

288. C. Liebermann und A. Hagen: Ueber die Bildung der Alkyläther der Naphtole und des Anthrols.

(Eingegangen am 16. Juni; vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Vor Kurzem hatten der Eine von uns und Bollert Gelegenheit, die stufenweis verschiedene Leichtigkeit hervorzuheben, mit welcher  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol und Anthrol ihr Hydroxyl gegen Amid vertauschen. Auf den entsprechenden Unterschied zwischen Phenol und Naphtol ist bereits früher von Merz und Weith<sup>1)</sup> hingedeutet worden, und Graebe<sup>2)</sup> und Nietzki<sup>3)</sup> haben in gleicher Weise gezeigt, der Erstere, wie leicht im Gegensatz zum Phenol die Naphtole in Dinaphtyläther übergehen, der Letztere, dass  $\beta$ -Naphtol mit Leichtigkeit eine Naphtylschwefelsäure zu bilden im Stande ist, während Phenol bekanntlich sich in dieser Hinsicht anders verhält. Eine ähnliche Abweichung vom Phenol haben wir jetzt im Verhalten der Naphtole und des Anthrols gegen eine Mischung von Salzsäure und Alkohol aufgefunden.

Anthroläthyläther. Kocht man eine concentrirte alkoholische Anthrollösung mit ihrem halben Volumen 20 procentiger Salzsäure einige Stunden am aufsteigenden Kühler, so scheidet sich alsbald freiwillig, namentlich beim Erkalten, ein Theil des Umwandlungsproduktes in krystallinischen, fast farblosen Flocken aus, der Rest kann durch weiteres Abdestilliren des Alkohols gewonnen werden. Diese Substanz unterscheidet sich vom Anthrol leicht durch die ihr fehlende Löslichkeit in Alkali. Um sie von einem kleinen Rest unangegriffenen Anthrols zu befreien, kocht man sie daher mit etwas verdünnter Natronlauge so lange aus, bis diese farblos abläuft. Der rückständige Anthroläther wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der Anthroläther erwies sich als identisch mit dem auf anderen Wege von dem Einen<sup>4)</sup> von uns und Hörmann früher dargestellten. Vollkommen gereinigt schmolz er einige Grade höher als damals angegeben, nämlich bei 145—146° (139—140° L. u. H.). Besonders leicht ist er an der früher beschriebenen charakteristischen Nitroverbindung erkennbar.

Die Ausbeute an Anthroläther ist fast quantitativ.

Anthrolmethyläther,  $C_{14}H_9 \cdot OCH_3$ . Mit Methylalkohol verlaufen die Erscheinungen ganz ebenso. Der Anthrolmethyläther schmilzt bei 175—178°. Wie der Aethyläther, ist er geruchlos, und zersetzt sich selbst beim Kochen mit alkoholischem Kali nur sehr langsam.

1) Diese Berichte XIII, 1301.

2) Diese Berichte XIII, 1849.

3) Diese Berichte XV, 305.

4) Diese Berichte XII, 589.

Beim Erhitzen mit 10procentiger Salzsäure auf 150° spaltet er sich zum Theil zu Anthrol, wobei aber die Hauptmenge verkohlt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9OCH_3$
C	86.61	86.54 pCt.
H	5.97	5.76 »

Derselbe Aether bildet sich, wenn Jodmethyl auf eine alkalische Lösung von Anthrol einwirkt.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtholäthyläther. Diese Aether entstehen bereits ebenfalls unter den für Anthroläther beschriebenen Bedingungen im offenen Gefäss, doch wird so nur ein verhältnissmässig kleiner Theil der Naphtole umgewandelt. Bessere Ausbeuten erhält man, sobald man die Temperatur des Processes steigert. Zu diesem Zwecke wurde 1 Gewichtstheil Naphtol mit 3 Gewichtstheilen Alkohol und 1 Gewichtstheil reiner Salzsäure im Rohr auf 150° erhitzt. Nach 3stündigem Erhitzen gab  $\alpha$ -Naphtol 8—10 pCt.  $\alpha$ -Naphtholäthyläther,  $\beta$ -Naphtol dagegen 28 pCt. der entsprechenden  $\beta$ -Verbindung. Bei 7stündigem Erhitzen stieg die Ausbeute an  $\alpha$ -Aether auf 45 pCt., an  $\beta$ -Aether auf 60 pCt.  $\beta$ -Naphtol ätherificirt sich also leichter als  $\alpha$ -Naphtol. Die Trennung der Aether von dem unveränderten Naphtol liess sich auch hier leicht durch Alkalilauge bewerkstelligen.

Beide Aether zeigten die früher von Schäffer<sup>1)</sup> für dieselben ermittelten Eigenschaften. Der flüssige  $\alpha$ -Aether siedete bei 270° (uncorr., Schäffer 272° uncorr.), der schön krystallisirende  $\beta$ -Aether schmolz bei 33° und siedete bei 274—275° (uncorr.). Die Analyse des  $\beta$ -Aethers ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7OC_2H_5$
C	83.55	83.72 pCt.
H	7.18	6.98 »

Aus Naphtalindisulfosäure dargestelltes, noch nicht ganz einheitliches Dioxynaphtalin ätherificirte sich gleichfalls und gab bei vierstündigem Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure auf 150° 15—20 pCt. an Diäthyläther.

Der Diäthyläther des Dioxynaphtalins,  $C_{10}H_6(O C_2H_5)_2$ , krystallisirt aus Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 104°.

	Gefunden	Berechnet
C	77.75	77.77 pCt.
H	7.39	7.40 »

Beim Phenol tritt, wie wir uns überzeugt haben, die Aetherifikation beim Erhitzen mit Salzsäure und Alkohol weder bei 150°.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie Bd. 152, 287.

noch selbst bei 200° ein. Es liegt hier also bezüglich der Aetherifikationsfähigkeit eine ausgesprochen ansteigende Reihe vom Phenol durch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol<sup>1)</sup> zum Anthrol vor.

Um zu erfahren, ob die Benzolhydroxyle durch den Eintritt kohlenstoffhaltiger Seitenketten oder Hydroxylgruppen in den Benzolkern die Fähigkeit der Aetherifikation erlangen, hat Hr. Rischowski auf unsere Veranlassung die Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallussäure bei 150° bis 200° studirt. In allen Fällen wurden die ursprünglichen Verbindungen zurückerhalten, die gesuchten Aether bilden sich hierbei also nicht. Ebensowenig ging *o*-Nitrophenol in den Aether über. Auch die hydroxylirten Anthrachinone zeigen die direkte Aetherificirbarkeit der entsprechenden Anthracenderivate nicht mehr, wenigstens blieb Monoxyanthrachinon beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure unverändert.

Bei Gelegenheit der Neudarstellung des Anthroläthers haben wir auch von Neuem versucht, das früher beschriebene, aber bisher nicht genügend aufgeklärte Nitroprodukt, welches sich bei Zusatz von starker Salpetersäure zu einer kalten, concentrirten Lösung des Aethers in Eisessig bildet, genauer zu erforschen. Es fiel auch diesmal in schönen, in Eisessig schwer löslichen Nadeln.

Einmal aus Eisessig umkrystallisirt, ist die Substanz rein. Sie zeigt hierbei in hohem Grade die Eigenthümlichkeit, welcher man in der Anthracengruppe öfter begegnet, bei wiederholten Umkrystallisiren ganz unlöslich zu werden. Ein zweites, bisher nicht näher untersuchtes Produkt geht dabei in die Mutterlaugen. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst sich erstere Substanz nicht, beim Erwärmen geht sie mit charakteristischer, prächtiger Kirschfarbe in Lösung. Zu unserem Erstaunen fanden wir bei der Analyse eine beträchtliche Abweichung im Kohlenstoffgehalt gegen die früheren Bestimmungen, ohne dass wir indess im Stande wären, die Ursache dieses abweichenden Befundes anzugeben. Damals wie heute trug die schön krystallisirte Verbindung alle Anzeichen einer reinen Substanz. Wir sind zur Annahme geneigt, dass die früher analysirte Substanz noch aus mehreren sehr ähnlichen Nitroverbindungen bestand. Unsere neuen Analysen stimmen ziemlich gut auf die Formel  $C_{14}H_7(NO_2)_2OC_2H_5$ , eines Binitroanthroläthyläthers.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_5$
C	61.84	61.54 pCt.
H	4.58	3.85 »
N	8.51	8.97 »

<sup>1)</sup> Hierzu vergleiche auch die Bildung von Naphtholäthyläther bei Nietzki diese Berichte XV, 306.

Der Methyläther bildet eine der vorigen genau gleichende Nitroverbindung, welche auch die Reaction gegen warme concentrirte Schwefelsäure in gleicher Weise zeigt. Die Analysen dieser Verbindung stimmen nahezu zu der Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_5$ , die einem Dinitroanthrolmethyläther angehören könnte.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_5$
C	60.36	60.65	60.40 pCt.
H	4.10	3.86	3.36 »
N	8.55	8.63	9.30 »

Der Stickstoffgehalt ist wohl in Folge der Schwerverbrennlichkeit der Substanz etwas zu niedrig gefunden worden.

Ob indessen den beiden vorstehend beschriebenen Verbindungen die einfache Constitution, Dinitroprodukte der Anthroläther zu sein, zukommt, welche ihre Analyse vermuthen lässt, müssen wir der Entscheidung durch die demnächstige weitere Untersuchung vorbehalten.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

### 289. Albert Zander: Notiz über das spezifische Volumen von Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In dem mir soeben zugehenden Heft 9 dieser Berichte theilt Robert Schiff<sup>1)</sup> einige Thatsachen mit, welche verschiedene Beobachtungen bestätigen, die ich bereits vor Kurzem in meiner Dissertation, »Beiträge zur Kenntniss des spezifischen Volumens flüssiger organischer Verbindungen<sup>2)</sup>« veröffentlicht habe.

Ich habe die spezifische Volumina verschiedener entsprechend zusammengesetzten Propyl-, Isopropyl- und Allylverbindungen untersucht. Wie Schiff habe ich gefunden, dass viele derselben, und zwar zuweilen erheblich von den nach Kopp's Regel berechneten Werthen abweichen, deshalb nur die einzelnen Gruppen untereinander verglichen. Durch die Untersuchung der spezifischen Volumina von Propylalkohol, -äther, -chlorid, -bromid, -jodid, Dipropyl, Dipropylanilin und Tripropylamin, sowie derjenigen der entsprechend zusammengesetzten Allylverbindungen fand ich, dass die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen einer Normalpropylverbindung und dem der entsprechenden Allylverbindung für jedes im Molekül enthaltene Propyl- resp. Allyl-

<sup>1)</sup> Seite 1270.

<sup>2)</sup> Königsberg i. Pr. 1882.