

**61. R. Nietzki: Ueber Naphtylschwefelsäure.**

(Eingegangen am 8. Februar.)

In letzter Zeit ist wiederholt beobachtet worden, dass die Naphtole sich in Betreff der leichten Ersetzbarkeit ihrer Hydroxylgruppen den Alkoholen der Fettreihe ähnlicher verhalten, als den Phenolen. Ich erinnere an die von Caro, sowie von Merz und Weith ausgeführte Umwandlung des  $\beta$ -Naphtols in  $\beta$ -Naphtylamin, sowie an die von Gräbe beobachtete leichte Aetherification des ersteren. Kaum geringeres Interesse dürfte die Thatsache beanspruchen, dass die Naphtole durch mässige Einwirkung von Schwefelsäure sich in eine der Aethylschwefelsäure, sowie der Phenylschwefelsäure von Baumann analoge Aetherschwefelsäure überführen lassen.

Rührt man in einer Reibschale einen Theil gepulvertes und getrocknetes  $\beta$ -Naphtol mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Theilen gewöhnlicher englischer Schwefelsäure an, so löst sich das erstere zu einem dicken, braunen Syrup auf, ohne dass eine merkliche Temperaturerhöhung stattfindet. Nach einiger Zeit fängt das Gemisch sich jedoch an zu erwärmen und gesteht in Kurzem zu einem ziemlich festen Krystallbrei. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so ist es rathsam, die Temperatur durch Abkühlen zu mässigen.

Die entstandene Masse löst sich unter Zurücklassung geringer Mengen von Naphtol sehr leicht im Wasser. Neutralisirt man diese Lösung mit Soda und versetzt sie darauf mit einer grösseren Menge Kochsalz, so scheiden sich plötzlich feine, farblose Krystallblättchen aus, welche bei genügender Concentration die Flüssigkeit zu einem Brei gestehen machen.

Der entstehende Körper löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in siedendem Alkohol.

Aus seiner wässrigen Lösung schieden Säuren kein Naphtol ab, ebenso wenig liess sich in der, durch nochmaliges Auflösen und Fällen mit Salz gereinigten Substanz Schwefelsäure nachweisen. Säuert man die Lösung jedoch stark mit Salzsäure oder Schwefelsäure an und erhitzt sie auf dem Wasserbade, so macht sich nach kurzer Zeit eine starke Abscheidung von Naphtol bemerklich, und nach dem Erkalten krystallisirt dieser Körper in farblosen Blättchen heraus. War der Versuch mit Salzsäure angestellt, so liess sich in der abfiltrirten Flüssigkeit durch Chlorbaryum reichlich Schwefelsäure nachweisen.

Dieses Verhalten charakterisirt den Körper schon genügend als eine den Aetherschwefelsäuren analoge Verbindung. Aus heissem Alkohol liess sich das Salz umkrystallisiren, doch gelang es nicht, dasselbe frei von Kochsalz und Natriumkarbonat zu erhalten, vielmehr schien eine kleine Beimengung von letzterem für die Beständigkeit der Verbindung nothwendig zu sein. Da in Folge dieses Verhaltens

die Analyse nur annähernde Zahlen gab, versuchte ich die oben erwähnte Spaltung quantitativ zu verfolgen. Etwa 1 Gramm des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Salzes wurde, genau abgewogen, mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden auf  $130\text{--}140^{\circ}$  C. erhitzt. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit zu einem Brei von Naphtolkrystallen erstarrt, und auf dem Boden befanden sich zusammengeschmolzene Klumpen dieser Substanz. Das Naphtol wurde mit Aether ausgeschüttelt, nach Verdunsten desselben über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. In der ausgeschüttelten Flüssigkeit wurde die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

In Folge des Gehaltes an mineralischen Salzen fielen die erhaltenen Zahlen etwas zu niedrig aus, liessen jedoch die Zusammensetzung des Körpers unzweideutig erkennen.

Es wurden erhalten 57.53 pCt. Naphtol und 12.58 C., während die Formel  $C_{10}H_7\text{--}CO_2H$  58.53 Naphtol und 13.00 C. verlangt.

Das naphtylschwefelsaure Natron ist in schwach alkalischer Lösung sehr beständig, wird jedoch um so zersetzlicher, je reiner es ist.

Trocken erhitzt zersetzt es sich unter Verflüchtigung von Naphtol und Entwicklung von schwefliger Säure. Erhitzt man ein Gemenge des Salzes mit äthylschwefelsaurem Natron, so sublimirt das durch seinen Blumengeruch charakteristische Aethyl- $\beta$ -naphtol. Erhitzt man das Salz mit überschüssigem  $\beta$ -Naphtol einige Stunden auf  $180\text{--}200^{\circ}$  C., so entsteht in fast theoretischer Menge der von Gräbe beschriebene Dinaphtyläther. Derselbe bleibt beim Ausziehen der Masse mit verdünnter Natronlauge zurück und zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt ( $105^{\circ}$ ), sowie alle sonstigen Eigenschaften des nach dem Gräbe'schen Verfahren dargestellten Körpers.

Vielleicht lassen sich durch Einwirkung des  $\beta$ -naphtylschwefelsauren Natrons auf  $\alpha$ -Naphtol und andere Phenole gemischte Aether darstellen. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, das Baryum- oder Calciumsalz der Naphtylschwefelsäure in erheblicher Menge zu erhalten, da diese sich stets zersetzen, wenn man sie von der überschüssigen Base zu befreien sucht.

Die dem  $\alpha$ -Naphtol entsprechende Aetherschwefelsäure existirt ebenfalls, doch hat mir die Abscheidung ihrer Salze bis jetzt nicht gelingen wollen.

Merkwürdig ist, dass diese Säuren sich als solche nicht mit Diazverbindungen combiniren lassen. Fügt man z. B. salzsaures Diazobenzol zu der alkalischen Lösung eines solchen Salzes, so entsteht eine nur sehr unbedeutende Farbstoffbildung, jedenfalls von einer Spur gebildeten Naphtols herrührend. Gleichzeitig tritt starke Stickstoffentwicklung auf und der Diazokörper wird grössten Theils zersetzt.

Biebrich, Februar 1882.