

dehnen; beim Schmelzen tritt nur unbedeutende Steigung ein. Sollte man diese Gefahr befürchten, so würde ein Tröpfchen Quecksilber (c) im weiten Schenkel derselben gänzlich vorbeugen.

Bei hoch schmelzenden oder gefärbten Substanzen hat sich die Methode als sehr zweckmässig erwiesen; in anderen Fällen kann sie als willkommene Controlle benutzt werden.

Basel, Universitätslaboratorium, 9. Mai 1875.

### 196. C. Liebermann: Notiz über Nitronaphtol.

(Eingegangen am 13. Mai.)

In der letzten Nummer dieser Zeitschrift (Seite 625) berichtet Hr. Fuchs aus Baeyer's Laboratorium, dass er aus dem  $\alpha$ -Naphtol zwei isomere Nitrosonaphtole erhalten habe, welche durch Oxydation mit Salpetersäure beide in das bekannte bei  $138^{\circ}$  schmelzende Binitronaphtol übergehen. Dies veranlasst mich, eine bestätigende Beobachtung mitzutheilen, welche ich vor einiger Zeit in Fortsetzung der Versuche über die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinderivate mit dem von Dittler und mir <sup>1)</sup> aufgefundenen bei  $128^{\circ}$  schmelzenden Nitronaphtol gemacht habe. Dasselbe geht nämlich beim Behandeln mit Salpetersäure (am besten durch Lösen in viel absolutem Alkohol und Aufkochen nach Zusatz des Doppelten der berechneten Menge starker Säure) ebenfalls in das Binitronaphtol von  $138^{\circ}$  Schmelzpunkt über, gerade wie sein bei  $164^{\circ}$  schmelzendes Isomeres. Die Ausbeute ist fast quantitativ und das in langen, dicken Nadeln krystallisirende Binitronaphtol sofort rein (gef. 11.81 pCt. N ber. 11.97 pCt.).

Zur Feststellung der Identität des so erhaltenen Binitronaphtols mit dem gewöhnlichen wurden ferner die Ammoniak- und Kalksalze beider verglichen und äusserlich identisch gefunden. Für letzteres Salz giebt Martius <sup>2)</sup> 3 Mol.  $H_2O$  (auf die Formel  $C_{10}H_5(NO_2)_2O Ca$ ) an, während ich für das aus Nitronaphtol  $128^{\circ}$  entstehende Binitronaphtolcalcium, nach mehrtägigem Stehen desselben im Exsiccator nur 2 Mol.  $H_2O$  (gef. 12.8 pCt.) fand. Es zeigte sich aber bald, dass der Grund der Verschiedenheit nur auf der schon im Exsiccator stattfindenden Wasserabgabe beruht. Das Kalksalz des gewöhnlichen Binitronaphtols — welches übrigens nur bei langsamem Erkalten in orangegelben Nadeln, bei schnellerem in gleich zusammengesetzten orange Plättchen erhalten wird — verliert nämlich beim Stehen im Exsiccator unter Rothwerden wochenlang stark an Gewicht, bis es fast wasserfrei geworden sei.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 243.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. 1867, 721.

Der Uebergang der beiden aus Acetnaphtalid durch Nitriren u. s. w. gleichzeitig entstehenden Nitronaphtole von 164 und 128° Schmelzpunkt in dasselbe Binitronaphtol (138°), ist deshalb wichtig, weil er zeigt, dass beide, was bisher nur für das Nitronaphtol 164° bekannt war, die Nitro- und die Hydroxylgruppe in demselben Kern enthalten. Um dies noch directer für das Nitronaphtol 128° zu beweisen, habe ich letzteres durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure in Phtalsäure zu verwandeln gesucht und dabei relativ bedeutende Mengen dieser Säure erhalten. Da nun wegen der früher nachgewiesenen Einheitlichkeit des als Ausgangspunkt dienenden Acetnaphtalids auch die Stellung des Hydroxyls in beiden Mononitroverbindungen die nämliche ( $\alpha$ ) ist, so muss die Isomerie derselben auf der verschiedenen Stellung der Nitrogruppe beruhen. Da diese in dem bei 164° schmelzenden Nitronaphtol in der Stellung der Nitrogruppe des gewöhnlichen Nitronaphtalins ( $\alpha$ ) sich befindet, so muss die Nitrogruppe des Nitronaphtols 128° in der des bisher unbekanntem Nitronaphtalins, d. h. in der Stellung der  $\beta$ -Derivate des Naphtalins stehen.

Fuchs erhielt bei gelinder Oxydation seines weissen Nitrosoaphtols das bei 164° schmelzende Nitronaphtol; das gelbe Nitrosoaphtol ergab ihm unter denselben Bedingungen ein Nitronaphtol von 127° Schmelzpunkt. Letzteres ist auch den übrigen angegebenen Eigenschaften nach offenbar mit meinem Nitronaphtol 128°, dessen Existenz Fuchs unbekannt geblieben zu sein scheint, identisch.

Demnach entsprechen die beiden von Fuchs entdeckten Nitrosoaphtole zwei bereits bekannten Nitronaphtolen und es gehören zusammen:

$\alpha$ -Nitroso $\alpha$ -Naphtol (weiss) Schmp. 175—185°		$\beta$ -Nitroso $\alpha$ -Naphtol (gelb) Schmp. 145—150°
$\alpha$ -Nitro $\alpha$ -Naphtol Schmp. 164°		$\beta$ -Nitro $\alpha$ -Naphtol Schmp. 128°.
Naphtochinon.		— — —

Bezüglich der Salze des Nitronaphtols 128° erwähne ich, dass das Ammoniaksalz aus heisser, wässriger Lösung in orangerothern Nadeln ausfällt. Das durch Kochen mit Ba CO<sub>3</sub> erhaltene Bariumsalz krystallisirt in glänzend rothen Nadeln, welche die Zusammensetzung  $\left[ \text{C}_{10} \text{H}_6 \text{NO}_2 \right]_2 \text{Ba} + 3 \text{H}_2 \text{O}$  besitzen. (Gef. 9.1 und 9.1 pCt. H<sub>2</sub>O ber. 9.5 pCt.; Ba Gehalt der wasserhaltigen Verbindung gef. 24.2 ber. 24.2 pCt. der bei 145° getrockneten wasserfreien gef. 26.2 ber. 26.7 pCt.) Diese Krystalle werden bei 110° braunroth mit grünem Flächenschimmer; selbst beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt sich das Salz nur langsam.