

### 249. P. Rother: Ueber Acetnaphtalid und einige Derivate desselben.

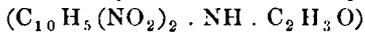
(Eingegangen am 30. October.)

Durch mehrtägiges Erhitzen von Naphtylamin und Eisessig zu gleichen Gewichtstheilen habe ich die dem Acetanilid entsprechende Acetylverbindung des Naphtylamins, das Acetnaphtalid



dargestellt. Dasselbe ist unlöslich in kaltem, löslich in heissem Wasser, sowie in Alkohol. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in schönen Nadeln, die von beigemengtem Farbstoff blassroth sind. Durch Sublimation erhält man es in weissen, äusserst zarten, locker in einander verwobenen Fäden, die den feinsten Seidenhaaren gleichen. Das sublimirte Acetnaphtalid schmilzt bei  $159^{\circ}$  und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim Kochen auf jenes nicht ein, dagegen wird es durch längeres Kochen mit Kalilauge in seine Generatoren gespalten.

Trägt man Acetnaphtalid in kalte rauchende Salpetersäure ein so löst sich eine sehr beträchtliche Menge mit grosser Leichtigkeit und unter starker Wärmeentwicklung auf; fällt man alsdann mit Wasser, so scheidet sich eine schwer lösliche, gelbe krystallinische Verbindung aus, die sich durch die Analyse als Binitroacetnaphtalid



erwies. Dasselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich, dagegen in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösen selbst beim Kochen nur geringe Quantitäten davon. Es sublimirt in feinen grünen Nadeln, wird aber zum grössten Theile dabei zersetzt. Tröpfelt man zu in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Acetnaphtalid unter fortwährendem Umrühren Brom, so bildet sich ein schweres, anscheinend amorphes Produkt, das sich alsbald zu Boden senkt. Die Reaction ist vollendet, sobald die Flüssigkeit von überschüssigem Brom rothbraun gefärbt erscheint. Es zeigte sich, dass gerade soviel Brom verbraucht worden, dass auf ein Molekul Acetnaphtalid ein Molekul Brom kam, und in der That bestätigte die Analyse, dass sich Monobromacetnaphtalid ( $C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot C_2H_3O$ ) gebildet hatte. Dieser Körper ist in kaltem und in heissem Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, insbesondere in heissem leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt er in prachtvollen, langen, concentrisch gruppirten Nadeln, die bei  $193^{\circ}$  schmelzen. Das Bromacetnaphtalid ist gegen Kalilauge noch viel beständiger, als das Acetnaphtalid. Erst von Kalilauge, die auf 2 Gewichtstheile Wasser 3 Gewichtstheile Kali enthält, wird es beim Kochen zersetzt. Es scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, das beim Erkalten erstarrt. Aus Alkohol krystallisirt dieses in, zu

grossen Warzen zusammengefügt, Nadeln von schmutzig brauner Farbe und höchst widerlichem Geruche. Diese Substanz ist Monobromnaphtylamin ( $C_{10}H_6Br.NH_2$ ). Dasselbe schmilzt bei  $94^{\circ}$  und verbindet sich mit Säuren zu Salzen, von denen das salzsaure und das schwefelsaure durch sehr schöne Krystallformen ausgezeichnet sind.

In der Erwartung, aus diesem Bromnaphtylamin das dem von C. Glaser\*) durch directe Bromirung des Naphtalins dargestellten isomere Monobromnaphtalin zu erhalten, wurde das salpetersaure Salz des Bromnaphtylamins nach der Griess'schen Methode in die Diazverbindung übergeführt und diese durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Die Gleichheit der Siedepunkte des auf diese Weise gewonnenen Bromnaphtalins und des von mir der Vergleichung halber nach C. Glaser's Angabe dargestellten (bei beiden fand ich den Siedepunkt bei  $277^{\circ}$ , nach Wahlforss\*\*) siedet das letztere bei  $277^{\circ}$ , nach R. Otto und G. Möries\*\*\*) bei  $277$  bis  $278^{\circ}$ , und die Uebereinstimmung der Krystallformen und Schmelzpunkte der aus beiden Bromnaphtalinen nach der von R. Otto und G. Möries angegebenen Methode dargestellten Quecksilbernaphtyle und Acetylquecksilberoxy-naphtyle stellen es ausser allem Zweifel, dass das aus Monobromnaphtylamin mit dem durch directe Bromirung des Naphtalins dargestellten Monobromnaphtalin identisch ist.

Dieses Resultat ist insofern von grossem Interesse, als es mir den Ausgangspunkt zu bieten scheint, um eine sehr wichtige theoretische Frage auf experimentellem Wege zu entscheiden, die Frage nämlich betreffs der Constitution der isomeren Monosubstitutionsprodukte des Naphtalins. Zwar hat H. Wichelhaus†) bereits aus dem mit dem Phenol übereinstimmenden Verhalten des  $\alpha$ Naphtols die Ansicht hergeleitet, dass in diesem und somit auch im Naphtylamin, aus welchem jenes entsteht, sowie in allen  $\alpha$ Abkömmlingen des Naphtalins, in welchem 1 Atom Wasserstoff substituiert ist, die dieses substituierende Gruppe an einem den Verdichtungsstellen des Kohlenstoffs entfernter, in den  $\beta$ Verbindungen an einem jenen näher gelegenen Platze anzunehmen sei. Doch dürfte eine nochmalige Untersuchung dieses Gegenstandes nicht überflüssig sein.

A. W. Hofmann††) hat aus dem Naphtylamin eine Naphtalin-carboxylsäure (Menaphtoxylsäure) dargestellt, welche bei  $160^{\circ}$  schmilzt. Dieselbe Säure ist von A. Eghis†††) aus dem durch directe Bromirung des Naphtalins bereiteten Bromnaphtalin erhalten worden. Da

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXV, 40

\*\*) Zeitschr. f. Chem., neue Folge, I, 3.

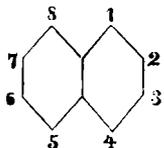
\*\*\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXLVII, 167 u. 175.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLII, 313.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 142, 127.

†††) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 154, 250.

nun das von mir aus Bromnaphthylamin dargestellte Bromnaphthalin, wie oben gezeiet, mit jenem identisch ist, so folgt, dass, wenn man im Bromnaphthylamin die Amidogruppe bei 2 placirt annimmt, das Brom bei 3, 6 oder 7 sich befinden muss. Nimmt man die Amidogruppe bei 1 an, so würde dem Brom bei 4, 5 oder 8 sein Platz anzuweisen sein. Um hierüber so viel wie möglich Aufklärung zu erhalten, habe ich aus dem schwefelsauren Diazobromnaphthalin auf die bekannte Weise Bibromnaphthalin dargestellt.



Es ist dies eine in Alkohol leicht lösliche, aus diesem in glänzenden, an beiden Enden zugespitzten Nadeln, krystallisirende Verbindung. Das Bibromnaphthalin beabsichtige ich nach dem Vorgange von Graebe mit Salpetersäure zu oxydiren und hoffe, wie dieser aus Pentachlor-naphthalin eine Tetrachlorphtalsäure, entweder eine Mono- oder Bibromphtalsäure zu erhalten. Aus dem Entstehen der ersteren würde nur so viel zu schliessen sein, dass in dem Bibromnaphthalin die beiden Bromatome, mithin im Bromnaphthylamin die Gruppen  $\text{NH}_2$  und Br verschiedenen Benzolkernen angehören. Giebt das Bibromnaphthalin dagegen bei der Oxydation mittelst Salpetersäure eine Bibromphtalsäure, was ich in Anbetracht der von V. Meyer\*) angestellten Untersuchungen über die Constitution der zweifach-substituirten Benzole für das Wahrscheinlichere halte, so würde damit bewiesen sein, dass die beiden Bromatome, resp. die Gruppen  $\text{NH}_2$  und Br in einem Benzolkerne sich befinden und mit Rücksicht auf das oben Gesagte, dass sie die Stellung 1,4 oder 2,3 zu einander haben. Um dies Letztere noch zu entscheiden, würde es nothwendig sein, die voraussichtlich zu erhaltende Bibromphtalsäure mit Kalk zu destilliren, wodurch man wahrscheinlich ein Dibrombenzol erhalten würde. In diesem könnte man endlich die relative Stellung der Bromatome nach der Fittigschen Methode bestimmen. Ja da in dem durch Zersetzung der Bibromphtalsäure zu erhaltenden Bibrombenzol nur die Stellungen 1,4 oder 2,3 (1,2) möglich sind, und das Bibrombenzol mit der Stellung 1,4 von V. Meyer bereits untersucht ist, so würde es nur erforderlich sein, die Identität oder Nichtidentität mit dem Meyer'schen Dibrombenzol nachzuweisen.

Vorstehende Untersuchungen wurden von mir während des Wintersemesters 1870/71 im organischen Laboratorium der Gewerbeakademie zu Berlin ausgeführt. Leider bin ich durch äussere Verhältnisse verhindert gewesen, dieselben im verflossenen Sommer fortzusetzen, ich hoffe jedoch in Bälde die Musse zu gewinnen, um die mir gestellte Aufgabe vollends zu lösen. Es erübrigt mir noch, Hrn. Dr. Liebermann, auf dessen Veranlassung ich die hier mitgetheilte Arbeit in

\*) *Annal. de Chem. u. Pharm.* Bd. 156, 265.

Angriff genommen, und der mich im Verlauf derselben auf's Bereitwilligste unterstützt, meinen Dank auszusprechen.

Fürth, 29. October 1871.

**250. G. Gustavson: Vorläufige Mittheilung über die Reaction des Phosphoroxchlorids auf Phosphorsäureanhydrid.**

(Eingegangen am 31. October.)

Mit der Untersuchung der Einwirkung der anorganischen Säurechloride auf die Anhydride der Säuren beschäftigt, habe ich bemerkt, dass beim Erhitzen aequivalenter Mengen Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxchlorid in zugeschmolzenen Röhren bis auf  $200^{\circ}$  C., während 36 Stunden sich eine sehr dickflüssige, durchsichtige Masse bildet; voraussichtlich nach der Gleichung  $P^2O^5 + POCl^3 = 3PO^2Cl$ . Es ist dies wahrscheinlich Metaphosphorsäurechlorid oder ein Gemenge desselben mit einem Polymeren. Indem ich diese Untersuchung fortzusetzen beabsichtige, mache ich diese vorläufige Mittheilung, veranlasst durch die in No. 14 dieser Berichte erschienenen Abhandlung der HH. Geuther und Michaelis über Phosphorsäurechlorid. Ich behalte mir das Recht, diese Untersuchung fortzusetzen, vor.

Chemisches Laboratorium zu St. Petersburg, den 16. October.

## Correspondenzen.

**251. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.**

22. R. Irvine, Leith, Schottland. „Darstellung von Phosphaten.“  
Datirt 5. Januar 1871.

Zweck der Operation ist die Bereitung Kalk- oder Magnesia-Phosphates für Dünger. Knochen, Knochenasche, Koprolite, Apatit, Guano, irgend im Handel vorkommende phosphorhaltige Stoffe werden mit Salzsäure behandelt, um den phosphorsauren Kalk in die lösliche Form überzuführen. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand geröstet, bis die freie Phosphorsäure oder der saure phosphorsaure Kalk auf das durch die Behandlung mit Salzsäure entstandene Chlorcalcium eingewirkt hat. In dieser Weise wird das unlösliche dreibasische Salz wiederhergestellt, vereinigt mit einer gewissen Menge Chlorcalciums oder Chlormagnesiumus. Die Chlorverbindungen werden durch Wasser entfernt, oder durch Zusatz einer