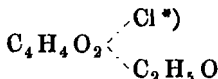
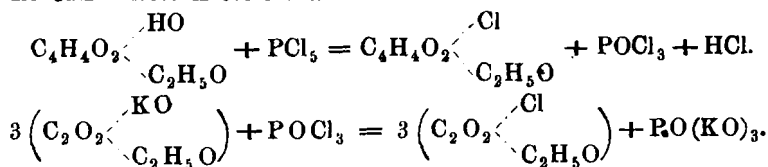


die Chlorseite (Cl) im Molecül dieser Körper wirkt auf die Säureseite (HO) ein, entwickelt Salzsäure und giebt die Anhydridsäure; so giebt die Bernsteinsäure, der Einwirkung von einem Molecül Phosphorpentachlorid PCl_5 unterworfen, die wasserfreie Säure $(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2)\text{O}$.

Ich hoffe, diese Lücke durch die Aetherderivate der Monochlorhydrinsäuren, wie



auszufüllen; die Chlorüre der Säureradicalen wirken nicht auf die Aether ein, ihre Derivate sind möglich und hoffe ich, dieselben durch die Reaction des Phosphorpentachlorids auf die einfachen Alkoholäther dieser Säuren oder durch die Reaction des Phosphoroxychlorids auf die Salze dieser Aethersäuren darzustellen:



In einer späteren Mittheilung werde ich auf die Untersuchungen, die ich dieserhalb auszuführen gedenke, zurückkommen.

Löwen, Juli 1870.

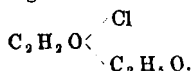
202. V. Merz und H. Mühlhäuser: Ueber die Darstellung der Naphtoesäure im Grossen.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist das Naphtalin derjenige, welcher bei der trocknen Destillation organischer Körper am allgemeinsten entsteht, aber nur wenig ausgenutzt werden kann. Jede neue Verwerthung muss daher erwünscht sein. In der Beziehung, wie auch sonst, verdient die Carbonsäure des Naphtalins, die Naphtoesäure (collectiv für $\alpha + \beta$ Säure), ein specielles Interesse. Ihre grosse Aehnlichkeit mit Benzoesäure macht von vornherein wahrscheinlich, dass sie, wo Benzoesäure industriell verwendet wird, gleichfalls — bei ausgiebiger Darstellung wohl vortheilhafter — zu brauchen ist. Zunächst handelte es sich natürlich um die ausgiebige Darstellung im Grossen.

Kleinere Versuche des Einen von uns hatten früher schon ergeben

*) Siehe meine Mittheilung über das Chlorür des Aethylglycolsäure



(Zeitschr. für Chem. N. F. IV. 34), dass Naphtoesäure sehr reichlich entsteht, wenn man Sulfonylnaphtalate mit Cyankalium destillirt und das Destillat verseift. Wir haben nun einige grössere Versuche ausgeführt.

Die Darstellung des zunächst erhalteneren Alkali-Sulfonylnaphtalats hat keine Schwierigkeiten. Es wurde Naphtalin mit gleich viel concentrirter Schwefelsäure im Dampfbade auf 100° erhitzt, häufig umgerührt, und nach einigen Stunden noch intactes Naphtalin durch heisses Wasser (8—10 fache Menge) abgeschieden; aus der Lösung entfernte man durch Kalkmilch die freie Schwefelsäure, worauf durch Abstumpfen mit Soda, Eindampfen u. s. w. das gewünschte Natrium-Sulfonylnaphtalat*) erhalten wurde.

Das Abstumpfen mit Soda macht sich begreiflicher Weise zeitraubend, weshalb vielleicht zweckmässiger ist, zunächst alle Sulfosäure an Calcium zu binden, um erst dann Soda anzuwenden. — Bei Darstellung der Sulfosäure war an sechs Stunden erhitzt worden; spätere Versuche zeigten indessen, dass 2—3 Stunden genügen, fernerhin wohl nur etwas mehr β Sulfosäure entsteht. Da übrigens fortwährend Naphtalin entweicht, so ist für Condensation zu sorgen. In Allem wurden an 30 Procent Naphtalin zurückerhalten. Man kann daher Schwefelsäure und Naphtalin wie 4 : 3 nehmen, auch so wird nicht alles Naphtalin gelöst. — Die Ausbeute an Sulfonylnaphtalat lässt im Uebrigen Nichts zu wünschen übrig.

Um den Ertrag an Cyanür aus Sulfonylnaphtalat genügend zu bestimmen, wurden fein gepulvertes Cyankalium und Sulfonylnaphtalat, wie 1 : 2 und 2 : 3, innig vermischt und in verschiedenen Quanten aus eisernen oder thönernen Retorten destillirt.

Mischung 1 : 2 gab auf 1000, 2000 und 3000 Gramm Sulfonylnaphtalat 410, 770, 1000 Gramm rohes Cyanür; Mischung 2 : 3 lieferte für gleiche Quanta Naphtalat an rohem Cyanür 440, 830, 1070 Gramm. Die Steigerung des Cyankaliumsalzes bis zum Verhältniss 1 : 1 brachte keine wesentlich bessere Resultate**).

*) Eine Scheidung der isomeren Sulfonylnaphtalate hatte hier keinen Zweck. Doch wollen wir erwähnen, dass die Monosulfosäuren auch als Calciumsalze leicht zu trennen sind. Dies zeigen die Löslichkeitsverhältnisse. α Calciumsalz löst sich bei 10° in 16,5 Theilen Wasser und 19,5 Theilen Weingeist, β Salz in 76 und 437 Theilen (Zeitschr. für Chem. N. F. IV., 398). Dem entsprechend secerniren nicht zu concentrirte Lösungen zunächst fast reine β Verbindung, wird die Mutterlauge verdampft, ihr Rückstand gepulvert und mit Weingeist ausgekocht, so löst sich das α Calciumsalz, β Salz bleibt zurück. Umkrystallisirt werden die Salze beide schön blätterig und rein erhalten. — Dies Verfahren ist natürlich wohlfeiler wie das Bleisalzverfahren (Zeitschr. N. F. IV., 394), gestattet aber nicht wie dieses die isomeren Salze sogleich vom Ansehen zu unterscheiden. β Calciumsalz enthält übrigens kein Wasser, α Salz fast 7½ Proc., und so können Mischungen in jedem Falle durch die Wage erkannt werden.

**) Hier mag auch zweier Versuche über die Ausbeute an Cyanbenzol aus Natrium-Sulfonylbenzolat gedacht werden. 500 Gramm Natriumverbindung und 330 Cyankalium gaben im einen Fall 130, im andern Fall 140 Gramm öliges Destillat.

Rohes Cyanür nennen wir das abgewaschene und durch einen Scheidetrichter sorgfältig gesonderte, ölige Destillat. Ausser diesem liefert die Destillation sehr merklich Ammoniumcarbonat, Wasser, etwas Cyanammonium und namentlich am Schluss auch Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff. Von den Gasen wird selbst bei guter Kühlung Cyanür mitgerissen, beim Waschen mit Wasser aber wieder abgesetzt. Die Menge steigt bei rapider Destillation — ist sonst wenig beträchtlich.

Wir haben beiläufig auch Calcium- und Kalium-Sulfonaphtalat auf Cyannaphtalin verarbeitet. Ersteres Salz scheint wenig empfehlenswerth, das Cyanür war stark naphtalinhaltig; letzteres Salz gab dagegen noch bessere Ausbeute wie die Natriumverbindung — auch ist der Rückstand hier jedenfalls werthvoller, da er unvermischte Kaliumverbindungen enthält. Ausgedehnte Versuche mit Kalium-Sulfonaphtalat mussten bei mangelnder Zeit unterbleiben.

Die Resultate mit Natrium-Sulfonaphtalat zeigen, dass das Verhältniss des ausgebrachten Cyanürs für starke Destillationssätze sinkt. Ursache ist hauptsächlich das geringe Leitungsvermögen der Ingredientien resp. ihre unregelmässige Erhitzung. In der That können die Wandungen eines Destillationsgefässes lange und stark geglüht haben, innere Theile der Mischung aber trotzdem unverändert sein. Wird eine solche Masse fractionenweise neuerdings destillirt, so erhält man auch neue Mengen von Cyanür. Ein derartiger Versuch gab 1000, dann noch 300 Grm. Cyanür. — Grosse Destillationssätze haben den fernern Nachtheil, dass das zuletzt bei starker Feuerung entbundene Cyannaphtalin an den glühenden Wandungen nicht sämmtlich unverändert passirt; es wird naphtalinhaltig. Im Einklang hiermit ist rasches Anheizen zu verwerfen, eine mässig beschleunigte Destillation liefert c. p. das beste Resultat.

Die Uebelstände bei grössern Versuchen lassen sich wohl durch eine passende Rührvorrichtung heben — in Gefässen, wo die Dämpfe wenig hoch zu steigen haben, überhaupt abziehen, ohne an viel glühender Fläche vorüberzustreichen. Cylindrische Retorten dürften bei tiefgelegtem und durchgehendem Abzug die passende Form haben. Man wird derart alles Cyannaphtalin schon durch mässiges Feuer und daher relativ rein ausbringen können. — Wir müssen noch erwähnen, dass das zu unsern Versuchen benutzte Cyankalium wenig über $\frac{1}{10}$ reine Verbindung enthielt; der Rest, hauptsächlich Kaliumcyanat, konnte, abgesehen von seiner Werthlosigkeit, nur schädlich wirken

wovon etwa $\frac{4}{5}$ Cyanbenzol. Das rothe Cyanür wurde durch Natronlauge, andererseits durch Destillation, wobei gegen und über 300° siedende Theile zurückblieben, von schwefelhaltigen Körpern befreit und schliesslich mit Wasserdämpfen destillirt. Es bildete nun ein wasserhaltes und bei 192° übergehendes Liquidum. Die Benzoesäure daraus krystallisirt so elegant wie die beste Harmbenzoesäure.

und Nebenproducte veranlassen. Jedenfalls muss die Ausbente an Cyanür erklecklich steigen, wenn man cyanatfreies Cyankalium nimmt, wie solches, nach Wöhler, durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Kohle erhalten wird.

Das rohe röthlichgelbe Cyannaphtalin aus Natrium-Sulfonaphtalat enthielt 80, 90 und noch mehr Procent reines Cyanür. Es bleibt meistens sehr lange flüssig, secernirt aber nicht selten etwas Naphtalin. Verseift liefert es $\frac{1}{2}$ bis sein gleiches Gewicht Naphtoesäure.

Man kann das Cyanür geradezu verseifen oder zunächst rectificiren. Wird destillirt, so versiedet die grosse Hauptmenge um 300°.

Die ersten stark naphtalinhaltigen Partien erstarren rasch, als Hauptproduct folgt liquid bleibendes, etwa strohgelbes und lebhaft grün fluorescirendes Cyanür, endlich restiren ungemein hoch siedende Rückstände, welche dabei Schwefelwaserstoff austossen und, wenn erkaltet, zur obsidianartigen Masse erstarren. Die Masse enthält, wie das Verhalten zu Aetzlauge zeigt, u. a. auch ein Cyanür. Sie löst sich wenig in Weingeist, vollständig und leicht in Benzol. Ihre Lösungen fluoresciren lebhaft grün.

Das rectificirte Cyannaphtalin verliert bei wiederholter Destillation die Fluorescenz nicht, aber vollständig die Färbung. Besser destillirt man mit Wasserdämpfen, hierbei wird auch rohes Cyannaphtalin unmittelbar nahezu farblos erhalten. Mit siedendem Wasser verflüchtigt sich das Cyanür zwar spärlich; reichlich aber, wenn man es auf 150—170° erhitzt, dann Wasserdämpfe einleitet; noch beförderlicher wirkt jedenfalls gesättigter Wasserdampf.

Wir haben Naphtoesäure aus rohem, wie rectificirtem Cyannaphtalin durch Kochen mit weingeistiger Aetzlauge dargestellt. Am Rückflusskühler erfolgt die Verseifung namentlich bei grossen Mengen langsam und ist häufig nach 2—3 Tagen nicht vollständig. Operirt man dagegen im Digestor, so genügen 5—6 Stunden. Als passende Mischung darf gelten: Cyannaphtalin und Aetznatron je 1 Theil auf 4—5 Theile Weingeist.

Die Zersetzung unter Verschluss hat auch den Vortheil, dass der Weingeist sich kaum färbt, während die sonst leicht gebildeten dunklen Producte der Naphtoesäure ungemein hartnäckig anhängen.

Ist sämmtliches Cyanür zersetzt, so wird aller Weingeist verjagt, was zurückbleibt, in Wasser gelöst, eventuell Ungelöstes (Naphtalin) abfiltrirt — war reines Cyanür genommen worden, so übersättigt man ohneweiters mit Salzsäure, colirt die ausgefallene Naphtoesäure, wäscht sie aus, presst sie ab und trocknet sie. Sie bildet eine schön weisse Masse.

Säure aus rohem Cyanür, wie erwähnt dargestellt, ist missfarben grünlich. Man darf hier die alkalische Lösung nicht sofort fällen; sie wird zunächst bloß neutralisirt, mit Thierkohle gekocht, dann filtrirt

und kalt mit einer Permanganatlösung zersetzt. Das Permanganat reagirt sehr langsam in der Kälte, mässig rasch beim Erwärmen und verbrennt die färbenden Stoffe. Wird das Filtrat vom Manganniederschlag mit Salzsäure übersättigt, so fällt Naphtoesäure als schön weisses Präcipitat.

Um die Naphtoesäure zu krystallisiren, dient am besten verdünnter Weingeist oder Benzol, Wasser löst zu wenig auf. Bemerkenswerther Weise stechen die Krystalle oft ins Röthliche oder Bräunliche, wenn auch die ausgefällte oder getrocknete Säure ganz weiss war. Umkrystallisiren hilft wenig; löst man jedoch in Soda, wendet Permanganat an u. s. w., so gelingt es leicht, fast oder ganz farblose Krystalle zu erhalten. Sie zeigen starken Perlmutterglanz, bilden gewöhnlich lange breite Nadeln und gleichen täuschend den Krystallen der Benzoesäure. — Naphtoesäure aus rohem Cyannaphtalin krystallisirt nicht oder schwer, was jedenfalls an Beimengungen liegt. Die Säure gleicht auch hierin der Benzoesäure.

Wie erwartet, vermag Naphtoesäure die kostbilligere Benzoesäure in ihren Anwendungen zu ersetzen, so namentlich bei der Umwandlung des Rosanilins in Blau. Hier leistet nach Versuchen, welche wir Herrn A. Girard verdanken, die Naphtoesäure durchaus was Benzoesäure: Im gleichen Sinne theilt uns auch Herr Fabrikant A. Mylius in Basel gütigst mit, dass die Naphtoesäure mindestens ebenso schönes und feuriges Blau gebe wie Benzoesäure. Das Ergebniss dürfte noch günstiger sein, wenn statt der benutzten ziemlich rohen mit Permanganat gebleichte Säure genommen wird. — Berücksichtigt man die Kostenverhältnisse, so ist unzweifelhaft, dass der Ersatz der Benzoesäure durch Naphtoesäure erhebliche Vortheile bietet.

Zürich und Basel, Juni 1870.

203. J. Kachler: Notizen über das Curcumin.

(Eingegangen am 11. Juli; verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

In dem 11. Hefte dieser Berichte (vom 27. Juni d. J.) sind von F. W. Daube (S. 609) und Iwanof-Gajewsky (S. 624) neue Untersuchungen über das Curcumin publicirt. Auch ich habe mich mit Versuchen über diesen Farbstoff beschäftigt, die ich jetzt, da schon zwei Chemiker in der gleichen Untersuchung begriffen sind, nicht weiter fortsetzen werde, deren Resultate aber als Beitrag zu den eben bekannt gewordenen doch vielleicht einer kurzen Mittheilung werth sind.

Die gemahlene Wurzel giebt einen gelben, trüben Absud, welcher sich nur durch Abseihen von der stark quellenden Faser trennen lässt. Er enthält ausser den gewöhnlichen extractiven Pflanzenbestandtheilen