

Zwischenbehandlung mit Salzsäure ganz umgeben. Man erhält schliesslich eine beträchtliche Ausbeute an Pikrinsäuredoppelverbindung, die namentlich für die Aethylverbindung in schönen bei 120° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Aus der von den Krystallen abgessaugten Mutterlauge erhält man bei der Concentration neue Anschüsse. Die Pikrinsäuredoppelverbindung zersetzt man mit wässerigem Ammoniak in der Kälte, wodurch die Alkylanthracene zurückblieben. Da diese so etwas Pikrinsäure zurückhalten, krystallisirt man sie einmal aus Alkohol um. Für das so gebildete Amylanthracen wurden die sämmtlichen früher beschriebenen Eigenschaften constatirt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	91.96	91.94 pCt.
H	8.26	8.06 -

Aethylanthracen  $C_6H_4$   $\begin{array}{c} \diagup C(C_2H_5) \\ \diagdown CH \end{array}$   $C_6H_4$  ist in Alkohol viel

leichter als die Butylverbindung löslich und krystallisirt daraus in zu Kugeln gruppirten grossen Blättern, die bei 60—61° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	92.82	93.20 pCt.
H	6.84	6.80 -

Es ist mit Fittig's Atronol und Goldschmiedt und Hepp's Dimethyltolan isomer. Wie leicht ersichtlich, sind homologe Anthracene der nämlichen Constitution jetzt leicht und in grosser Menge darstellbar sind.

### 155. P. Jacobson: Ueber einige Verbindungen der $\beta$ -Reihe des Naphtalins.

(Eingegangen am 1. April.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei einem Vergleich mit der gut durchforschten  $\alpha$ -Reihe der Naphtalin-Derivate zeigt die  $\beta$ -Reihe noch mancherlei Lücken, deren Ausfüllung von Interesse wäre. Da das  $\beta$ -Naphtylamin sich neuerdings leicht beschaffen lässt, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebermann versucht, von diesem ausgehend, einige neue Verbindungen der  $\beta$ -Reihe darzustellen.

Zur Reinigung des rohen  $\beta$ -Naphtylamins wurde dasselbe Verfahren angewandt, das seitdem auch von Cosiner <sup>1)</sup> angegeben wurde, auf dessen Beschreibung ich daher verzichte. Von den Salzen wurde auch das noch nicht beschriebene salpetersaure  $\beta$ -Naphtyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 58.

amin dargestellt, welches farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen von der Formel  $C_{10}H_7(NH_2), HNO_3$  bildet.

	Gefunden	Berechnet
C	58.29	58.25 pCt.
H	5.47	4.85 -

$\beta$ -Jodnaphtalin,  $C_{10}H_7J$ . Die Ueberführung des  $\beta$ -Naphtylamins in die entsprechende Chlor- und Bromverbindung ist bereits von Liebermann und Palm <sup>1)</sup> ausgeführt worden; das  $\beta$ -Jodür indessen ist noch nicht bekannt. Dasselbe bildet sich glatt, wenn man schwefelsaures  $\beta$ -Diazonaphtalin mit Jodwasserstoffsäure behandelt, indessen ist die Isolirung der Diazoverbindung zu seiner Darstellung nicht nöthig. Man verfährt am besten, wie folgt: Schwefelsaures  $\beta$ -Naphtylamin wird mit Wasser und der äquivalenten Menge Schwefelsäure zu einem Brei angerührt; durch allmählichen Zusatz einer Lösung von 1 Aequivalent Kaliumnitrit erhält man eine Lösung der schwefelsauren Diazoverbindung. Beim allmählichen Vermischen derselben mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 (auf 1 g Sulfat 2 g Säure) tritt unter Abscheidung eines scharlachrothen Niederschlags stürmische Gasentwicklung ein. Man erwärmt gelinde bis zum Aufhören derselben; der Niederschlag schmilzt zu einem schweren Oel, das beim Erkalten zu einem krystallinischen Kuchen erstarrt. Dieser wird, nachdem er mit Wasser gut ausgewaschen worden, mit Alkohol extrahirt, die filtrirte Lösung kalt mit ziemlich viel Wasser versetzt; nach kurzer Zeit findet man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen vor. Dieselben stellen nach dem Trocknen ein schwach bräunlichgelbes, leicht zusammenbackendes Pulver — fast reines Jodür — dar. Zur vollständigen Reinigung bietet seine Eigenschaft, mit Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen, ein bequemes Mittel; die Analyse der so erhaltenen, ein weisses Pulver bildenden Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	47.40	47.24
H	3.05	2.76
J	50.12	50.00
	<u>100.57</u>	<u>100.00</u>

Das  $\beta$ -Jodnaphtalin bildet farblose Blättchen und ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich und schmilzt bei  $54.5^{\circ}$ .

Die Versuche, aus dem Jodür mittelst der Fittig'schen Reaction die  $\beta$ -Homologen des Naphtalins, von denen kürzlich Reingruber <sup>2)</sup> das  $\beta$ -Methylnaphtalin mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Steinkohlentheer isolirte, synthetisch darzustellen, waren bisher erfolglos.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 267.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 206, 867.

Erwähnenswerth scheint mir, dass das  $\beta$ -Jodnaphtalin der vereinten Einwirkung von Natrium und Alkyljodür (es wurde  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$  angewandt) in absolutem Aether bei 12stündigem Kochen der Hauptmenge nach widersteht. Der nach dem Verdunsten der von Natrium und Jodnatrium filtrirten Lösung bleibende Rückstand ist stark jodhaltig, und durch Destillation mit Wasserdämpfen lässt sich aus ihm das Jodür rein wiedergewinnen. Ebenso wenig wirkte Zinkäthyl auf die ätherische Lösung bei zweistündigem Erwärmen auf  $100^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr ein. Dagegen wird bei der Einwirkung von Natrium und Jodäthyl in einem höher siedenden Lösungsmittel, wie Benzol und Toluol, das Jodatome aus dem Naphtalinkern eliminirt. Das Reaktionsprodukt besteht nun aber zum grössten Theil aus Naphtalin, das an seinem charakteristischen Verhalten bei der Sublimation und beim Erstarren, sowie dem Schmelzpunkt ( $78.5^\circ$ ) erkannt wurde. In den höher siedenden Oelen, die erst im Schnee zu blumenkohlartigen Massen erstarren, ist Aethylnaphtalin jedenfalls enthalten; die Isolirung der reinen Verbindung ist indessen bisher aus den auch bei Anwendung von nicht unerheblichen Mengen Ausgangsmaterial äusserst geringen Quantitäten jener Oele nicht gelungen.

Es erschien mir wünschenswerth, zu versuchen, auf dem Weg, der Liebermann und Dittler<sup>1)</sup> vom  $\alpha$ -Acetnaphtalid durch das Mononitroacetnaphtalid, Nitronaphtol und Amidonaphtol zum gewöhnlichen Naphtochinon führte, vom  $\beta$ -Acetnaphtalid ausgehend zu dem von Stenhouse und Groves entdeckten  $\beta$ -Naphtochinon<sup>2)</sup> zu gelangen, für welches die Stellung beider Sauerstoffatome in demselben Kerne und des einen an der  $\beta$ -Stelle nachgewiesen ist. Wurde man so zum  $\beta$ -Naphtochinon geführt, so durfte man hoffen, auch über die Stellung des anderen Sauerstoffatoms Aufschluss zu erhalten, da sich in dem ersten Glied jener Reihe, dem Mononitroacetnaphtalid, durch successive Eliminirung der Acetyl- und Amidgruppe die Stellung der Nitrogruppe ermitteln lassen würde. Dies wäre für die Aufklärung des mit unsern gegenwärtigen Anschauungen von den Chinonen nicht recht in Einklang stehenden, zweiten Naphtochinons von grosser Wichtigkeit.

Mononitro- $\beta$ -Acetnaphtalid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$ . Rührt

man 3 Theile  $\beta$ -Acetnaphtalid mit 4 Theilen Eisessig zu einem Brei an und setzt dann 1.5 Theile rauchende, abgeblasene Salpetersäure tropfenweise unter Abkühlung dazu, so entsteht eine tiefrothe Lösung, aus welcher sich in Winterkälte nach 1 bis 2 Tagen Krystallkrusten absetzen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 183, 228.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 153.

gelbe Nadeln, die in Alkohol und Eisessig leicht, in heissem Wasser etwas löslich sind und den Schmelzpunkt  $123.5^{\circ}$  zeigen.

	Gefunden	Berechnet
N	12.09	12.15 pCt.

Mononitro- $\beta$ -Naphthol,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ NO_2 \end{array} \right.$ . Gegen kochende Natronlauge verhält sich diese Verbindung ebenso wie das von Andreoni

und Biedermann dargestellte Nitro- $\alpha$ -Acetnaphthalid<sup>1)</sup>. Unter Ammoniakentwicklung entsteht eine rothgelbe Lösung, aus welcher beim Erkalten das Natronsalz eines Nitronaphtols in feinen, haarförmigen Krystallen anschießt. Aus der Lösung des Natronsalzes fällt Essigsäure das Nitronaphtol als eigelben, flockigen Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in derben, bei  $103^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich löslich sind, erhalten.

	Gefunden	Berechnet
N	7.01	7.46 pCt.

Das durch Oxydation des Nitroso- $\beta$ -Naphthol — des Ausgangsproduktes zur Darstellung des  $\beta$ -Naphtochinons — entstehende Nitro- $\beta$ -Naphthol wird dagegen von seinen Entdeckern Stenhouse und Groves als bei  $96^{\circ}$  schmelzend und in Blättchen krystallisirend beschrieben.<sup>2)</sup>

Amido- $\beta$ -Naphthol,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \end{array} \right.$ . Durch Reduktion meines

Nitronaphtols mit Zinn und Salzsäure erhält man zunächst ein in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz; aus seiner Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Einengen des Filtrats im Schwefelwasserstoffstrom und Zusatz von rauchender Salzsäure das salzsaure Amido- $\beta$ -Naphthol,  $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \end{array} \right.$ , HCl in schönen, weissen Nadeln, die beim Trocknen verfilzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	18.53	18.16 pCt.

Pikrinsäure giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat. Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fallen Eisenchlorid und Chlorkalk bräunliche Niederschläge. Bei der Behandlung einer schwefelsauren Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumbichromat unter Einhaltung der Bedingungen, unter welchen nach Stenhouse und Groves das dem bei  $96^{\circ}$  schmelzenden Nitronaphtol entsprechende Amidonaphtol zu  $\beta$ -Naphtochinon oxydirt wird<sup>3)</sup>, schieden sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, 342.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 158.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 189, 154.

bräunlichgelbe Nadeln ab, die bis  $140^{\circ}$  nicht schmolzen, während  $\beta$ -Naphthochinon bei  $96^{\circ}$  schmilzt.

Wenn somit auch die bisherigen Versuche dafür sprechen, dass das Nitro- $\beta$ -Naphthol von Stenhouse und Groves verschieden von dem meinigen ist und daher das  $\beta$ -Naphthochinon auf dem oben bezeichneten Wege nicht erhalten werden kann, so scheinen sie mir doch für eine definitive Entscheidung der Frage noch nicht genügend. Vielmehr beabsichtige ich, zum Zweck derselben das nach der Vorschrift von Stenhouse und Groves dargestellte Nitronaphthol einem direkten Vergleich mit dem aus dem Nitro- $\beta$ -Acetnaphthalid entstehenden zu unterziehen. Der Eintritt der Osterferien nöthigt mich, die Ausführung dieser Absicht auf das folgende Semester zu verschieben.

Berlin, organ. Laborat. der techn. Hochschule.

### 156. Th. Thomsen: Prof. H. Landolt's Bemerkungen zu meinen Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen.

(Eingegangen am 17. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In seiner Kritik meiner Abhandlungen über das optische Drehungsvermögen (diese Berichte XIV, p. 296) gelangt Hr. Landolt zu dem Resultat, dass die von mir aufgestellten Gesetze „vollständig unbegründet sind und jedes Werthes entbehren“, und es heisst in einer Nachschrift:

„In dem soeben erschienenen Heft 2, S. 134, 158, 203 finden sich abermals drei Abhandlungen des Hrn. Thomsen vor, in welchen dieser Gegenstand auf dieselbe unwissenschaftliche Weise behandelt wird wie früher, und auf die daher das oben Gesagte ebenfalls Anwendung findet.“

Es wäre wohl doch der Mühe werth gewesen, sich mit dem Inhalt dieser drei Abhandlungen näher bekannt zu machen, da die meisten Einwendungen des Hrn. Landolt hier eine direkte oder indirekte Antwort finden. Aus den zwei ersten, welche die Kohlehydrate und ihre Derivate näher behandelt, geht nämlich das Gesetz der einfachen Beziehungen als eine unzweideutige Thatsache hervor, deren Wahrheit sich ausserdem dadurch erwiesen hat, dass viele chemische Verhältnisse dadurch beleuchtet werden. Es scheint mir deshalb unnöthig die Frage zu discutiren, ob das Gesetz eine Thatsache sein kann oder nicht, denn die Conclusion ab esse ad posse ist ja doch nicht unwissenschaftlich. Sehen wir lieber, auf welche Weise wir diese Gesetzmässigkeit mit der verschiedenen Einwirkung der Lösungsmittel in Uebereinstimmung bringen können! Diese Frage habe ich in der