenden Data hervorheben will.

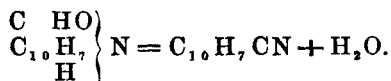
Für die Darstellung der Säure wurde dasselbe Verfahren eingehalten, welches ich bei der Verwandlung des Anilins in Benzoësäure und des Toluidins in Toluylsäure eingehalten hatte. Durch Destilla-

*) Monatsberichte für 1866 S. 648.

tion des primären Naphtylaminooxalates wurde zunächst ein Product erhalten, welches reich an Naphtylformamid war:



Bei der Behandlung dieses Destillates mit concentrirter Salzsäure verdichtete sich mit den übergehenden Wasserdämpfen eine gelbgefärbte Flüssigkeit, welche durch Destillation gereinigt wurde. Zwischen 290° und 300° zeigte sich ein constanter Siedepunkt. Das bei dieser Temperatur siedende Product besteht fast ausschließlich aus dem Nitril einer Säure, für welche ich im Anschluß an frühere Namenbildungen die Bezeichnung Menaphtoxylsäure oder Naphtalincarboxylsäure vorschlage

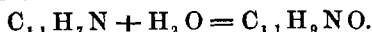


Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrt das als Oel erhaltene Nitril fast augenblicklich und behauptet alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur den starren Zustand. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Krystalle mit Leichtigkeit löslich sind, läßt sich die neue Verbindung im Zustande vollendeter Reinheit gewinnen. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich der Körper wieder als Oel aus, welches aber nunmehr schon nach einigen Augenblicken zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 33°,5; im geschmolzenen Zustande haben sie ein höheres specifisches Gewicht als das Wasser; der Siedepunkt ist 296°,5 (corr.)

Löst man das Nitril in alkoholischer Natronlösung, so entbinden sich nur geringe Mengen Ammoniak; allein Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung läßt alsbald die Umwandlung des Nitrils in einen neuen Körper erkennen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in Alkohol sehr schwer löslich und schmelzen erst bei hoher Temperatur. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol können sie leicht gereinigt werden und stellen alsdann feine weiße Krystallnadeln dar, welche bei 244° (corr.) schmelzen und bei sehr hoher Temperatur sublimiren. Die Analyse hat gezeigt, daß die weißen Nadeln nach der Formel:



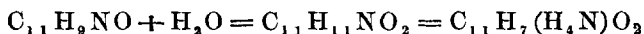
zusammengesetzt, mithin durch Aufnahme eines Wassermolecüls aus dem Nitril entstanden sind



Die schwerlöslichen Krystalle sind also das dem Nitril entsprechende Amid.

Es wurde bereits erwähnt, daß sich bei der Entstehung der

schwerlöslichen Krystalle aus dem Amid gleichzeitig Ammoniak entbunden habe. Diese Ammoniakentwicklung konnte nur von der weiteren Umbildung der Krystalle herrühren. Durch Aufnahme eines zweiten Wassermolecüls hatte sich das Amid offenbar theilweise in das Ammoniumsalz einer neuen Säure verwandelt,



welches schliesslich durch die Einwirkung des Natriumhydrats unter Ammoniakentwicklung in das entsprechende Natriumsalz übergegangen sein mußte. In der That bedurfte es denn auch nur des Zusatzes von Salzsäure zu der alkalischen Lösung, um reichliche Mengen einer schönen krystallinischen Säure niederzuschlagen, deren Eigenschaften lebhaft an die der Benzoësäure erinnerten. Es braucht nach diesen Erörterungen kaum erwähnt zu werden, daß sich der schwerlösliche krystallinische Körper durch sehr anhaltendes Kochen mit Natriumhydrat unter Ammoniakentwicklung zuletzt vollständig in die neue Säure überführen läßt.

Um größere Mengen von Menaphtoxylsäure darzustellen, wurde das rohe Nitril in einem großen eisernen Cylinder mit alkoholischer Natronlauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, die Alkoholdämpfe zu verdichten und in das Reactionsgefäß zurückzuführen. Als die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt. Es blieb auf dem Filter noch etwas Naphtalin zurück. Die braune Lösung gab mit Chlorwasserstoffsäure versetzt reichliche Mengen eines käsigen Niederschlags, welcher die neue Säure darstellte. Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil aus siedendem Wasser, in dem sie außerordentlich schwer löslich ist, zum Theil aus heißem Alkohol, der sie reichlich löst, zur endlichen Reinigung umkrystallisirt. Die reine Säure stellte weißse Krystallnadeln dar, welche bei 160° C. schmolzen.

Ich will hier noch kurz einige Beobachtungen mittheilen, welche ich über die Menaphtoxylsäure und ihre Abkömmlinge bereits gesammelt habe.

Es wurde angeführt, daß das Nitril mit großer Leichtigkeit Wasser fixirt. In ähnlicher Weise nimmt das Nitril durch Behandlung mit Schwefelammonium 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf, indem es in einen schön krystallisirten, in Alkohol leicht löslichen Körper übergeht, welcher bei 126° schmilzt und die Zusammensetzung



besitzt.

Von den Salzen der Menaphtoxylsäure habe ich das Silbersalz, das Barium- und das Calciumsalz untersucht.

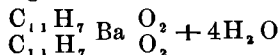
Das Silbersalz ist ein in Wasser unlöslicher, kaum krystallini-

scher Niederschlag, welcher durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist



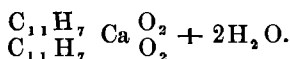
Das Barium- und Calciumsalz sind schön krystallisirte, in Wasser schwer lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung gewonnen und durch Krystallisation gereinigt werden.

Das Bariumsalz bildet weiße Nadeln, welche unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet



enthalten. Das Wasser entweicht bei 110°.

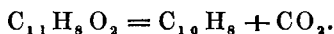
Das Calciumsalz wird ebenfalls in schwerlöslichen weißen Krystallnadeln erhalten. Die Analyse des vacuumtrocknen Salzes ergab die Zusammensetzung



Bei 110° wird das Salz ebenfalls vollkommen trocken.

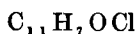
Das Kupfersalz und das Bleisalz sind beziehungsweise grüne und weiße Fällungen.

Sehr charakteristisch für die Säure ist ihr Verhalten bei der Destillation mit Aetzbaryt. Den Ueberlieferungen der Benzoësäure getreu spaltet sich die Menaphtoxylsäure in diesem Proceß in Kohlensäure und Naphtalin



Noch mögen hier einige Versuche über das der Säure entsprechende Chlorid und einige von diesem Chlorid abgeleitete Körper kurz Erwähnung finden.

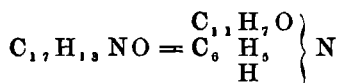
Mischt man etwa 4 Theile geschmolzene und nach dem Erkalten gepulverte Menaphtoxylsäure mit 5 Theilen Phosphorpentachlorid, so wirken die beiden Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander. Die Mischung verflüssigt sich und entwickelt bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Der Siedepunkt steigt alsdann plötzlich bis auf nahezu 300°. Was zwischen 296° und 298° überdestillirt, ist das reine Chlorid der Menaphtoxylsäure, dessen Siedepunkt ziemlich genau bei 297°,5 liegt. Das Menaphtoxylchlorid ist bei Mitteltemperatur eine schwere Flüssigkeit, bei niederer Temperatur aber starr; es hat die Zusammensetzung



und verhält sich wie die Chloride der aromatischen Säuren im Allgemeinen. An der Luft absorbirt es Feuchtigkeit und verwandelt sich unter Entwicklung von Salzsäure nach und nach in Menaphtoxylsäure. Zusatz von Wasser bewirkt die Umwandlung augenblicklich. Mit Ammoniak in Berührung liefert das Chlorid das Menaphtoxylamid

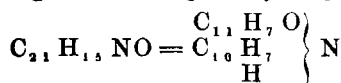
mit allen Eigenschaften, welche dem durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Nitril entstandenen angehören.

Wird das Menaphtoxychlorid mit einer alkoholischen Lösung von Anilin versetzt, so scheidet sich in kurzer Frist eine weißse seidenglänzende Krystallmasse aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Diese Substanz ist das Menaphtoxyphenylamid



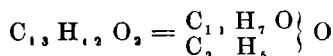
Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; er schmilzt bei 160°.

Läfst man statt der Anilinlösung eine Lösung von Naphtylamin auf das Menaphtoxychlorid einwirken, so entsteht die entsprechende naphtylirte Verbindung, das Menaphtoxynaphtylamid



Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Benzol, schwerlöslich in Alkohol; Schmelzpunkt 244° (corr.).

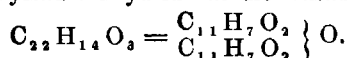
Durch Behandlung des Chlorids mit absolutem Alkohol entsteht der Aethyläther der Menaphtoxyssäure,



Aromatische in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei 309° (corr.) siedend.

Einige Versuche über das Anhydrid der Menaphtoxyssäure mögen hier noch kurz Erwähnung finden. Es wurde nach dem bekannten Gerhardt'schen Verfahren dargestellt. Ich habe mich mit Vortheil des bei 110° getrockneten Calciumsalzes bedient, welches mit einer äquivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten wurde. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt. Der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, welches beim Erkalten das Anhydrid in kleinen prismatischen Krystallen absetzte. Das Anhydrid der Menaphtoxyssäure schmilzt bei 145°; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol.

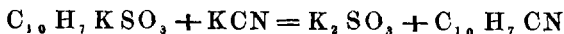
Das Menaphtoxyssäureanhydrid hat die Zusammensetzung



Noch muß ich schließlicly zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne daß ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluf zu bringen. Sie betreffen die Darstellung

des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem ameisensauren Salze, und endlich die Ueberführung des Cyannaphtyls in das wasserstoffreichere primäre Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dafs ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.

Die Säure, von der ich in der vorstehenden Note ein Bild zu geben versucht habe, ist, seit ich die Entdeckung derselben der Akademie mitgetheilt habe, auf einem anderen und offenbar vortheilhafteren Wege als dem von mir eingeschlagenen erhalten worden. Durch Destillation von naphthalinsulfosaurem Kalium mit Cyankalium hat V. Merz *) ein Oel erhalten, welches dieselbe Zusammensetzung und auch die Eigenschaften des von mir durch Behandlung des Naphtylamins mit Oxalsäure gewonnenen Nitrils besitzt.



Nach der von Merz veröffentlichten Angabe halte ich beide Körper für identisch. Mit Kaliumhydrat behandelt liefert dieses Nitril eine Säure, welche V. Merz Naphtalincarboxylsäure nennt. Der von V. Merz ausgesprochenen Vermuthung, dafs diese Säure mit der von mir beobachteten identisch sei, pflichte ich ebenfalls bei, obwohl noch einige kleine Abweichungen in unseren Beobachtungen aufzuklären sind. V. Merz giebt den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Säure zu 140° an; die von mir untersuchte schmilzt bei 160°. Der Sicherheit wegen habe ich, nachdem ich die Angabe von Merz gelesen hatte; die Bestimmung des Schmelzpunkts der Säure noch mehrmals wiederholt, aber stets mit demselben Resultate. Vielleicht würde eine neue Schmelzpunkt-Bestimmung der aus naphthalinsulfosaurem Kalium dargestellten Säure nach mehrfachem Umkrystallisiren ein übereinstimmendes Ergebnifs liefern.

*) Zeitschrift für Chemie 1868, p. 33.

Für die nächste Sitzung (am 24. Februar) sind nachstehende Vorträge angekündigt:

- 1) Al. Mitscherlich: Ueber eine Methode zur directen Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs durch eine Analyse.
 - 2) W. Grüne: Ueber die Umwandlung photographisch erzeugter Silberbilder in andere Metalle und Verbindungen.
 - 3) O. Liebreich: Ueber die Reactionen der thierischen Gewebe.
 - 4) C. A. Martius: Ueber die Erzeugung von Leuchtgas aus Petroleum.
 - 5) C. Scheibler: Ueber die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.
-