

Hiernach steht auch die Bildung des Methylendiphenyläthers ausser allem Zweifel.

Wahrscheinlich wird die Natriumverbindung des α - und β -Naphtols dem Natriummetaphosphat gegenüber sich nicht anders verhalten wie das Natriumphenylat. Doch bin ich durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert worden, Versuche in dieser Richtung vorzunehmen.

Zusammenfassung.

Das Calciumphenylat liefert bei seiner trockenen Destillation Diphenylenoxyd und etwas Benzol.

Aus den Calciumverbindungen der beiden Naphtole erhält man c. p. die correspondirenden Dinaphtylenoxyde und ferner Naphtalin. — Dem β -Naphtylat entspringt überdies eine durch geringe Löslichkeit und hohen Schmelzpunkt ausgezeichnete Verbindung, welcher sehr wahrscheinlich die Formel, $C_{21}H_{14}O$, zukommt.

Destillirt man eine Mischung von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat, so entsteht, abgesehen von Phenol, ziemlich viel Diphenyläther (über 10 pCt.) und in geringer Menge Methylendiphenyläther.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

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

II. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

(Eingegangen am 8. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ angedeutet wurde, sind in Folge der dort beschriebenen, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf ($\alpha + \beta$) Naphtonitril beobachteten Resultate, eingehendere Untersuchungen sowohl des Verlaufes genannter Reaktion als auch besonders der dabei entstehenden isomeren Mononitronaphtonitrile unternommen worden.

Wenn sich auch in der Folge eine Trennung aller dabei entstehenden Isomere bei Weitem schwieriger, d. h. mit grösseren Opfern an Zeit und Material, durchführbar gestaltete als es zuerst den Anschein gehabt hatte, so schienen mir doch die zu erwartenden Resultate dieser Opfer nicht ganz unwerth zu sein. Denn wenn man erwägt, von welcher wesentlicher Bedeutung das vergleichende Studium isomerer Biderivate für unsere heutigen Ansichten über die Constitution des

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1062.

Benzols und seiner Derivate seiner Zeit geworden ist, so dürfte man leicht geneigt sein anzunehmen, dass auch für die gerade in neuester Zeit wieder in Fluss kommende Frage nach der Constitution des Naphtalins ähnliche Untersuchungen mindestens manches Streiflicht auf bislang noch vorhandene Widersprüche zu werfen geeignet sein könnten. In diesem Sinne wurden genannte Untersuchungen eingeleitet und mit der Beschaffung grösserer Quantitäten von Ausgangsmaterial begonnen, um auch bei Eintritt unvermeidlicher, durch schlechte Ausbeute u. s. w. sich ergebender Verluste doch auf eine zu eingehender Untersuchung hinreichende Menge der Zwischenprodukte mit Sicherheit rechnen zu können. Grössere Quantitäten α -naphtalinsulfosauren Alkalis wurden in bekannter Weise durch fraktionsweise Krystallisation der Baryumsalze isolirt. β -Naphtalinsulfosaures Natrium konnte ich in beliebiger Quantität und genügender Reinheit von verschiedenen Theerfarbenfabriken¹⁾ beziehen. Beide Verbindungen wurden genau in der früher (loc. cit.) beschriebenen Weise in die entsprechenden Nitrile übergeführt. Diese stellten nach vollzogener Reinigung schön krystallisirte Körper dar, deren Eigenschaften auf's Genaueste mit den Angaben von Merz und Mühlhäuser²⁾ übereinstimmten.

Die Nitrirung derselben, die Trennung der Nitrirungsprodukte, endlich die Verseifung der durch fraktionsweise Krystallisation isolirten isomeren Mononitronaphtonitrile geschah im Wesentlichen ebenfalls in der früher beschriebenen Weise. Diese Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Einige nicht uninteressante Details sollen nach erfolgtem Abschlusse im Zusammenhang und ausführlich an anderem Orte beschrieben werden. Ueber einen Versuch, der in dem zu Beginn dieser Notiz angedeuteten Sinne mit der Mononitronaphtoësäure vom Schmp. 235° durchgeführt wurde, möchte ich indess schon jetzt auszugsweise berichten, da derselbe geeignet scheint, die Richtung zu bezeichnen, in der meine nächsten Untersuchungen weiter geführt werden sollen.

Constitution der Mononitronaphtoësäure vom Schmp. 235°.

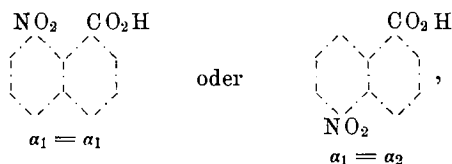
Das bei 205° schmelzende Nitril dieser Säure wurde als Hauptprodukt der Einwirkung des von mir verwendeten Salpetersäuregemisches auf α -Naphtonitril erhalten, so dass dadurch zunächst die α -Stellung der Carboxylgruppe, welche sich schon aus der Darstellungsweise dieser Säure nach Ekstrand ergeben hatte, für die Säure bestätigt war.

¹⁾ Für die gütige Ueberlassung grösserer Partien dieses Präparates bin ich besonders den HHrn. Dr. König, Direktor der vereinigten Farbwerke des Höchst, und J. Brönnner zu Frankfurt a. M. zu Danke verpflichtet.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 5, 70.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung sowie mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.12 lieferte dieselbe aber neben geringen Mengen eines indifferenten Körpers eine Säure, welche in ihren sämtlichen Eigenschaften mit der Nitrophthal-säure vom Schmp. 212 resp. 220° aufs Genaueste übereinstimmt ¹⁾.

In dieser Säure müssen die beiden Carboxyl- und die Nitrogruppe die Stellungen 1, 2, 3 (NO₂ in 1 oder 3) einnehmen (Beverdin und Nölting: Constitution des Naphtalins S. 8). Hieraus folgt für die Nitronaphtoësäure, dass deren Nitrogruppe 1) nicht in denselben C₄H₄-Rest des Naphtalins eingetreten ist wie die Carboxylgruppe und dass dieselbe 2) eine den beiden gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen des Naphtalins benachbarte, also α -Stellung einnehmen muss. Demnach bleiben für eine schematische Darstellung der Constitution der Mononitronaphtoësäure vom Schmp. 235° nur die beiden folgenden Möglichkeiten:



zwischen welcher eine Entscheidung zu treffen unsere heutigen Erfahrungen bekanntlich noch nicht gestatten.

Sollte es nun gelingen, im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen eine zweite Säure zu erhalten, deren beide Substituenten ebenfalls in zwei verschiedenen C₄H₄-Resten des Naphtalins in α -Stellungen befindliche Wasserstoffatome vertreten, so würde dieser thatsächliche Nachweis der Möglichkeit einer derartigen Isomerie offenbar eine sehr wesentliche Stütze unsrer heutigen Ansichten über die Strukturverhältnisse des Naphtalins und seiner Derivate bilden. Bis heute beruht der einzige thatsächliche Beweis für die Existenz resp. Möglichkeit der Erkennung einer Isomerie, welche auf so feinen Unterschieden beruht, auf der $\alpha_1 = \alpha_1$ -Stellung der beiden Chloratome des sogenannten ζ -Dichlornaphtalins vom Schmp. 83°. Und selbst dieser, von Atterberg (diese Berichte X, 548) gelieferte Beweis erscheint nach verschiedenen Seiten hin nicht absolut einwurfsfrei.

¹⁾ Schmp. des Hydrates gefunden 212°, des Anhydrides 163—164°.