

400. O. Hausmann: Ueber einige Derivate der α - u. β -Naphto \ddot{a} ssäure.
(Eingegangen am 6. October; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Derivate der beiden Naphto \ddot{a} ssäuren sind noch lange nicht in demselben Umfange erforscht, wie diejenigen der vielfach verwandten Benzo \ddot{a} ssäure. Bei dem Interesse, welches die Naphto \ddot{a} ssäuren verdienen, war es angezeigt, an die Ausfüllung der Lücken zu denken und habe ich, auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz, wenigstens einen Theil dieser Aufgabe übernommen.

Nach den gewöhnlichen Vorstellungen über die Constitution des Naphtalins sind nur zwei Naphto \ddot{a} ssäuren denkbar. Herr Wreden¹⁾ glaubt indessen, dass zwei isomere Naphtaline vorkommen; an Hand der diesen zugetheilten Formeln sollen für jeden der isomeren Kohlenwasserstoffe vier verschiedene Monosubstitutionsderivate möglich sein. Ein Durchgehen der Formeln ergibt indessen, dass diese Kohlenwasserstoffe vier und sechs, somit in summa zehn isomere Monoderivate, eventuell Naphto \ddot{a} ssäuren, zu liefern vermöchten.

Ich will übrigens auf die hier vorliegenden Verhältnisse nicht näher eintreten, sondern bloss hervorheben, dass die beiden Naphto \ddot{a} ssäuren von einem und demselben Kohlenwasserstoff deriviren; es ist dies durch ihre Entstehungs- und Spaltungsverhältnisse ganz zweifellos bewiesen.

Die α -Naphto \ddot{a} ssäure ist (einschliesslich zahlreicher Derivate) hauptsächlich von A. W. Hofmann, die β -Naphto \ddot{a} ssäure dagegen von Merz untersucht worden; in neuester Zeit hat namentlich Vieth²⁾ eine Reihe von Abkömmlingen der letzteren Säure beschrieben.

Unbekannt waren immer noch das α β und β_2 Naphto \ddot{a} ssäureanhydrid, das wenigstens nach dem gewöhnlichen Verfahren erlangte β_2^{ox} Dinaphtylketon und ebenso hat man die halogenirten z. B. bromirten Derivate der isomeren Naphto \ddot{a} ssäuren und Cyannaphtaline noch nicht dargestellt. Meine Untersuchung bezweckte wenigstens zunächst die Erlangung der eben genannten Substanzen; das Ausgangsmaterial dazu bildeten natürlich die beiden Cyannaphtaline und Naphto \ddot{a} ssäuren.

¹⁾ Wreden, diese Berichte IX, 590.

²⁾ Hier muss ich einiger Reclamationen des Herrn Vieth gedenken. Herr Vieth hält sich (Ann. d. Chem. Pharm. 180. 317) darüber auf, dass ich ihm (diese Ber. VIII. 1506) auf einen Druckfehler hin, der wohl leicht aus dem Zusammenhange zu ersehen gewesen wäre, der Verwechslung einiger β -Naphtoate bezichtigt hätte. Inmitten heisst es auch: „Was das Silbersalz (Silber- β -Naphtoat) anbetrifft, so fehlen bisher Analyse u. s. w.“ Es ist schwer ersichtlich, wie Herr Vieth zu dieser Ansicht gelangte, denn das Silber- β -Naphtoat ist von Merz (Zeitschrift für Chemie 1869. 72) unter den Naphtoaten gerade zuerst beschrieben worden und heisst es u. a. „Silber- β -Naphtoat C₁₀ H₇ CO₂ Ag. Bei 120° getrocknetes Salz enthielt 38.70, 38.80 pCt. Silber, berechnet 38.70 pCt. u. s. w.“

Hr. Vieth selber hat seine Analyse ebenso bei einer Metallbestimmung bewenden lassen, welche 38.81 pCt. Silber ergab.

Zur Gewinnung der Cyannaphtaline habe ich die bekannte Methode von Merz benutzt, dabei wurde indessen statt des Cyankaliums das von Kopp vorgeschlagene handlichere gelbe Blutlaugensalz angewandt. Ich nahm gleiche Theile völlig entwässertes Blutlaugensalz und Kaliumsulfonaphtalat und habe die innige Mischung aus eisernen Retorten destillirt. Das α -Sulfonaphtalat lieferte ziemlich braunes Oel, die β -Verbindung dagegen festes gelbes Cyanür. In beiden Fällen hatten sich überdies Ammoniumcarbonat, Cyanammonium, Wasser und gegen das Ende der Destillation auch Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff gebildet.

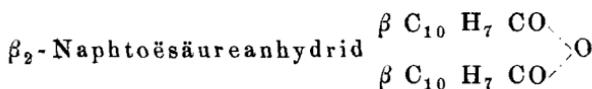
Die Destillation grösserer Sätze macht wegen schlechter Wärmeleitung Schwierigkeiten. Durch eingemischte Eisen- oder Kupferspähne lässt sich der Uebelstand nicht verbessern, da namentlich Kupferspähne im Dampf der Cyanüre leicht erglühen und beträchtliche Zersetzungen veranlassen. Ich habe trotzdem bei sorgfältig geleiteter Destillation bis zu 60 und 70 pCt. von der theoretischen Ausbeute an β - resp. α -Cyannaphtalin erhalten; das letztere entsteht immer etwas reichlicher wie die β -Verbindung.

Die rohen Cyanüre wurden umdestillirt und hierauf durch alkoholische Natronlauge verseift. Arbeitet man im offenen Gefässe, so ist amyalkoholische Lauge sehr zu empfehlen, da die Verseifung beim Siedepunkt des Amylalkohols, d. h. etwa 50° über demjenigen des Weingeistes, rasch vor sich geht. Nach durchgeführter Zersetzung des Cyanürs wurde der Amylalkohol durch Abdestilliren, dann durch Kochen des Rückstandes mit Wasser entfernt. Es ist hierbei zweckmässig, die alkoholische Reactionsmasse durch Salzsäure zu neutralisiren, da sonst leicht Spuren von Amylalkohol (Natriumamylat) zurückgehalten werden. Durch Uebersättigen mit Salzsäure erhielt ich weisse, krystallinisch-flockige Naphtoësäure, welche durch Auswaschen mit Wasser und schliesslich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein und in hübschen, weissen Nadeln erlangt wurde.

Die α -Säure schmolz in der Regel bei 160° , die β -Säure bei 181° . Einmal jedoch erhielt ich α -Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 140° , welcher auch von Merz zuerst für die α -Säure angegeben worden ist. Es ist mir weder durch Krystallisation, Sublimation oder sonst wie gelungen, diesen Schmelzpunkt zu erhöhen.

Von den Anhydriden der beiden Naphtoësäuren ist bis jetzt blos das α_2 -Anhydrid¹⁾ bekannt; ich habe nun auch die beiden anderen möglichen Anhydride dargestellt.

¹⁾ Diese Ber. I, 38.



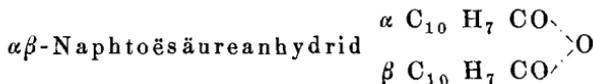
Zur Erlangung dieses Anhydrids wurden aequivalente Mengen von β -Naphtoylchlorid und bei 120° getrocknetem Calcium- β -Naphtoat so lange auf $150\text{--}160^\circ$ erhitzt, bis der Geruch des Naphtoylchlorids verschwunden war. Das gepulverte Reactionsprodukt habe ich zur Entfernung des Chlorcalciums mit Wasser ausgezogen, getrocknet, dann aus wasserfreiem Benzol und schliesslich aus Aether umkrystallisirt. Aus Aether krystallisirt das β_2 -Anhydrid in schönen, zu seiden-glänzenden Blättchen verwachsenen Nadeln, welche bei constant 133 bis 134° schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	81,35	80,98
Wasserstoff	4,50	4,29

Das β_2 -Anhydrid löst sich leicht namentlich in heissem Benzol, auch von siedendem Aether wird es ziemlich reichlich gelöst, dagegen nur wenig von kaltem. Durch kochendes Wasser wurde das Anhydrid allmählig in die zustehende β -Naphtoëssäure, durch siedenden Weingeist in deren Aethylaether übergeführt. Geschmolzenes Anhydrid bleibt lange flüssig.

Wie übrigens ein weiterer Versuch ergab, ist es bei der Darstellung des β_2 -Anhydrids vortheilhaft statt des Calcium- das Kalium-naphtoat anzuwenden.



Dieses Anhydrid wurde aus α -Naphtoylchlorid und Kalium- β -Naphtoat nach demselben Verfahren dargestellt wie das β_2 -Anhydrid.

Es gleicht der β_2 -Verbindung sehr, krystallisirt in feinen Nadeln, welche leicht zusammenbacken, schmilzt bei 126° und bleibt einmal geschmolzen ebenfalls sehr lange flüssig.

Ich wende mich nun zur Schilderung des



welches ich schon früher¹⁾ vorläufig erwähnt habe.

Das Keton wurde durch trockene Destillation von Calcium- β -Naphtoat dargestellt. Zuerst ging Naphtalin über, dann folgte in

¹⁾ Diese Ber. VIII, 1505.

reichlicher Menge ein rothbraunes, in der Vorlage rasch erstarrendes Oel; schliesslich verkohlte der Retorteninhalte unter Ausstossen gelber Dämpfe, welche indessen ein kaum bemerkbares Destillat gaben. Das erstarrte rothbraune Oel, vermuthlich β_2 -Dinaphtylketon, wurde nochmals destillirt und dabei als gelbe, krystallinische Masse erhalten; diese habe ich in ganz wenig heissem Chloroform gelöst und nun mit Aether versetzt; worauf schön seidenglänzende Blättchen anschossen. Durch ein einmaliges Umkrystallisiren wurde die Substanz ganz weiss erhalten, sie schmolz bei constant 164—164.5°.

Ihre Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	89,22	89,36
Wasserstoff	4,74	4,96

Das Keton löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und noch weniger in Aether. Mit Natronkalk gemengt und im Rohr auf circa 300—350° erhitzt, lieferte es neben Naphtalin β -Naphtoësäure.

Die Eigenschaften, namentlich der hohe Schmelzpunkt meines Ketons identificiren es mit dem Keton, welches Merz bei der Wechselwirkung von Naphtalin und β -Chlornaphtoyl als Nebenprodukt erhalten hat. Die Ausbeute an Keton war eine recht erhebliche und betrug bis zur Hälfte vom Gewicht des angewandten Calcium- β -Naphtoats.

Behufs der Erlangung von bromirten Naphtoësäuren bin ich u. a. auch von den Cyannaphtalinen ausgegangen.

Brom- α -Cyannaphtalin $C_{10}H_6BrCN$.

Ich habe frisch destillirtes α -Cyannaphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Brommenge in kleinen Portionen hinzugesetzt, wobei jeweilen Bromwasserstoff entwich. War alles Brom zugegeben, so erhitzte ich die Masse am Rückflusskühler, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich; der Schwefelkohlenstoff wurde hierauf abdestillirt, dabei hinterblieb ein flüssiger Rückstand, welcher indessen bald zu einer braungelben, festen Masse erstarrte. Diese Masse habe ich durch Digeriren und Waschen mit kaltem Alkohol von den färbenden Schmierer befreit und hiebei als feines, weisses Pulver erhalten. Durch Umkrystallisiren des Pulvers aus heissem Aether oder Chloroform oder Eisessig erhielt ich stets noch gelblich gefärbte Nadeln, welche indessen bei der Sublimation vollständig entfärbt wurden und in feine, rein weisse Nadeln übergingen. Die sublimirten wie unsublimirten Krystalle schmolzen durchaus gleich bei 147°.

Ihre Analyse ergab das Vorliegen eines Monobromcyannaphtalins $C_{10}H_6BrCN$.

1) Diese Ber. VI, 1238.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	57.03	56.89
Wasserstoff	2.75	2.58
Brom	34.06	34.25
		34.48

Ich habe die Brombestimmungen hier wie an anderen Orten nach der von Kopp¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt.

Das bromirte Nitril löst sich leicht in Chloroform ebenso in Benzol, ferner in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig, von den kalten Flüssigkeiten wird es nur wenig aufgenommen. Es riecht aromatisch; stark erhitzt, zersetzt sich das gebromte Nitril unter Ammoniak-Entwicklung.

Brom- β -Cyannaphtalin β C₁₀ H₆ Br. CN.

Ich habe diesen Körper genau ebenso dargestellt und gereinigt wie das α -Bromcyanür.

Die Analyse ergab die folgenden zur obigen Formel stimmenden Werthe:

Kohlenstoff	57.06
Wasserstoff	2.62
Brom	34.20

Das aus Lösungsmitteln angeschossene Brom- β -Cyannaphtalin bildete immer noch etwas gelbliche Nadeln, dagegen sublimirte es beim vorsichtigen Erhitzen zu schönen, weissen, breiten Nadeln, welche denen der Benzoësäure täuschend ähnlich sahen. Der Schmelzpt. lag bei 148—149°. Von Chloroform und Benzol wird das β -Bromcyanür leicht gelöst, wenig von kaltem Aether, Weingeist oder Eisessig, dagegen reichlicher in der Hitze.

Aus den gebromten Cyannaphtalinen habe ich die entsprechenden Naphtoësäuren und zwar zunächst die

Brom- α -Naphtoësäure α C₁₀ H₆ Br. CO₂ H.

dargestellt.

Zu dem Behuf wurde α -Bromcyanür mit alkoholischer Natronlauge während mehrerer Stunden unter Verschluss auf 140—150° erhitzt; die Zersetzung war dann vollständig, so dass die nach dem Verjagen des Weingeistes zurückgebliebene Masse von Wasser vollständig gelöst wurde. Durch überschüssige Salzsäure entstand in dieser Lösung ein weisser, flockiger Niederschlag, welchen ich ausgewaschen, getrocknet und hierauf durch Anschiessenlassen aus heissem Alkohol oder Eisessig in weissen, krystallinischen Körnern erhalten habe. Beim Erhitzen der Körner sublimirten feine Nadeln, welche

¹⁾ Diese Ber. VIII, 770.

sich oft farrenwedelartig gruppirten und bei 142° schmolzen. Denselben Schmelzsp. zeigten auch die Körner.

Die wie erwähnt erhaltene Säure löste sich sogar in kochendem Wasser fast gar nicht auf, nur wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig dagegen ziemlich reichlich in den heissen Flüssigkeiten, von Benzol wird sie leicht gelöst.

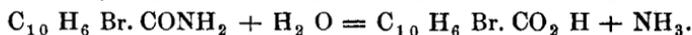
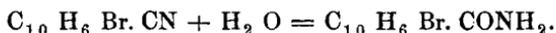
Die Analyse der Säure lieferte zur Formel $C_{10} H_6 Br. CO_2 H$ stimmende Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	52.87	52.58
Wasserstoff	2.87	2.78
Brom	32.25 32.31	31.87

Verseift man das Brom- α -Cyannaphtalin im offenen Gefäss resp. bei zurücklaufendem Destillat, so erhält man auch beim längeren Erhitzen als intermediäres Produkt ein gebromtes Naphtamid. Es scheidet sich, wenn man den Alkohol verjagt hat und die rückständige Reactionsmasse in Wasser aufnimmt, in unlöslichen, gelben Flocken ab, welche von heissem Alkohol gelöst werden und daraus in noch gelblichen Nadeln anschossen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren wurden schliesslich völlig weisse, breite Nadeln erhalten, die bei 240—241° schmolzen.

Diese Nadeln sind in Wasser und ebenso in Alkalien vollständig unlöslich; von siedendem Alkohol und Aether werden sie, wenn auch nicht gerade reichlich, gelöst; sie entwickelten ferner beim Erhitzen mit Natronkalk Ammoniak. Ihr Bromgehalt (gef. 31,74, ber. 32 pCt) stimmte zu demjenigen eines Monobromnaphtamids $C_{10} H_6 Br. CONH_2$; zudem lieferten die Nadeln beim stärkeren Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder weingeistiger Lauge ausser Ammoniak die bei 242° schmelzende Brom- α -Naphtoësäure, wodurch die Präexistenz des vorhin erwähnten Amids sicher steht.

Der Verseifungsprozess des Brom- α -Cyannaphtalins zeigt demgemäss zwei leicht zu erkennende successive Reactionsphasen.



Brom- β -Naphtoësäure $\beta C_{10} H_6 Br. CO_2 H$.

Diese Säure wurde aus dem Brom- β -Cyannaphtalin in genau derselben Weise gewonnen wie die Brom- α -Naphtoësäure aus dem Brom- α -Cyanür. Auch die bromirte β -Säure krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in weissen Körnern und sublimirt zu feinen, weissen Nadeln, welche bei 256° schmolzen. Die Schmelzpunktsbestimmungen der α - wie β -Säure haben ihre Schwierigkeit, da die beiden Säuren schon vor dem Schmelzen sehr beträchtlich sublimiren,

Die Analyse meiner Brom- β -Naphtoesäure gab die folgenden mit der Theorie stimmenden Werthe:

Kohlenstoff	52.51
Wasserstoff	2.97
Brom	31.43

Die Brom- β -Naphtoësäure ist auch in siedendem Wasser kaum löslich; von Alkohol, Aether und Eisessig wird sie in der Kälte nur unbedeutend, in der Hitze zwar reichlicher gelöst, doch immerhin merklich weniger als die α -Verbindung.

Auch bei der Verseifung des Brom- β -Cyannaphtalins habe ich ein indifferentes Zwischenprodukt beobachtet, welches bei längerer Einwirkung neben Ammoniak Brom- β -Naphtoësäure lieferte und hiernach zweifellos Brom- β -Naphtamid war.

Die gerade erhaltene geringe Menge reichte zu einer einlässlichen Untersuchung nicht aus.

Beim Schmelzen mit Aetzkali werden beide Bromnaphtoësäuren angegriffen und entstehen krystallisirende neue Säuren — wohl zweifellos Oxynaphtoësäuren. Näheres hierüber soll später folgen.

Ich habe die isomeren Bromnaphtoësäuren auch direct aus den zustehenden Naphtoësäuren nach Methoden dargestellt, welche aus der Benzoësäure Brombenzoësäure erhalten lassen.

Monobromnaphtoësäuren aus den Silbernaphtoaten mit Bromdämpfen.

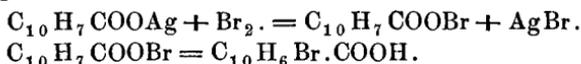
Es wurde hier der Hauptsache nach Peligots¹⁾ Verfahren zur Gewinnung der Brombenzoësäure benutzt.

Ich habe die Silbersalze der beiden Naphtoësäuren in einem geschlossenen Gefäss, welches in Ermangelung des Sonnenlichts an einem warmen Ort stand, so lange der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt, bis diese nicht mehr absorbirt wurden. Beim Oeffnen des Gefässes entwich etwas Bromwasserstoff. Die nunmehr gelblich gewordenen Silbersalze wurden mit Aether ausgezogen und die Lösungen verdunstet; dabei hinterblieb in beiden Fällen ein gelblicher Rückstand, welcher theilweise aus einem festen Körper, theilweise aus einem bald erstarrenden Oele bestand. Behufs der Reinigung habe ich die so erhaltenen rohen Säuren in Natronlauge gelöst, ihre Lösungen durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und dann mit Bariumchlorid gefällt. Die Bariumsalze lösten sich in kochendem Wasser; auf Zusatz von Salzsäure fielen die isomeren Bromnaphtoësäuren beide in gelblichen Flocken heraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig und schliessliches Sublimiren habe ich diese Säuren in weissen Nadeln erhalten; die α -Säure schmolz wie normal bei 242° , die β -Säure bei

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 28. 246.

256° Zum Ueberfluss wurde noch der Bromgehalt ermittelt und zutreffend gefunden.

Die Bildung der Brom- α -Naphtoësäure und Brom- β -Naphtoesäure aus den Silbernaphtoaten erfolgt offenbar im Sinne der folgenden Gleichungen:



Monobromnaphtoësäuren aus den Naphtoësäuren durch Erhitzen mit Brom und Wasser.

Erhitzt man die eine oder andere der Naphtalincarbonensäuren mit der molekularen Brommenge und etwas Wasser 8—10 Stunden lang auf 150—160°, so hat sich eine etwa chocoladebraune Masse gebildet; die Röhren öffneten sich unter bloss geringem Druck, da fast aller entstandener Bromwasserstoff im Wasser gelöst blieb. Ich habe die Reaktionsmasse gerieben, in Natronlauge gelöst, mit Thierkohle anhaltend gekocht, alsdann überschüssige Salzsäure zugesetzt: es fielen noch bräunlich gefärbte Flocken heraus, welche aus Alkohol umkrystallisirt, endlich sublimirt wurden und derart normale α - resp. β -Bromnaphtoësäure lieferten. Schmelzpkt. wie früher 242 und 256°.

Am ausgiebigsten und am leichtesten rein erhält man die

Monobromnaphtoësäuren aus den Naphtoësäuren in Eisessiglösung mit Brom.

Man löst die eine oder andere der Naphtoesäuren in wenig siedendem Eisessig und setzt zur noch heissen Lösung die äquivalente Menge von etwas Jod enthaltendem Brom — das Jod um der vollständigen Reaction willen. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne, fast weisse Körner in bedeutender Menge ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren die normalen Schmelzpkt. 242 und 256° der gebromten α - bez. β -Naphtoësäure zeigten. Dass diese Säuren wirklich vorlagen, bestätigte auch die Ermittlung ihres Bromgehalts. — Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation aus Eisessig liefert beim Eindampfen weitere gebromte Naphtoësäure übrigens in nicht gerade erheblicher Menge.

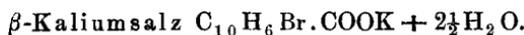
Das eben beschriebene Verfahren gestattet die isomeren Monobromnaphtoësäuren mit leichter Mühe in beliebigen Quantitäten darzustellen.

Ich habe endlich verschiedene Salze der isomeren monobromirten Naphtoësäuren untersucht. Diese Salze sind in der Regel weniger löslich wie die entsprechenden Naphtoate und haben bei 150° alles Krystallwasser verloren. Das Barium- und Calciumsalz lösen sich auch in heissem Wasser nur schwierig, sind sie jedoch einmal gelöst,

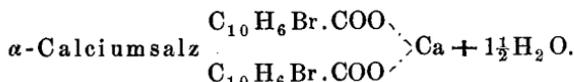
so muss die Lösung stark eingedampft werden, bevor eine Ausscheidung stattfindet.



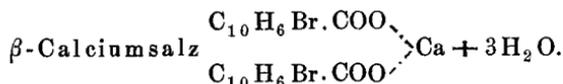
Kaliumgeh. der wasserfreien Verbindung gfd. 13.16, ber. 13,49 pC. Wird beim Eindampfen einer wässrigen Lösung als amorphe, weisse Masse erhalten, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löst.



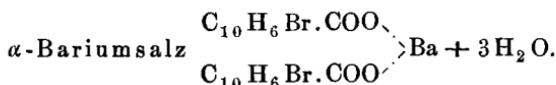
Gfd. 13.25 pCt. Kalium. Ebenfalls amorph, in Wasser etwas weniger leicht löslich wie die α -Verbindung.



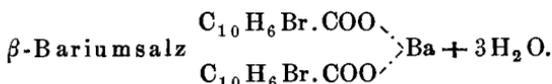
Gfd. 7.59, ber. 7.40 pCt. Calcium. — Krystallisirt in feinen, weissen Körnern, löst sich in 66,5 Theilen Wasser von 20^o.



Gfd. 7.55 pCt. Calcium, ber. s. a. a. O. — Bildet ebenfalls weisse Körner bis Warzen, welche 5000 Theile Wasser von 20^o zur Lösung bedürfen.



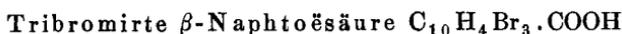
Gfd. 21.80, ber. 21.50 pCt. Barium. — Krystallisirt in schönen, weissen Nadeln; 1 Theil Salz löst sich in 59 Theilen Wasser von 21^o.



Gfd. 21.29, ber. 21.50 pCt. Barium. — Auch dieses Salz bildet schöne Nadeln; es löst sich erst in 4300 Theilen Wasser von 21^o.

Die Silbersalze, $C_{10}H_6Br.COOAg$ werden als flockige Niederschläge erhalten, welche, lufttrocken, weisse anhydrische Pulver bilden. Die α -Verbindung ergab 29.87, die β -Verbindung 30.60 pCt. Silber, ber. 30.17 pCt.

Von höhern bromirten Naphtoësäuren habe ich bis jetzt die tetrabromirten α und β , so wie die



dargestellt.

Zur Erlangung der eben genannten tribromirten Substanz wurde β -Naphtoësäure mit etwas mehr als drei Molekulan jodhaltigem Brom vermischt und im zugeschmolzenen Rohr, unter zeitweisem Herauslassen des entstandenen Bromwasserstoffs, schliesslich bis auf

circa 350° erhitzt. Bei der erforderlichen hohen Temperatur wird allerdings ein Theil der Säure zersetzt und es entsteht neben gebromten Naphtalinen auch Kohlendioxyd, das, wenn man die Reactions-gase durch Barytwasser streichen lässt, eine beträchtliche Fällung veranlasst. Der Röhreninhalt bildete schliesslich eine braune, feste Masse, welche ich fein gepulvert und dann wiederholt mit vielem verdünnten Ammoniak ausgekocht habe; die Extraction der gebromten Säure ist mühsam, da sich ihr Ammoniumsalz (ebenso Kalium- und Natriumsalz) sogar in kochendem Wasser nicht leicht löst. Beim Uebersättigen der klaren ammoniakalischen Auszüge mit Salzsäure fielen gelbbraune Flocken heraus; ich habe dieselben ausgewaschen und dann wiederum in siedendem ammoniakhaltigen Wasser gelöst; die Lösung secernirte beim Erkalten schöne, weisse, seidenglänzende Nadelchen eines Ammoniumsalzes. Die Säure dieses Salzes wurde durch Salzsäure abgeschieden, dann wiederholt aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

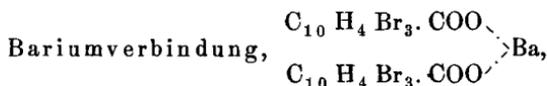
Ihre Analyse ergab das Vorliegen von tribromirter Naphtoësäure.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	32.12	32.27
Wasserstoff	1.36	1.22
Brom	59.15	58.68

Die tribromirte β -Naphtoësäure löst sich in kaltem Alkohol, Aether oder Eisessig nur ziemlich schwer auf; weit mehr in den heissen Flüssigkeiten, von denen sie beim Erkalten in feinen, weissen Körnern abgesetzt wird. In Wasser ist die Säure fast ganz unlöslich, auch in Alkalien löst sie sich schwer auf — besonders wenn ein Ueberschuss von Alkali da ist. Die Säure schmilzt constant bei 269—270°; sie sublimirt in feinen Nadeln unter theilweiser Verkohlung.

Die Ausbeute an tribromirter β -Naphtoësäure ist wegen der früher erwähnten Spaltung beim Bromiren nicht bedeutend. Von den Salzen der tribromirten Säure bilden die Ammonium-, Kalium- und Natriumverbindung schöne Nadeln oder Blättchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

Durch Ausfällen des Ammoniumsalzes mit Chlorbarium wurde die



erhalten. Gfd. 14.37, ber. 14.37 pCt. Barium. Weisses, anhydrisches, in Wasser unlösliches Pulver.

Tetrabromirte α - und β -Naphtoësäure.

Bei der Darstellung dieser Säuren bin ich ähnlich verfahren wie bei derjenigen der tribromirten β -Naphtoësäure. Es wurde je ein Molekül α - bez. β -Naphtoësäure mit 4—5 Molekül Brom und etwas Jod graduell höher schliesslich bis auf circa 350° erhitzt. Auch hier

war die Bildung von Kohlendioxyd und gebromten Naphtalinen wahrzunehmen. Ich habe im Weiteren die Reactionsmasse mit Ammoniak oder auch Natriumhydrat enthaltendem Wasser ausgekocht, die gelösten Säuren wurden durch Salzsäure ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol und Eisessig gereinigt.

Die derart erlangte

Tetrabromirte α -Naphtoësäure, $C_{10}H_3Br_4 \cdot COOH$, bildete kleine, körnige Krystalle; sie schmilzt bei 239^0 und sublimirt in feinen, büschelig vereinigten Nadeln, welche oft flaumartig aussehen. Am besten löst sich die Säure in Eisessig; auch von siedendem Alkohol und Aether wird sie ziemlich leicht aufgenommen, fast gar nicht von kaltem Benzol; in reinem Wasser ist die tetrabromirte α -Säure ganz unlöslich, in alkalihaltigem Wasser schwer löslich.

Ihre Analyse ergab:

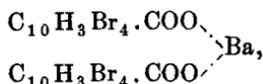
	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	27.21	27.04
Wasserstoff	1.26	0.81
Brom	65.38	65.57

Die tetrabromirte β -Naphtoesäure wird aus Eisessig gleichfalls in körnigen Bildungen erhalten; sie schmilzt bei $259-260^0$ und sublimirt in feinen Nadeln unter theilweiser Verkohlung, wie die α -Säure es auch thut. Die Löslichkeitsverhältnisse der β -Säure gleichen durchweg denjenigen der isomeren α -Substanz, Eisessig ist beiderorts das beste Lösungsmittel.

Die Analyse der tetrabromirten β -Naphtoesäure ergab die folgenden Werthe:

Kohlenstoff	27.23
Wasserstoff	1.12
Brom	65.26

Durch Ausfällen der Ammoniums Salze von der tetrabromirten α - und β -Säure mit Chlorbarium habe ich ihre Bariums Salze dargestellt. Es sind beides weisse, in Wasser unlösliche, pulverförmige Körper, welchen, nach dem Trocknen bei 120^0 , dieselbe Formel:



zukam. Gfd. beim α -Salz 12.05, beim β -Salz 11.90 pCt. Barium, ber. 12.33 pCt.

Versuche über die Oxydationsprodukte der gebromten Naphtoësäuren sind eben noch im Gang und hoffe ich in einiger Zeit Näheres darüber mittheilen zu können.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.