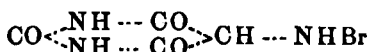


das ebengenannte Produkt der Hauptsache nach Monobromamido-
barbitursäure



ist, welches erfordert:

Kohlenstoff	21.6 pCt.
Wasserstoff	1.8 -
Stickstoff	18.9 -
Brom	36.0 -

Mit Cyankalium, Cyanwasserstoff und Cyan gelang es nicht Brom durch Cyan zu ersetzen und wurde also keine Cyanamidobarbitursäure gebildet, zu welchem Zweck diese Arbeit unternommen wurde.

Utrecht, 20. April 1881.

198. Fr. Graeff: Beiträge zur Kenntniss der Naphtalinreihe.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach längerer, durch anderweitige Berufsgeschäfte verursachter Pause habe ich meine Untersuchungen über die Produkte der trocknen Destillation verschiedener Salze der Azonaphtoëssäure¹⁾, welche seiner Zeit wegen Mangel an Material aufgegeben werden mussten, wieder aufgenommen.

Im Besitze grösserer Quantitäten von Rohmaterial, mit dessen Reinigung ich eben beschäftigt bin, möchte ich mir erlauben, der Gesellschaft schon jetzt Mittheilung zu machen über einige Ergebnisse bei der Darstellung und Verarbeitung eines Theiles dieses Materiales.

Gleich bei Beginn dieser Arbeiten²⁾ wurde ganz besonders darauf geachtet, Methoden ausfindig zu machen, welche gestatten würden, den ziemlich weiten und umständlichen Weg, der bei Ueberführung von Naphtalin in Nitro- respektive Azonaphtoëssäure zurückzulegen ist, zu kürzen und die nach dem seither üblichen Verfahren häufig sehr wenig befriedigende Ausbeute nach Möglichkeit zu erhöhen.

Das scharf getrocknete Gemisch von α - und (wenig) β -naphtalin-sulfonsaurem Natrium, wie man es leicht nach den Angaben von Merz³⁾ durch mehrstündiges Erwärmen von Naphtalin mit englischer

¹⁾ Graeff, Inauguraldissertation, Freiburg 1879.

²⁾ Es wurden 5 k Naphtalin in Arbeit genommen.

³⁾ Merz, diese Berichte III, 195, 710. — Zeitschr. Ch. N. F. IV, 84; N. F. VI, 896.

Schwefelsäure auf dem Wasserbade, darauf folgendes Neutralisiren der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt und Umsetzen des Barytsalzes mit kohlensaurem Natrium erhält, wurde nach dem Vorschlage von Kopp mit vollständig entwässertem gelben Blutlaugensalz an Stelle von Cyankalium aus flachen Kupferretorten der Destillation bei mässiger Temperatur unterworfen.

Diese sehr flachen Retorten, im hiesigen Laboratorium eigens zum Gebrauch bei trocknen Destillationen eingeführt, bewährten sich auch hierbei in hohem Maasse, indem eine sehr zufriedenstellende Ausbeute an rohem Naphtonitril erzielt werden konnte.

Letzteres stellte nach dem Waschen mit Wasser, wodurch es von beigemengtem Cyanammonium getrennt wurde, und nach der durch fraktionirte Destillation bewirkten Scheidung von reichlich vorhandenem Naphtalin, ein hellgelbes Oel vom Siedepunkt 280—290° dar¹⁾. Zur Ueberführung des Nitrils in die entsprechende Carbonsäure, Naphtoessäure, bediente man sich früher meist der Verseifung mit alkoholischem Aetzkali. Da indess diese Reaktion hier äusserst langsam und allmählig, erst im Verlauf mehrerer Tage, vor sich zu gehen pflegt, hatte man schon frühzeitig versucht, diesem Uebelstande entweder durch Modificationen derselben oder aber durch Einführen neuer Methoden zu steuern.

So nahm beispielsweise A. W. Hofmann,²⁾ der Entdecker der Naphtoessäure, die Verseifung in einem mit Rückflusskühler versehenen eisernen Cylinder vor. Aus demselben Grunde schlug Hausmann³⁾ an Stelle von Aethylalkohol den höher siedenden Amylalkohol vor, während Merz und Mühlhäusser⁴⁾ unter Anderem auch mässig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bei 160—180° als Verseifungsmittel in Anwendung brachten.

Ich⁵⁾ selbst verseifte kleinere Quantitäten von Nitril stets durch Erhitzen mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,16—1,17 im zugeschmolzenen Glasrohr auf 120—130°, welche Methode gleich der von Merz und Mühlhäusser angeführten die theoretische Ausbeute an reiner Carbonsäure, jedoch in sehr viel kürzerer Zeit, schon nach 2—3 Stunden, liefert. Leider wird aber auch diese für Verseifungen in kleinem Maassstabe so bequeme und rasch zum Ziele führende

¹⁾ Eine Trennung der beiden isomeren Nitrile wurde bei der Hauptmasse des Materials nicht wahrgenommen. Erst in Folge der zuletzt zu beschreibenden Ergebnisse wurden beide auch getrennt aus den isomeren sulfonsauren Baryumsalzen dargestellt.

²⁾ Hofmann, Ber. d. Berl. Acad. 1866. — Annal. Ch. Ph. 142, 127. — Journ. pr. Ch. 104, 65.

³⁾ Hausmann, diese Berichte VIII, 1505. — Diese Berichte IX, 1513.

⁴⁾ Merz und Mühlhäusser, Jahresber. 1869, 481. — Zeitschr. Ch. 1869, 70.

⁵⁾ Loc. cit. pag. 18.

Methode zu umständlich und zeitraubend, sobald es sich um Verarbeitung grosserer Quantitäten handelt.

Aus diesem Grunde wurde von mir, meines Wissens zum erstenmale, auch Salpetersäure mit in den Kreis der Versuche gezogen, indem dabei zugleich noch die Möglichkeit mit in Betracht gezogen wurde, dass durch diese Säure, namentlich bei eventuellem Zusatze von rauchender Salpetersäure, neben der Verseifung zugleich auch Nitrirung eintreten könnte; eine Eventualität, deren Eintreten uns um so erwünschter sein musste, als dadurch die Vereinigung zweier seither getrennt ausgeführten Operationen zu einer einzigen in Aussicht gestellt wurde.

Der Versuch bestätigte die Erwartungen, so zwar dass, wenn es bis jetzt auch noch nicht gelungen ist, die ganze Menge des angewandten Nitrils in einer Operation in die Nitrocarbonsäure überzuführen, dies unzweifelhaft durch entsprechende Aenderung der Versuchsbedingungen zu erreichen sein wird, indem es jetzt schon gelang, allein durch Aenderungen in der Dauer der Einwirkung eine bis zu gewissem Grade willkürliche Verschiebung im Verhältniss der Ausbeute an Nitronitril einerseits und Nitrosäure andererseits zu erzielen. Das Studium dieser Reaktion soll unter auf verschiedene Weise abgeänderten Bedingungen quantitativ verfolgt werden, da dieselbe nicht uninteressante Einblicke geben dürfte auf den Einfluss veränderter äusserer Bedingungen auf den Verlauf einer Reaktion.

Ich werde mich daher im Folgenden vorläufig darauf beschränken zu zeigen, dass die Reaktion wirklich in dem erwarteten Sinne verlaufen ist und anhangsweise eines der als Nebenprodukt bei derselben entstandenen isomeren Nitronaphtonitrile zu beschreiben.

Beim Eintragen von Naphtonitril in ein kaltes Gemisch von 200 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.33 und 50 ccm rauchender Säure vom specifischen Gewicht 1.48 tritt an den Berührungstellen von Oel und Säure vorübergehend intensiv violette Färbung ein, welche beim Umschütteln, rascher beim Erwärmen verschwindet, indem sich dann das seither auf der Säure schwimmende Oel in dieser mit intensiv dunkelrother Farbe löst. Das Erwärmen geschieht zweckmässig auf einem v. Babo'schen Luftbade am Rückflusskühler. Nach beendigter Reaktion scheidet man durch Eingiessen in viel Wasser einen Körper als schwefelgelbe Flocken ab, welcher durch Versetzen mit Potaachelösung bis zur stark alkalischen Reaktion und längeres Digeriren in zwei Theile zerlegt werden kann: in einen mit rother Farbe in Lösung gehenden Theil (A) und einen ungelöst bleibenden Rückstand (B). Aus der rothen Lösung (A) scheiden verdünnte Säuren wieder gelbe Flocken ans, welche nach dem Waschen und Trocknen ein leichtes, gelbes Pulver darstellen. Aus Benzol umkrystallisirt und dann der Sublimation unterworfen, erhält man diesen

Körper in feinen, gelben Nadelchen, deren Schmelzpunkt meist wenig über 200° liegt. Sein Verhalten gegen Basen bestätigt, dass eine Säure, die Analyse, dass Mononitronaphtoësäure vorliegt.

Die Formel, $C_{10}H_6NO_2CO_2H$, verlangt folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
C ₁₁	132	60.82
H ₇	7	3.22
N	14	6.45
O ₄	64	—
	217.	—

Der ungelöste Rückstand (B), die entstandenen Nitronaphtonitrile enthaltend, stellte nach dem Auswaschen und Trocknen ein ungemein leichtes, gelbes Pulver dar, im Aussehen dem unter A beschriebenen vollständig ähnlich, sich aber sofort durch den Mangel jeder sauren Eigenschaft von jenem scharf unterscheidend.

Von den von der Erlenmeyer - Gräbe'schen ¹⁾ Naphtalinformel in Aussicht gestellten 10 Nitronaphtonitrilen war bis jetzt nur ein einziges, welches von Welkow ²⁾ beschrieben wurde, bekannt. Dieser Autor erhielt dasselbe durch Nitriren von α -Naphtonitril als bei 81° schmelzenden, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper. Von einer auf dieselbe Weise aus β -Naphtonitril erhaltenen, aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden Verbindung gab derselbe weder den Schmelzpunkt, noch andere entscheidende Unterschiede an.

Da nun dieser oder isomerer Verbindungen in der mir zugänglichen Literatur sonst nirgendwo Erwähnung geschieht, glaubte ich das in Händen befindliche, als Nebenprodukt erhaltene Material um so eher einer Untersuchung unterziehen zu sollen, als ich einmal in absolutem Aether alsbald ein Mittel gefunden hatte, die vorhandenen Isomeren vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in diesem Lösungsmittel zu trennen, dann aber eine Isolirung derselben mir deshalb nicht ohne Interesse zu sein schien, weil man die durch Verseifen jedes einzelnen zu erhaltenden Nitronaphtoësäuren vergleichen konnte mit den von Ekstrand ³⁾ auf anderem Wege mit grossen Opfern an Zeit, Mühe und Material getrennten Säuren. Auch hier glaubte ich jedoch nicht erst den Abschluss der Untersuchung sämmtlicher vorhandenen Isomere abwarten zu sollen, sondern mir durch Veröffentlichung der Resultate bei der Durchführung der Untersuchung des einen derselben die ungestörte Durchführung bei den übrigen wahren zu sollen.

¹⁾ Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 137, 346. — Gräbe, Ann. Chem. Pharm. 149, 1.

²⁾ Welkow, diese Berichte II, 407. — Zeitschr. Ch. 1869, 692.

³⁾ Ekstrand, diese Berichte XII, 1393.

Mononitronaphtonitril vom Schmelzpunkt 205°. Durch häufig wiederholtes fraktionirtes Lösen in absolutem Aether und Krystallisirenlassen der einzelnen Lösungen konnte das oben beschriebene Isomergemisch zunächst in 3 grössere Parthien von charakteristischen unter einander verschiedenen Eigenschaften getrennt werden. Es resultirten Körper von konstanten Schmelzpunkten bei 205°, bei 148—149° und bei circa 100°, für welche letztere Fraktion es indessen sehr wahrscheinlich geworden ist, dass dieselbe sich durch geeignete Lösungsmittel wird noch weiter zerlegen lassen.

Der bei 205° schmelzende Theil, stets die Hauptmasse der Ausbeute betragend und sowohl aus diesem Grunde, als auch weil im Aether am schwersten löslich, zuerst im reinen Zustande erhalten, krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in feinen, weissen Nadelchen, welche meist baumartig zusammengesetzte Aggregate bilden, und sich weich wie Wolle anfühlen.

Auch in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist der Körper schwer löslich, während Weingeist und Eisessig besonders beim Erwärmen reichliche Mengen desselben aufnehmen und beim Erkalten in hübschen Nadelchen ausscheiden. In Benzol und Chloroform löst er sich mit grosser Leichtigkeit und sehr reichlich, sehr schwierig und nur spurenweise in heissem Wasser. Durch Sublimation erhält man leicht ziemlich grosse, kielfederähnlich geformte, citronengelbe Krystallflitter. Kohlensaures Kali oder Natron lässt denselben auch beim Kochen vollständig unverändert. Er verbrennt ungemein schwierig vollständig nur in lebhaftem Strome von Sauerstoffgas.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{10}H_6NO_2CN$			
C_{11}	132	66.66	66.74	— pCt.
H_6	6	3.03	3.20	— -
N_2	28	14.14	13.54	13.92 -
O_2	32	—		
	198			

Bei der Verseifung musste von alkoholischem Kali abgesehen werden, da, vermuthlich in Folge einer Einwirkung auf die Nitrogruppe (Bildung eines Azokörpers?), starke Rothfärbung, später Bräunung eintrat, ohne dass eine Entwicklung von Ammoniakgas bemerkt werden konnte. Bei Anwendung eines mässigen Ueberschusses in ziemlich viel Wasser gelösten Kalis konnte dieser Uebelstand zwar vermieden werden, die Einwirkung war aber selbst nach viertägigem Kochen am Rückflusskühler noch nicht vollständig beendigt.

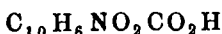
Der Körper zeigte sich also nach der Nitrirung nicht minder schwierig verseifbar als vor derselben, der Eintritt einer Nitrogruppe

in das Molekül hatte letzteres in seiner Reaktionsfähigkeit genanntem Reagens gegenüber nicht verändert.

Mit rauchender Salzsäure auf 120—130° erhitzt, war die Verseifung nach wenigen Stunden beendet. Der Röhreninhalt, theilweise aus schönen Krystallen der neuen Säure bestehend, wurde in kohlen-saurem Kali gelöst, die Säure aus dieser Lösung in schneeweissen Flocken durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden.

Durch Sublimation konnte dieselbe in reinem Zustande erhalten werden. Sie löste sich mit gelber Farbe, das Kalisalz bildend, in kohlen-saurem Kali, lieferte mit salpetersaurem Silber einen eigelben Niederschlag und zeigte den constanten Schmelzpunkt von 238°.

Eine Stickstoffbestimmung der sublimirten Säure lieferte der Formel



entsprechende Werthe:

	Theorie	Versuch
N	6.45	6.60 pCt.

Die Säure ist löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, aus welchem Lösungsmittel man zu Büscheln vereinigte, flache Nadelchen erzielen kann.

Sämmtliche Verhältnisse stimmen demnach sehr gut für die von Ekstrand als Mononitro- α -naphtoësäure 2 bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 233°.

Um einen weiteren Beleg für die Identität zu erhalten, wurde der Aethylester dargestellt.

Derselbe wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° erhalten, und zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, die von Ekstrand angegebenen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt lag bei 93°, während Ekstrand denselben bei 92° liegend fand.

Freiburg i. B., 19. April 1881.

199. Ad. Claus: I. Cyankalium und Dichloressigsäureäther.

(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Mittheilung der auf diese Reaktion bezüglichen Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Weiss ausgeführt habe, (diese Ber. XI, 496) mussten wir die Frage noch offen lassen, ob bei der Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäureäther ausser Oxalsäure und Essigsäure nicht auch Glycolsäure, wenigstens in geringen Mengen, gebildet wird. Unsere schon damals (Weiss: Inaug-