

nur noch über die in England ausgeführten wissenschaftlichen Arbeiten und in Folge des unter 4 verzeichneten Vorstandsbeschlusses, nicht mehr gleichzeitig über die englischen Patente berichten wird. Man einigt sich über ein Honorar, welches der Schriftführer beauftragt wird, Hrn. Gerstl anzubieten.

6) Eine aus den HHrn. J.F. Holtz, C.A. Martius, C. Scheibler, H. Vogel und H. Wichelhaus bestehende Commission, welche das Recht der Cooptation erhält, wird mit den Vorbereitungen zu dem zur Feier des zehnjährigen Bestehens der Gesellschaft zu veranstaltenden Festessen, sowie mit der Feststellung eines geeigneten Tages für dasselbe betraut.

7) In Anbetracht des stets wachsenden Umfangs der Berichte und der damit steigenden Druckkosten, welche schon jetzt die Einnahmen der Gesellschaft fast vollständig absorbiren, fordert der Vorstand den Redacteur und die Publications-Commission auf, in Zukunft strenger bei der Aufnahme namentlich längerer Abhandlungen in die Berichte zu verfahren.

8) Der Schriftführer theilt mit, dass er eine an das Bureau adressirte Zusendung, welche die von dem verstorbenen Professor A. Oppenheim der Gesellschaft vermachte Bibliothek enthalte, in Empfang genommen habe. Behufs Aufstellung derselben wird der Bibliothekar ermächtigt, geeignete Schränke anfertigen zu lassen.

9) In Zukunft sollen in den Protocollen der Gesellschafts-Sitzungen nur die Titel der als Geschenke der Bibliothek überwiesenen Bücher und Schriften abgedruckt werden.

Der Schriftführer:
Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Mittheilungen.

31. Å. G. Eckstrand: Ueber ein Trinitronaphtol.

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz und W. Weith.)
(Eingegangen am 21. Oct. 1877; verl. i. d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Die bisherigen Versuche um die Darstellung eines trinitirten Naphtols sind erfolglos geblieben. Da indessen ein solcher Nitrokörper schon für sich, als Analogon der Pikrinsäure, und ferner um der zu erwartenden Derivate ein grösseres Interesse bietet, so habe ich — auf Veranlassung der Herren Merz und Weith — seine Bereitung in verschiedener Weise zunächst aus dem Dinitronaphtol versucht und ist sie mir nach einigen vergeblichen Anläufen auch gelungen.

Die höhere Nitriren des gewöhnlichen Dinitronaphtols hat besondere Schwierigkeiten. Schon Hr. Martius ¹⁾ führt an, dass das Dinitronaphtol von kalter Salpetersäure unverändert gelöst, beim längeren Kochen mit der Säure aber unter Bildung von Oxalsäure und Phtalsäure zersetzt werde, eine Trinitroverbindung war nicht zu erhalten. Ich kann die leicht vor sich gehende Zersetzung des Dinitronaphtols nur bestätigen, sie tritt schon auf dem Wasserbade ein, trotzdem gelingt aber die Darstellung einer Naphtopikrinsäure auf dem folgenden Wege.

Man übergiesst Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure, der Kolben kommt in's Wasserbad und wird unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang auf 40—50°, doch nicht höher erwärmt; eine klare Lösung fand nicht statt. — Die Reactionsmasse wurde schliesslich in viel Wasser eingegossen und der hiebei entstandene gelbe, flockige Niederschlag tüchtig ausgewaschen. Er ist im Wesentlichen eine Mischung von Naphtopikrinsäure und noch unverändertem Dinitronaphtol. Dieses letztere lässt sich durch Auskochen zunächst mit Weingeist, dann mit nicht zu viel Eisessig grossentheils entfernen, worauf man die wenig lösliche Naphtopikrinsäure aus vielem siedenden Eisessig wiederholt umkrystallisirt, bis sie endlich völlig rein ist bez. bei constant 176° schmilzt.

Hier sei noch erwähnt, dass die Krystallisationen des noch nicht ganz reinen Trinitronaphtols sofort nach dem Erkalten der Mutterlauge abzufiltriren sind, indem sonst nicht selten nachträglich und mitunter erst nach Stunden noch etwas Dinitronaphtol anschießt. Die unter solchen Umständen gebildeten, charakteristischen, gelben Nadeln des Dinitronaphtols lassen dasselbe leicht erkennen.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung des neu erlangten Nitrokörpers ergab das Vorliegen einer Naphtopikrinsäure: $C_{10}H_4(NO_2)_3OH$.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	43.7	43.0
Wasserstoff	2.0	1.8.

Die Ausbeute an Trinitronaphtol betrug nie mehr wie etwa 20 bis 25 pCt. vom Gewicht der angewandten Dinitroverbindung. Es ist mir nicht gelungen, diesen Ertrag durch etwas stärkeres Erwärmen beim Nitriren zu erhöhen, da die Trinitroverbindung zu rasch zerstört wurde.

Während das Dinitronaphtol aus Eisessiglösung sogar in zolllangen Prismen zu erlangen ist, habe ich die Trinitroverbindung nur in kleinen Krystallen erhalten können. Sie schießt aus ihrer heiss ge-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1868, 80.

sättigten Lösung in Eisessig in kleinen, hellgelben und lebhaft flimmernden Blättchen oder Prismen an, geht die Abkühlung sehr langsam vor sich, so entstehen dunkler gefärbte, übrigens ebenfalls lebhaft glänzende und scheinbar rhombische Krystalle.

Das Trinitronaphtol löst sich in 364 Theilen kaltem, relativ viel leichter in heissem Eisessig, von Alkohol und Benzol wird es nur wenig aufgenommen. Auch in siedendem Wasser löst sich die Trinitroverbindung etwas auf und schießt daraus in kleinen, goldglänzenden Nadeln an. Der Schmelzpunkt der reinen Trinitroverbindung liegt bei 176° (uncorr.) d. i. um 38° höher wie derjenige des α -Dinitronaphtols.

Ich habe verschiedene Salze des Trinitronaphtols (Naphtopikrate) untersucht.

Kaliumsalz $C_{10}H_4(NO_2)_3OK + H_2O$. Die lufttrockene Verbindung verlor bei 130° 4.7 pCt. Wasser, berechnet für 1 Mol. Krystallwasser 5.3 pCt. Entwässertes Salz gefunden 12.0, berechnet 12.3 pCt. Kalium. Die Kaliumverbindung entsteht leicht beim Kochen des Trinitronaphtols mit Potaschelösung. Krystallisirt aus verdünnten Lösungen sehr hübsch in rothen, dem Azobenzol ähnlichen Blättchen, dagegen in Nadeln aus concentrirten Lösungen; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 397 Theilen Wasser. Das entwässerte Salz ist orangepelb.

Natriumsalz $C_{10}H_4(O_2)_3ONa + H_2O$. Die lufttrockene Verbindung verlor bei 160° 5 pCt. Wasser, berechnet 5.6 pCt. Der orangegelbe Rückstand lieferte 7.3 pCt. Natrium, berechnet 7.6 pCt. Das Natriumsalz bildet rothe, prismatische Krystalle, welche sich in 35 Theilen kalten Wassers lösen.

Das Ammonsalz schießt in langen, orangefarbenen Nadeln an, die 633 Theile kaltes Wasser zur Lösung bedürfen.

Bariumsalz $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$. Verlor bei 130° 5.8, berechnet 6.1 pCt. Wasser. Der Rückstand lieferte 19.0, berechnet 19.7 pCt. Barium. Gelbe Nadeln, werden beim Erhitzen roth, lösen sich in 1106 Theilen kalten Wassers.

Calciumsalz $[C_{10}H_4(NO_2)_3O]_2Ca + 3\frac{1}{2}H_2O$. Verlor bei $130-150^{\circ}$ 9.4 und 9 pCt. Wasser, berechnet 9.5 pCt. Die entwässerte Verbindung gab 6.9 pCt. Calcium, berechnet 6.7 pCt. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln, lösen sich in 265 Theilen kalten Wassers.

Das Bleisalz wird als hellgelber, das Silbersalz als orangefarbener Niederschlag erhalten; beide Verbindungen lösen sich in vielem siedenden Wasser und krystallisiren in gelben Nadeln.

Die Salze der Naphtopikrinsäure zeigen überhaupt bedeutendes Krystallisationsvermögen, sie werden von heissem Wasser durchweg weit leichter aufgenommen wie von kaltem und sind auch in Weingeist löslich. Erhitzt, verpuffen sie.

Durch Reductionsmittel wird das trinitrirte Naphtol leicht angegriffen. Nimmt man Zinn und concentrirte Salzsäure, so tritt schon beim gelinden Erwärmen eine heftige Reaction ein, die auch ohne weitere Wärmezufuhr fortschreitet und vollständig wird. Dabei ist eine braune Lösung entstanden; sie setzt beim Erkalten und längerem Stehen eine krystallinische Masse ab, welche sich umkrystallisiren lässt und dabei in wohl ausgebildeten, farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten wird.

Die lufttrockene Verbindung verlor bei 100° 3.3 pCt. Wasser, der Rückstand gab 24.1 pCt. Zinn, während das Zinn-Triamidonaphtoldoppelsalz:



3.5 pCt. Wasser und 24.1 pCt. Zinn verlangt.

Erhitzt, färbt sich dieses Salz roth, ebenso veranlasst viel Wasser eine intensiv rothe Lösung, welche durch Eisenchlorid in's Braunschwarze umschlägt.

Wird das Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft, so krystallisiren schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln — wahrscheinlich das Chlorhydrat eines Triamidonaphtols. Die feuchte Substanz färbt sich an der Luft roth, ebenso entstehen durch Eisenchlorid rothgefärbte Produkte, welche sich wahrscheinlich an das Diimido- und Oximidonaphtol aus Diamidonaphtol¹⁾ anschliessen und die Brücke zu einem Naphtazarin bilden dürften.

Es war mir nicht möglich, die Arbeit über die α -Naphtopikrinsäure in Zürich abzuschliessen, ich werde indessen die Untersuchung im Einverständniss mit den Herren Merz und Weith nicht aufgeben, sondern andern Orts zu Ende führen. Dagegen sollen Versuche über Abkömmlinge des β -Dinitronaphtols und namentlich um eine β -Naphtopikrinsäure in Zürich vorgenommen werden.

32. Georg Zetter: Beiträge zur Kenntniss der Chlor- und Bromderivate des Phenanthrens.

(Dissertation, Zürich 1877.)

(Aus dem Univ.-Laborat. in Zürich, mitgetheilt von V. Merz u. W. Weith.)
(Eingegangen am 21. Octob. 1877; verl. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Wie die Untersuchungen von Krafft und Merz²⁾ „Ueber die Reactionsverhältnisse einiger Kohlenwasserstoffe bei energischer Chlorirung“ und zahlreiche weitere Versuche von Ruoff³⁾ zeigen, werden durch das Chlor zumal bei hoher Temperatur und unter Druck viele

¹⁾ Martius und Griess, Ann. Chem. Pharm. 184, 375. Gräbe und Ludwig ibid. 158, 312.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1296.

³⁾ Ebendasselbst IX, 1490.