

anthrachinon 161^o) und einen höher schmelzenden Theil (circa 250^o Anthrachinon 273^o) zerlegen.

Ob nun das so allem Anschein nach gebildete Anthrachinon als ein Zersetzungsprodukt des Methylantracens oder als ein directes Oxydationsprodukt geringer Mengen von Anthracen, welche neben dem Methylantracen bei der Behandlung des Aloïns mit Zinkstaub entstanden, anzusehen ist, liess sich vorläufig nicht entscheiden.

Die Mengen des Methylantracens, welche sich so aus dem Barbados-Aloïn erhalten lassen, sind sehr minimale (200.0 Aloïn lieferten etwas über 1.0 reinen Kohlenwasserstoff), so dass ich kaum glaube dass dieses Bitterstoff als ein directer Abkömmling des Methylantracens zu betrachten ist.

Kalihydrat liefert eine in Wasser mit blutrother Farbe lösliche Schmelze, aus der durch Säuren reichliche Mengen einer Säure ausgeschieden werden. Ich habe dieselbe jedoch bisher nicht weiter untersucht, ebenso wenig wie die Oxydations- und Einwirkungsprodukte von Acetyl und Benzoylchlorid auf Aloïn, da mir Hr. E. v. Sommeruga freundlichst mittheilte, dass er mit einer vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Aloïne beschäftigt sei.

Universitätslaboratorium Halle a. d. S., September 1875.

375. Paul Vieth: Zur Kenntniss der β -Naphtoëssäure.

(Eingegangen am 17. October; verlesen in d. Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den beiden isomeren Monocarboxylderivaten des Naphtalins, welche als α - und β -Naphtoëssäure bezeichnet werden, ist bisher nur die α -Säure in ihren Abkömmlingen und zwar von A. W. Hofmann näher untersucht, während sich von der β -Naphtoëssäure nur Mittheilungen über die Säure selbst und einige Salze derselben vor Merz und Mühlhäuser finden. Auf Veranlassung des Hrn. E. Schmidt unternahm ich es, durch Darstellung verschiedener Derivate die β -Naphtoëssäure näher zu charakterisiren; die erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem mit.

Zur Darstellung der β -Naphtoëssäure verfuhr ich nach der von Merz und Mühlhäuser (Zeitschr. f. Ch. VI, pag. 396) mitgetheilten Methode in der Weise, dass ich concentrirte Schwefelsäure auf Naphtalin bei 150—160^o acht Stunden lang einwirken liess. Es bildet sich bei dieser Temperatur im Wesentlichen β -Naphtalinschwefelsäure, die in das Natronsalz verwandelt wurde. Dieses Salz mit Cyankalium oder besser noch mit entwässertem gelben Blutlaugensalz in einem binförmigen Destillationsgefässe, welches mit einem weiten Condensations-

rohre und Wasser enthaltenden Flaschen verbunden ist, erhitzt, giebt ausser gasförmigen und festwerdenden Produkten ein je nach seiner grösseren oder geringeren Verunreinigung mehr oder weniger dickflüssiges, gelbes Oel, unreines Naphtalincyanid. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde das Cyanid in die Naphtoësäure verwandelt; durch Darstellung des Kalksalzes, welches von der β -Naphtoësäure äusserst schwer, von der α -Säure bei weitem leichter löslich ist, die Reindarstellung der β -Naphtoësäure vollzogene Zusammensetzung, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften dieser Säure waren den von Merz und Mühlhäuser gemachten Angaben analog.

Ueber die von mir dargestellten Salze der β -Naphtoësäure sei Folgendes bemerkt. Das Kalisalz $C^{11}H^7O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ krystallisirt in gelben, fettglänzenden Blästchen, ist hygroskopisch, in Wasser sehr leicht löslich, ebenfalls leicht löslich in Alkohol, aus dieser Lösung in Nadeln krystallisirend.

Das Natronsalz $C^{11}H^7O^2 Na + \frac{1}{2}H^2O$ ist in allen seinen Eigenschaften dem Kalisalze vollkommen analog.

Das Silbersalz $C^{11}H^7O^2 Ag$ bildet bei der Darstellung einen weissen, flockigen, amorphen Niederschlag.

Das Magnesiasalz $(C^{11}H^7O^2)^2 Mg + 5H^2O$, Kalksalz $(C^{11}H^7O^2)^2 Ca + 3H^2O$ und Barytsalz¹⁾ $(C^{11}H^7O^2)^2 Ba + 4H^2O$ verwittern schon beim Liegen an der Luft; ersteres krystallisirt in mikroskopischen Nadelchen, das zweite in prismatischen, drusenförmig-gruppirtten Krystallen, das dritte in kleinen, weissen Nadeln oder aus verdünnterer Lösung in Blättchen; alle drei sind in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich oder nur in äusserst geringem Grade löslich.

Das β -Naphtoylchlorid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot Cl$ stellte ich auf dieselbe Weise dar, wie Hofmann das α -Naphtoylchlorid dargestellt hatte, durch Destillation eines Gemisches von β -Naphtoësäure und Phosphor-pentachlorid. Es stellt in der Wärme eine klare, sehr wenig gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Diese Krystalle schmelzen bei 43^0 zu der erwähnten Flüssigkeit, welche bei $304 - 306^0$ siedet und sich ohne Zersetzung destilliren lässt. Das Chlorid löst sich unverändert in Aether, Chloroform und Benzol; mit Alkohol setzt es sich zu Salzsäure und β -naphtoësaurem Aethyläther, mit Wasser zu Salzsäure und β -Naphtoësäure um.

Durch Auflösen des β -Naphtoylchlorids in Methyl- resp. Aethylalkohol erhät man den β -naphtoësauren Methyl- resp. Aethyläther. Der β -naphtoësaure Methyäther $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot OCH^3$ bildet weisse, glänzende Krystallblättchen, die sich in Methylalkohol, ge-

¹⁾ Das Kali- und Barytsalz waren schon von Merz und Mühlhäuser untersucht.

wöhnlichen Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösen. Sie schmelzen bei 77° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei 290° destilliren lässt. Es hat dieser Aether einen angenehmen Fruchtgeruch, etwas an Erdbeeren erinnernd. Der β -naphthoësaure Aethyläther $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot OC^2H^5$ ist eine bei $308-309^{\circ}$ siedende, ölige Flüssigkeit, die in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist; von Benzol wird dieser Aether in der Wärme ebenfalls klar gelöst, beim Erkalten aber trübt sich die Flüssigkeit. Bei Sommertemperatur bleibt der Aether vollkommen klar, bei eintretender Temperaturniedrigung aber scheiden sich in der Flüssigkeit kleine Krystallschüppchen aus, die schon durch die Wärme der Hand wieder schmelzen.

Wenn man ein Gemisch von β -Naphthoylchlorid und kohlen saurem Ammoniak in einem Kochfläschchen einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wirken die beiden Agentien so aufeinander ein, dass neben Chlorammonium β -Naphamid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH^2$ entsteht. Dasselbe lässt sich mit kochendem Alkohol extrahiren, aus der alkoholischen Lösung erhält man es durch Niederschlagen mit Wasser. Das β -Naphamid bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose Täfelchen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich sind; sie schmelzen bei 192° und sind bei höherer Temperatur ohne Zersetzung sublimirbar.

Lässt man auf diese Weise β -Naphthoylchlorid auf Harnstoffeinwirken, so erhält man den β -Naphthoylharnstoff $NN^2 \cdot CO \cdot NH \cdot C^{10}H^7 \cdot CO$. Diese Verbindung bildet mikroskopische Nadeln, die sich in Alkohol ziemlich schwer, schwerer noch in Chloroform, sehr schwer in Aether und Benzol lösen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 215° , sie lassen sich nicht unzersetzt sublimiren.

Die den letzt genannten Verbindungen analogen Verbindungen des Anilins, Toluidins und Naphtylamins erhält man durch Zusammenbringen der Lösungen des β -Naphthoylchlorids und des Anilins resp. Toluidins und Naphtylamins in Benzol. Beim Vermischen der betreffenden Lösungen bildet sich unter Erwärmung sofort ein Krystallbrei, aus der betreffenden Verbindung bestehend, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten werden kann. Das β -Naphthoylanilid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH \cdot C^6H^5$ bildet glänzende Blättchen, die sich in Alkohol leicht, schwer in Aether lösen; von Chloroform und Benzol werden sie nur in der Wärme leicht gelöst, beim Erkalten scheidet sich das Gelöste zum grössten Theil wieder aus. Die Krystalle schmelzen bei 170° , höher erhitzt sublimiren sie unverändert in grossen, glänzenden Blättern. — Das β -Naphthoyltoluidid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH \cdot C^7H^7$ bildet seidenglänzende, farblose Nadeln, die sich in Alkohol und Chloroform leicht lösen, in Aether und Benzol sind sie schwer löslich; sie schmelzen bei 191° und sind ohne Zersetzung nicht sublimirbar. — Das β -Naphthoylnaphtylamid $C^{10}H^7 \cdot CO \cdot NH \cdot C^{10}H^7$

krystallisirt in sehr kleinen Nadeln, die im unreinen Zustande bläulich-violett, im reinen fast weiss erscheinen. Sie lösen sich in Alkohol, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Aether schwer auf; die Lösungen sind schwach violett gefärbt. Die Krystalle schmelzen bei 157° ; beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem durchsichtigen Glase. Die Verbindung lässt sich ohne Zersetzung nicht sublimiren.

Die Umständlichkeit der bisher angewandten Methode zur Darstellung der Naphtoësäure, besonders im reinen Zustande, veranlasste mich Versuche anzustellen, um auf bequemere Weise zum Naphtalincyanid resp. zur Naphtoësäure zu gelangen. Als Ausgangspunkt schien mir im Hinblick auf die von v. Richter mit Nitrobrombenzol und Cyankalium angestellten Versuche (diese Ber. IV. 22) das Nitronaphtalin sehr geeignet, welches sehr leicht und im reinen Zustande — allerdings vorläufig nur als α -Nitronaphtalin zu erhalten ist. Ich versuchte durch Zusammenschmelzen des Nitronaphtalins mit Cyankalium in Porzellantiegel eine Umsetzung zu erzielen, gelangte aber zu keinem Resultat. Ebenso wenig bekam ich Naphtoësäure aus den mit Kalihydrat gekochten, alkoholischen Auszügen zweier Einwirkungsprodukte, die ich erhalten hatte dadurch, dass ich Nitronaphtalin- und Cyankalium mit Alkohol übergossen in zugeschmolzene Röhren auf 100° resp. 200° erhitzt hatte. Vielleicht lässt sich eine Umsetzung dann erzielen, wenn neben der Nitrogruppe noch eine electronegative Gruppe vorhanden ist, wenn man also anstatt Nitronaphtalin ein Nitrobromnaphtalin anwendet.

Um nachzuweisen, welcher Benzolkern bei der Oxydation der beiden isomeren Naphtoësäuren zerstört werde, eventuell welche Tricarbonsäuren des Benzols entstehen, wenn der Kern oxydirt wird, in welchem kein Wasserstoffatom substituiert ist, kochte ich Proben von α - und β -Naphtoësäure in essigsaurer Lösung mit Chromsäure mehrere Stunden. Die grün gefärbten Flüssigkeiten wurden mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, der abgehobene Aether verdunstet gelassen und die beiden Rückstände zwischen Uhrgläsern sublimirt. Es setzten sich bald in den oberen Uhrgläsern die Nadeln des Phtalsäureanhydrids an. Es war also der die Carboxylgruppe enthaltende Benzolkern des Naphtalins oxydirt, und dieser Versuch nicht geeignet, auf die Stellung der Carboxylgruppen in der α - und β -Naphtoësäure schliessen zu lassen.

Universitätslaboratorium Halle a. d. S., Juli 1875.