

Auf Pentacetäsculin berechnet, entspricht das Mittel aus diesen Werthen ziemlich genau dem Verhältniss von  $C_{15}H_{11}Ac_3O_9$  zu  $3MgO$ .

Das seiner Zeit als Hexabenzoylderivat angesprochene Produkt der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Aesculin könnte recht wohl auch als Pentabenzoyläsculin gedeutet werden, da beide, bei gleichem Wasserstoffgehalt, nur 0.9 pCt. Differenz im Kohlenstoffgehalt zeigen.

Das Hauptprodukt der Einwirkung des kochenden Anilins auf Aesculetin wurde allerdings nur als braunes Pulver erhalten, aber die Analysen verschiedener Präparate lassen genügend ersehen, dass zwei Anilinresidua in das Aesculetin eintreten und die Verbindung der Formel  $C_9H_6O_4 + 2C_6H_7N - 2H_2O$  entspricht.

Es wurde gefunden:

							Berechnet
C	75.6	76.4	76.5	76.9	76.7	77.2	76.9 pCt.
H	4.95	5.4	5.5	4.9	4.9	5.1	4.9 -

Vier verschiedene Chloroplatinate gaben Platingehalte, welche der Formel  $H_2PtCl_6, 2C_{21}H_{16}N_2O_2$  gut entsprechen.

Es wurde erhalten:

					Berechnet
Platin	18.2	18.5	18.66	18.7	18.5 pCt.

Allerdings bin ich heute nicht mehr der Ansicht, dass die beiden Anilinresidua in zwei Gruppen (CHO) eintreten.

Es ist offenbar, dass ich früher, dem gefundenen Magnesiumgehalt entsprechend, in den Acetylderivaten des Aesculins und des Aesculetins ein Acetyl zu viel angenommen hatte. Die Widersprüche zwischen den mit verschiedenen analytischen Methoden erhaltenen Resultate sind im Vorstehenden genügend erklärt. Es kommt mir nicht zu auf das einzugehen, was aus der Thatsache, dass Aesculin und Aesculetin Magnesiumsalze und Anilide zu bilden vermögen, heute bezüglich der Constitution jener Körper geschlossen werden kann, da diese Frage gänzlich in das von Liebermann und Knietsch bearbeitete Untersuchungsgebiet gehört.

Florenz, Oktober 1880.

#### 469. G. Koelle: Ueber Naphtolderivate.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CCCXXVIII.]

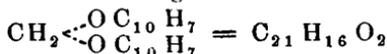
Naphtoläther einwerthiger Alkoholradikale sind bekannt. Die folgenden Untersuchungen bezwecken die Herstellung von Naphtoläthern mit zweiwerthigen Alkoholradikalen.

An erster Stelle liess ich auf  $\beta$ -Naphtol (6 g), welches mit Natronlauge in geringem Ueberschuss gelöst war, etwa 11 g Methy-

Ienjodid unter Zusatz von Alkohol im geschlossenen Rohr einige Stunden lang im Wasserbade einwirken. Nach dem Erkalten fanden sich im Rohr feine, lange Krystalle, die aus Alkohol in leicht zerbrechlichen, seidenglänzenden Nadeln anschliessen, bei 133—134° C. schmelzen, halogenfrei sind und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	I.	II.	Berechnet
C	83.49	83.90 pCt.	84.00 pCt.
H	5.80	5.77 -	5.73 - .

Den berechneten Zahlen liegt die Formel:

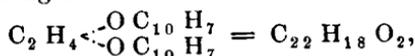


zu Grunde, so dass der Körper als Methylen( $\beta$ )dinaphtyläther anzusprechen ist.

Bei analoger Behandlung von  $\beta$ -Naphtolnatrium mit Aethylenbromid resultirten Krystallisationen, die aus einem in Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Körper bestanden; der letztere ist ebensowenig in Wasser und Aether, etwas besser in Eisessig löslich. Aus 100 g Benzol vermag man circa  $\frac{1}{2}$  g der Verbindung umzukrystallisiren. Sie bildet weisse, glänzende Blättchen und schmilzt constant bei 217° C. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lieferten folgende Resultate:

	I.	II.	Berechnet
C	84.10	83.84 pCt.	84.08 pCt.
H	6.06	6.07 -	5.73 - ,

welche, wie ein Blick auf die berechneten Werthe zeigt, die vorliegende Verbindung als

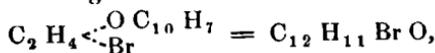


d. h. als Aethylen( $\beta$ )dinaphtyläther charakterisiren.

Der gleichzeitig entstandene, in Alkohol lösliche Körper krystallisirt in schönen, zuweilen gefärbten Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren weiss erscheinen und bei 96° schmelzen. Die bei 60—70° und schliesslich über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	57.98 pCt.	57.37 pCt.
H	4.53 -	4.38 -
Br	31.65 -	31.88 - ,

wonach eine Verbindung der Formel:



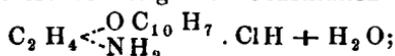
d. h. Aethylen( $\beta$ )naphtylbromäther vorliegt.

In der Absicht, das Bromatom der vorstehenden Verbindung durch einen Amidorest zu ersetzen, digerirte ich dieselbe mit überschüssigem,

alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Gefäss 5—6 Stunden bei 100°. Die Masse krystallisirte beim Erkalten und wurde durch Verdunsten auf dem Wasserbade von Alkohol und Ammoniak befreit. Der Rückstand enthielt neben Bromammonium einen in Wasser ziemlich leicht löslichen Körper, dessen wässrige Lösung mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt wurde; nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine amorphe Masse zurück, die sich zum grössten Theil in warmer, verdünnter Salzsäure löste und daraus in sternförmig vereinten Nadeln krystallisirte; selbige zeigten über Schwefelsäure getrocknet, einen Chlorgehalt von:

I.	II.
14.30 pCt.	14.42 pCt.,

welcher einem Salze von folgender Constitution entsprechen würde:



aus dieser Formel berechnet sich ein Gehalt von 14.70 pCt. Cl.

Die Substanz bei 100° zu trocknen, ist unstatthaft, da bei dieser Temperatur auch Salzsäure zu entweichen scheint. Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Platinchlorid lange, häufig zu radialfaserigen Massen vereinte Nadeln, deren Platingehalt sich ergab zu:

I.	II.
24.88 pCt.	24.84 pCt.,

berechnet für  $\left[ \text{C}_2 \text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \vdots \\ \text{C}_{10} \text{H}_7 \\ \vdots \\ \text{NH}_2 \end{array} \right. \cdot \text{ClH} \right]_2 \text{Pt Cl}_4$ ; Pt = 25.10 pCt.

In weiterer Uebereinstimmung hiermit wurde gefunden:

	I.	Berechnet
C	36.87 pCt.	36.62 pCt.
H	3.36 -	3.56 -

Die im vorliegenden Platinsalz enthaltene Basis, die als Aethylen-( $\beta$ )naphthylamidoäther zu bezeichnen wäre,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_7$ , liess sich noch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustand erhalten.

Weiterhin unterwarf ich den Bromäther der Einwirkung des Anilins; schon bei der Siedetemperatur dieser Base findet nach kurzer Zeit offenbar unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure eine Reaktion statt. Die resultirende Masse erstarrt, in Alkohol ausgegossen und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kugelförmig angeordnete Blättchen, die längere Zeit bei 40—50° und schliesslich, über Schwefelsäure getrocknet, bei 75° C. schmelzen. Die Substanz ist eine Basis, insofern sie mit Säuren, z. B. Salz- oder Salpetersäure mehr oder minder gut krystallisirende Salze bildet. Die freie Basis ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	82.01 pCt.	82.13 pCt.
H	6.94 -	6.46 - ,

kann mithin als:

Aethylen( $\beta$ )naphtylanilidoäther  $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} O C_{10} H_7 \\ \vdots \\ N H C_6 H_5 \end{array} \right.$   
bezeichnet werden.

Das  $\alpha$ -Naphthol scheint etwas schwieriger zu reagiren, als die  $\beta$ -Verbindung, dennoch gelingt es bei analoger Behandlung mit Aethylenbromid einen Körper zu erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus 96 procentigem Alkohol in schönen, weissen Krystallblättchen anschießt, nach dem Trocknen jedoch etwas grau wird, und dessen Schmelzpunkt bei 125—126° liegt. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	84.06 pCt.	84.08 pCt.
H	5.65 -	5.73 - ,

so dass die neue Verbindung als Aethylen( $\alpha$ )dinaphthyläther aufgefasst werden muss, von gleicher Zusammensetzung, wie die  $\beta$ -Verbindung:  $C_2H_4 \left\langle \begin{array}{l} O C_{10} H_7 \\ \vdots \\ O C_{10} H_7 \end{array} \right.$

Ich hoffe in einiger Zeit weitere Mittheilungen machen zu können.

#### 470. Peter Griess: Ueber $\beta$ -Naphtholdisulfosäuren und Dioxynaphthalindisulfosäure.

(Eingegangen am 27. Oktober.)

Die nachstehende Untersuchung habe ich schon vor längerer Zeit, ja zum Theil schon vor einigen Jahren, und zwar vorzugsweise aus technischen Rücksichten ausgeführt. Ich veröffentliche dieselbe jetzt — so unvollständig sie auch sein mag —, weil ich in Erfahrung gebracht habe, dass die Bearbeitung dieser Säuren auch von anderer Seite in Angriff genommen worden ist.

##### I. $\beta$ -Naphtholdisulfosäuren.

Soweit meine Versuche reichen, sind nur zwei isomere  $\beta$ -Naphtholdisulfosäuren darstellbar, und zwar bilden sich dieselben stets, wenn  $\beta$ -Naphthol mit der zwei- bis dreifachen Menge gewöhnlicher starker, oder besser rauchender Schwefelsäure bei einer Temperatur von 100—110° so lange behandelt wird, bis sich in der entstandenen, braunen Lösung kein unverändertes  $\beta$ -Naphthol mehr nachweisen lässt. Selbstverständlich geht der Bildung der  $\beta$ -Naphtholdisulfosäuren diejenige der  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäure <sup>1)</sup> voraus, und hat man bei der Reaktion die

<sup>1)</sup> Diese Säure ist bereits von Schaeffer beschrieben worden. Ann. Chem. Pharm. 152, 296.