

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

III. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Freiburg.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die beiden isomeren Naphtonitrile ist von mir eingehender studirt, die Resultate dieser Untersuchungen an anderem Orte¹⁾ ausführlicher beschrieben worden. Indem ich bezüglich aller Einzelheiten auf jene Abhandlung verweise, möchte ich an dieser Stelle eine gedrängte Uebersicht des Thatsächlichen dieser Resultate geben.

Rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von concentrirter und rother rauchender Salpetersäure wirkt auf die Naphtonitrile nach zwei Richtungen hin ein, indem in den Nitrilen einerseits Wasserstoff durch die Nitrogruppe ersetzt, andererseits die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt wird.

Diese beiden Phasen der Einwirkung verlaufen nicht gleichzeitig neben einander, sondern nach einander, so zwar, dass zuerst Nitrirung, dann Verseifung stattfindet.

Diese zeitliche Aufeinanderfolge ist eine derartige, dass es mit Leichtigkeit gelingt, durch Unterbrechung der Einwirkung zur geeigneten Zeit diese auf ihre erste Phase zu beschränken. Man hat es in der Hand, je nach Wunsch Nitronaphtonitrile oder Nitronaphtoesäuren sich bilden zu lassen.

Es entstehen bei der Reaktion immer ausschliesslich Mononitroprodukte.

Die Ausführung geschah stets in der schon für ein Gemisch der beiden Naphtonitrile (diese Berichte XIV, 1063) beschriebenen Weise. Die Reaktion wurde stets so geleitet, dass sich nur ihre erste Phase vollziehen konnte. Nach einiger Uebung ist es nicht schwierig, den zum Unterbrechen geeigneten Zeitpunkt zu erkennen. Im Allgemeinen verläuft die Einwirkung der beiden Isomeren in ganz gleicher Weise. Die β -Verbindung wird nur um etwas schwieriger nitrirt als die α -Verbindung, so dass es sich empfiehlt, bei ihrer Nitrirung etwas mehr rauchende Säure zur Anwendung zu bringen. Die beste Ausbeute an Nitronitrilen wurde bei der α -Verbindung erzielt, wenn auf 20 g Nitril 50 ccm rauchender Säure vom specifischen Gewicht 1.48 und 200 ccm concentrirter Säure vom specifischen Gewicht 1.3 zur Anwendung kamen.

¹⁾ Habilitationsschrift, Freiburg 1883.

Zur Nitrirung der β -Verbindung muss folgendes Verhältniss zur Zeit als das vortheilhafteste bezeichnet werden: 20 g Nitril, 150 ccm rauchender und 100 ccm concentrirter Säure vom specifischen Gewicht wie oben angegeben. Unter Einhalten dieser Bedingungen pflegte eine Ausbeute von 18—20 pCt. rohes Nitronitril erzielt zu werden; die Bildung von Nitrosäure konnte zwar in der Regel nicht vollständig verhindert werden, selten betrug die Menge derselben jedoch mehr als 1 g.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass auch rauchende Salpetersäure allein sowie solche in Verbindung mit Eisessig und mit Wasser auf die Nitrile zur Einwirkung gebracht wurden. Diese Versuche ergaben, dass rauchende Säure allein ganz ebenso wirkt wie ein Gemisch von rauchender und concentrirter Säure. Nur war die Ausbeute an Nitrosäuren stets etwas grösser, die Gesamtausbeute dagegen stets um ein bedeutendes geringer als bei Anwendung des Gemisches. In Eisessiglösung bildete sich zwar fast gar keine Nitrosäure, dagegen war auch die Ausbeute an Nitronitril stets sehr mässig. Bei Gegenwart von Wasser (200 ccm Wasser auf 50 ccm rauchender Säure) endlich fand auch nach mehrstündigem Kochen keine bemerkbare Einwirkung statt.

Was die bei der besprochenen Reaktion entstehenden Produkte anbelangt, so besteht der in Alkalien unlösliche Theil, wie die Analysen beweisen, ausschliesslich aus isomeren Mononitronaphtonitrilen. Die Isolirung der einzelnen Isomere bot theilweise sehr grosse Schwierigkeiten, wie es scheint in Folge der Eigenthümlichkeit dieser Körper, in jedem Verhältnisse sich zu meist sehr schönen, gut ausgebildeten Krystallen zu vereinigen, welche häufig nahezu constante Schmelzpunkte zeigen. Nur durch Behandlung mit den verschiedensten Lösungsmitteln gelang schliesslich die unzweifelhafte Reindarstellung einiger der entstandenen Isomere.

Aus dem Produkte der Einwirkung auf α -Naphtonitril konnte zunächst das bei 205° schmelzende, schon beschriebene¹⁾ Mononitronaphtonitril in der früher angegebenen Weise leicht abgeschieden werden. Die Schwierigkeiten begannen erst, wenn der grösste Theil dieses in Aether schwer löslichen Körpers entfernt war. Ich muss mir versagen, auf die Einzelheiten des weiteren Trennungsverfahrens hier näher einzugehen, und will nur erwähnen, dass es schliesslich gelang, aus den in Aether leichter löslichen Parthieen durch wiederholtes fraktionsweises Ausziehen mit Petroläther ein in diesem Lösungsmittel sehr schwer lösliches zweites Isomere zu isoliren. Der Schmelzpunkt desselben wurde als bei 152—153° liegend gefunden. Nach der Entfernung dieser Substanz, welche in weit geringerer Menge vorlag

¹⁾ loc. cit. p. 1065.

als die vom Schmelzpunkt 205° , blieb endlich noch ein in Petroläther sowohl als auch in den meisten andern Lösungsmitteln sehr leicht löslicher Körper gleichfalls in nicht sehr erheblicher Menge übrig, dessen Schmelzpunkt zwischen 100° und 130° lag. Die Stickstoffbestimmung desselben lieferte Zahlen, welche gleichfalls den für Mononitronaphtonitril berechneten ziemlich nahe kommen. Derselbe dürfte daher wohl als ein Gemisch eines dritten mit dem soeben erwähnten oder mit noch anderen weiteren Isomeren anzusprechen sein. Eine weitere Trennung desselben in seine Bestandtheile gelang bis jetzt noch nicht.

Aus dem Nitrirungsprodukte des β -Naphtonitrils konnte in Folge der bei der α -Verbindung gemachten Erfahrungen durch fraktionsweises Ausziehen mit Petroläther ein in diesem Lösungsmittel schwer löslicher Körper ohne besondere Schwierigkeiten isolirt werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 172 — 173° . Er bildet nicht den grössten Theil des Nitrirungsproduktes; die Hauptmasse des letzteren ist in Petroläther leicht löslich und schmilzt zwischen 95° und 120° .

Auch beim Nitriren von β -Naphonitril scheinen nur Mononitronitrile gebildet worden zu sein.

Mononitro- α -naphtonitril vom Schmelzpunkt 152 — 153° ist in kochendem Wasser etwas leichter löslich als das Isomere vom Schmelzpunkt 205° , sehr schwer löslich ausserdem in Petroläther, etwas leichter löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ungemein leicht und in reichlichem Maasse löslich in Benzol und Chloroform. Es krystallisirt in hübschen, gelblich gefärbten Nadeln beim Abkühlenlassen oder Verdunsten der Lösungen in Alkohol, Aether und Eisessig, in prachtvollen, glänzenden Flittern aus siedendem Petroläther. Durch Sublimation konnten keine Krystalle erhalten werden. Concentrirte heisse Salzsäure löst den Körper in ziemlicher Menge, beim Erkalten der Lösung oder bei Wasserzusatz scheidet er sich wieder unverändert ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschmelzrohr geht er in eine Carbonsäure über. Die volumetrische Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.4288 g lieferten 51.7 ccm Stickstoff bei 745 mm Bar. und 18° C., entsprechend 0.0584 g und 13.63 pCt. Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{10}H_6NO_2 \cdot CN$	
N	14.14	13.63 pCt.

Mononitro- β -naphtonitril vom Schmelzpunkt 172 — 173°

ist sehr schwer löslich in heissem Petroläther, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Aus den beiden letzteren Lösungsmitteln krystallisirt dasselbe in bald längeren, einfachen, prachtvoll goldglänzenden, bald in mehr verästelten, farnkrautartigen Krystallaggre-

gaten, je nach der Concentration der Lösung. Ziemlich leicht wird der Körper von Aether und Schwefelkohlenstoff, noch leichter von Benzol und ungemein leicht von Chloroform aufgenommen. Durch Sublimation kann derselbe im Zustande grösster Reinheit und zwar in fast weissen, grossen Nadeln erhalten werden, welche in Uebereinstimmung mit den durch Umkrystallisiren gereinigten Parthieen bei 172—173° schmelzen. Fast unlöslich in heissem Wasser, löst er sich etwas in kochender, concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit dieser Säure im Einschmelzrohr geht er in eine Carbonsäure über.

0.4767 g lieferten 59.5 ccm Stickstoff bei 745 mm Bar. und 16° C., entsprechend 0.0679 g und 14.25 pCt. Stickstoff, was mit der berechneten Zahl gut übereinstimmt.

	Berechnet für $C_{10}H_6N_2O_2 \cdot CN$	Gefunden
N	14.14	14.25 pCt.

In Folge der bei der Verseifung des Mononitronitrils vom Schmelzpunkt 205° gemachten Erfahrung, dass alkoholisches wie auch wässriges Kaliumhydroxyd auf die Nitrogruppe einwirke, wurde diese Operation weiter stets mit concentrirter Salzsäure vorgenommen. Dieselbe verläuft am besten unter folgenden Bedingungen: Je 2 g Nitril werden mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von rauchender (bei 0° gesättigter) Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und dieses während circa 5 Stunden auf 150—160° erhitzt.

Im Allgemeinen verläuft die Reaction bei allen drei beschriebenen Mononitronitrilen in derselben Weise; auf einige kleine Verschiedenheiten möchte ich indess doch aufmerksam machen. Die Verseifung des Mononitro- β -naphthonitrils vom Schmelzpunkt 172—173° verläuft im Ganzen analog derjenigen der isomeren α -Verbindung vom Schmelzpunkt 205°¹⁾, nur wurde als Nebenprodukt stets eine kleine Quantität eines in kohlen saurem Alkali unlöslichen, indifferenten Körpers gebildet²⁾.

Das zweite isomere Mononitro- α -nitril (vom Schmelzpunkt 152° bis 153°) färbte schon beim Zusammenbringen mit der rauchenden Säure, noch mehr aber beim Erwärmen mit derselben, wohl in Folge seiner grösseren Löslichkeit in der Säure, letztere intensiv gelb. Nach beendeter Einwirkung enthielt die Röhre eine intensiv gelb bis bräun-

¹⁾ loc. cit. pag. 1066.

²⁾ Es liegen von diesem Körper zur Zeit noch zu geringe Quantitäten vor, um denselben eingehender studiren zu können. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen, gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 210° (circa) schmelzen.

lich gefärbte Lösung, in welcher nur wenige braun bis schwarz gefärbte Flocken suspendirt waren. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich, dass in demselben ziemlich bedeutender Druck vorhanden war. Alles Erscheinungen, welche auf eine tiefergehende Einwirkung resp. Zersetzung hinzudeuten schienen. In der That war auch die Ausbeute an gebildeter Carbonsäure eine äusserst geringe, die Reinigung derselben ziemlich schwierig. Nur durch Sublimation konnte dieselbe in vollständig reinem Zustande erhalten werden.

Bezüglich der verschiedenen Versuche, eine bessere Ausbeute an dieser interessanten Säure zu erzielen, muss ich auf die erwähnte Abhandlung verweisen, hier mag nur noch angeführt werden, dass dieselben nicht von Erfolg gekrönt waren. Auch bei der Verseifung dieses Nitronitrils war übrigens ein in kohlen saurem Alkali unlösliches indifferentes Nebenprodukt entstanden¹⁾.

Von den auf diese Weise erhaltenen Carbonsäuren habe ich die dem Mononitronitril vom Schmelzpunkt 205^o entsprechende schon früher kurz beschrieben und nur mehr wenig hinzuzufügen.

Mononitronaphtalin- α -carbonsäure (Nitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 241—242^o).

Dieselbe löst sich ziemlich leicht in heissem Weingeist und Eisessig, etwas schwerer in Aether und Chloroform, noch schwieriger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther, nur spurenweise endlich in Wasser. Beim Erkalten resp. Verdunsten ihrer Lösungen scheidet sie sich in mehr oder weniger deutlich ausgebildeten Nadelchen ab. Am besten eignet sich zum Umkrystallisiren der Säure wohl Eisessig und Weingeist. Aus letzterem Lösungsmittel besonders krystallisirt dieselbe in sehr schönen, concentrisch gruppirten, flachen Nadelchen. Durch Sublimation erhält man prachtvoll glänzende, farblose bis gelbliche Flitter. Der Schmelzpunkt der aus den verschiedensten Lösungsmitteln wiederholt umkrystallisirten und der durch Sublimation gereinigten Säure wurde übereinstimmend zu 241—242^o bestimmt. Der früher von mir angegebene Schmelzpunkt zu 238^o war daher noch etwas zu niedrig. Die procentische Zusammensetzung wurde auch noch durch eine Elementaranalyse bestätigt.

0.4436 g bei 100^o C. getrockneter Säure lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und bei schliesslichem Ueberleiten eines ziemlich lebhaften Stromes von Sauerstoffgas 0.9952 g Kohlen-

¹⁾ Der Körper krystallisirt aus heissem Wasser in sehr hübschen, kleinen, farblosen Nadelchen, welche bei 200^o schmelzen. Derselbe konnte noch nicht näher untersucht werden.

säure entsprechend 0.2714 g und 61.18 g Kohlenstoff, sowie 0.1346 g Wasser entsprechend 0.0149 g und 3.37 pCt. Wasserstoff.

Ber. f. $C_{10}H_6NO_2CO_2H$		Gefunden
C	60.82	61.18 pCt.
H	3.22	3.37 »

Von Salzen wurde zunächst das Kaliumsalz dargestellt durch Auflösen der reinen Säure in der berechneten Menge reinen Kaliumhydroxyds. Beim Eindunsten der gelben Lösung des Salzes über Schwefelsäure setzte sich neue krystallinische Kruste ab, in der nur einzelne grössere Krystallindividuen eingebettet lagen. Letztere sind schwach gelblich gefärbt, hart, glasglänzend und sehr regelmässig ausgebildet. 0.4877 g lufttrockener Substanz (Krystalle und Krusten) wurden bis zu constantem Gewichte bei 140° C. getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 0.0340 g entsprechend 6.96 pCt. Wasser. Für 1 Molekül Wasser berechnen sich aus der Formel



6.59 pCt. Wasser.

0.3084 g lufttrockener Substanz wurden mit reiner concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und bis zu constantem Gewichte geglüht. Es hinterblieben 0.0985 g K_2SO_4 , woraus sich 14.31 pCt. Kalium berechnen. Obige Formel verlangt 14.28 pCt. Kalium.

	Berechnet	Gefunden
K	14.28	14.31 pCt.
H_2O	6.59	6.96 »

Durch Kochen der in Wasser suspendirten Säure mit einem Ueberschusse von reinem kohlensaurem Baryum wurde eine grüngelbe Lösung eines Baryumsalzes erhalten. Nach geeigneter Concentration setzten sich daraus meist undeutliche, zu kleinen Warzen vereinigte Krystalle ab, nur einmal schossen auch längere, feine Nadeln an. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Die Analyse ergab folgendes:

0.3709 g lufttrockenen Salzes lieferten mit reiner concentrirter Schwefelsäure 0.1656 g $BaSO_4$ entsprechend 0.097 g und 26.2 pCt. Baryum.

0.3849 g bei 140° C. getrockneten Salzes lieferten dagegen 0.1822 g $BaSO_4$ entsprechend 0.1071 g und 27.8 pCt. Baryum.

0.4106 g lufttrockener Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° C. bis zu constantem Gewicht 0.0240 g entsprechend 5.84 pCt. Wasser.

Aus der Formel für ein neutrales Salz $(C_{10}H_6NO_2 \cdot CO_2)_2Ba$ berechnen sich aber 24.07 pCt. Baryum. Es muss daher ein basisches Salz vorliegen. In der That stimmen die gefundenen Werthe ziemlich nahe auf Zahlen, welche aus der Formel



berechnet wurden:

	Berechnet	Gefunden
Ba (H ₂ O freies Salz)	27.4	27.8 pCt.
Ba (mit H ₂ O)	25.8	26.2 »
H ₂ O	5.6	5.84 »

Das Silbersalz ist ein in Wasser ziemlich schwer löslicher, amorpher, voluminöser, gelblich gefärbter Niederschlag, welcher durch Versetzen der Lösung des Kaliumsalzes mit Silbersalpeter ausgefällt wird.

Das Bleisalz ist dem Silbersalze ähnlich. Es löst sich etwas in siedendem Wasser. Aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten kleine warzenförmige Gebilde ab.

Das Kupfersalz ist ein in Wasser ziemlich schwer löslicher, bläulicher Niederschlag. Aus der Lösung desselben in heissem Wasser scheiden sich beim Erkalten kleine blaugrün gefärbte Kryställchen ab. Durch Erwärmen des Silbersalzes mit Alkylhalogenen im Einschmelzrohr auf 100° wurden einige Aether der Säure dargestellt.

Der Methyläther bildet kleine gelbe Nadeln, welche in Weingeist leicht löslich sind und bei 109—110° C. schmelzen.

Der Aethyläther, in Weingeist bedeutend schwieriger löslich wie der vorige, krystallisirt ebenfalls in deutlich ausgebildeten, langen feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 93° C. liegt.

Der Isopropyläther wird in sehr schönen, glänzenden Kryställchen aus heissem Alkohol erhalten. Derselbe ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich, schmilzt bei 101.5° C.

Nitro- α -Naphtoësäure vom Schmp. 255° C.

Diese Säure ist in den meisten Lösungsmitteln verhältnissmässig leicht löslich, sublimirt in schönen, ziemlich langen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 255° C. Zur Analyse war das vorhandene Quantum leider nicht genügend. Trotzdem nehme ich keinen Anstand, auch diese Säure als Mononitronaphtoësäure anzusprechen, indem ich mich bei dieser Annahme auf die Analyse ihres Nitriles, auf die Analogie ihres Entstehens aus diesem Nitril und die Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften mit denjenigen der übrigen, mit ihr isomeren Säuren stütze.

Nitro- β -Naphtoësäure vom Schmp. 295° C.

gleicht in den meisten ihren Eigenschaften sehr der isomeren Säure vom Schmp. 241—242° C. Ihre Löslichkeit ist durchschnittlich eine geringere wie die bei jener Säure beobachtete. Dieselbe ist in Wasser so gut wie unlöslich, schwer löslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer löslich in heissem Weingeist und Eisessig. Sie sublimirt in kleinen, sehr schönen, fast farblosen Nadeln und schmilzt bei 295° C.

0.4768 g lieferten 1.0664 g Kohlensäure entsprechend 0.2908 g und 60.99 pCt. Kohlenstoff, sowie 0.1463 g Wasser entsprechend 0.01625 g und 3.46 pCt. Wasserstoff.

0.3680 g gaben 21.9 ccm Stickstoff bei 740 mm Baryum und 21° C., woraus man berechnet 0.0241 g und 6.57 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	132	60.82	60.99 pCt.
H ₇	7	3.22	3.46 »
N	14	6.45	6.57 »
O ₄	64	—	— »

Das Kaliumsalz bildet sehr kleine, büschelförmig gruppirte, stark glänzende Nadelchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

0.5550 g desselben verloren bei 140° C. 0.0358 g Wasser entsprechend einem Wassergehalt von 6.45 pCt. für die lufttrockene Substanz.

Die auf diese Weise entwässerte Substanz lieferte beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1918 g K₂SO₄ entsprechend 0.0859 g und 15.46 pCt. Kalium, respektive 0.1852 g K₂SO₄ entsprechend 0.0830 g und 14.95 pCt. Kalium.

Der Formel C₁₀H₆NO₂CO₂K + H₂O entsprechen 6.59 pCt. Wasser, der Formel C₁₀H₆NO₂CO₂K 15.29 pCt. Kalium.

	Berechnet	Gefunden	
K	15.29	15.46	14.95 pCt.
H ₂ O	6.59	6.45	— »

Zur Darstellung eines Baryumsalzes wurde in derselben Weise verfahren wie bei der Säure vom Schmp. 241—242° C.

Es wurden zwei verschiedene Salze erhalten, welche sich zunächst durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser unterschieden. Das sich zuerst ausscheidende schwerer lösliche Salz stellte sehr kleine glänzende Blättchen oder Flitter dar.

0.3559 g dieses Salzes, bei 140° C. getrocknet, lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1386 g BaSO₄ entsprechend 0.0814 g und 22.90 pCt. Baryum.

0.3124 g lieferten in derselben Weise behandelt 0.1213 g BaSO₄ entsprechend 0.0713 g und 22.83 pCt. Baryum.

0.5263 g lufttrockener Substanz verloren bei 140° C. bis zu constantem Gewichte getrocknet 0.0566 g Wasser entsprechend 10.68 pCt. Wasser.

0.3972 g lufttrockener Substanz verloren ebenso behandelt 0.0424 g Wasser entsprechend 10.67 pCt. Wasser.

Diese Zahlen führen zu einem sauren Salz von der Zusammensetzung:



	Berechnet	Gefunden	
Ba	22.91	22.83	22.90 pCt.
H ₂ O	10.63	10.68	10.67 »

Aus den Mutterlaugen dieses Salzes schieden sich bei starker Einengung noch weiter solche Blättchen aus, welche jedoch wie die Analyse zeigte, von den ersteren durchaus verschieden sind.

0.3846 g lufttrockener Substanz lieferten 0.1579 g BaSO₄ entsprechend 0.0928 g und 24.13 pCt. Baryum.

Diese Zahl entspricht derjenigen, welche aus der Formel des neutralen Baryumsalzes dieser Säure berechnet wird.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.07	24.13 pCt.

Es waren also ein neutrales, leichter lösliches und ein saures, schwerer lösliches Salz gebildet worden. (Die so complicirt zusammengesetzten Baryumsalze dieser Säuren bilden Analoga zu den schon seit geraumer Zeit bekannten, ähnlichen Salzen der Phtalsäure und einer der beiden bekannten Nitrophtalsäuren.)

Die übrigen Salze dieser Säure bieten kein besonderes Interesse, es sind amorphe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Ein krystallisirtes Kupfersalz konnte nicht erhalten werden.

Von Aethern dieser Säure wurden in bekannter Weise die folgenden dargestellt:

Der Methyläther krystallisirt aus Weingeist, worin er ziemlich schwer löslich ist, in grossen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten, spitzen Nadeln. Er schmilzt bei 112° C.

Der Aethyläther, in Weingeist leicht löslich, schießt aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten, grossen Nadeln von tiefgelber Farbe an. Dieselben sind sehr spröde und zerbrechlich und schmelzen bei 109° C.

Der Isopropyläther ist ebenfalls leicht löslich in Weingeist, krystallisirt daraus in seidglänzenden, ziemlich langen, spröden Nadeln und schmilzt bei 75—76° C.

Auch diese Säure, wie die Isomere vom Schmp. 241—242°, scheint Ekstrand¹⁾, wenn auch freilich nicht in reinem Zustande und in sehr kleiner Menge unter Händen gehabt zu haben. Er hatte dieselbe erhalten aus einem Gemische von Säuren, welches entstanden war durch Nitriren von β -Naphtoessäure. Den Siedepunkt fand derselbe als gegen 280° liegend.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1395.

Ich beabsichtige, die übrigen beim Nitriren von α - und β -Naphtonitril entstandenen Mononitronitrile womöglich zu isoliren und in die entsprechenden Karbonsäuren überzuführen; des weiteren insbesondere die Reduktions- und Oxydationsprodukte der Nitronaphtoësauren zu studiren.

421. Henry E. Armstrong und A. K. Miller: Zur Kenntniss des Camphers.

[Mitgetheilt von Herrn Armstrong.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Darstellung des Carvacrols nach der Methode von Kekulé und Fleischer durch Erhitzen des Camphers mit Jod hatte ich schon im Jahre 1877 die Gelegenheit, eine grosse Quantität des Kohlenwasserstoffgemenges, welches nebenbei entsteht, zu sammeln, und wurde ich dadurch veranlasst, nicht nur dieses Produkt zu untersuchen, sondern auch alle diejenigen Reaktionen, welche die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem Campher verursachen, näher ins Auge zu fassen, da ich bald die Ueberzeugung gewann, dass eine gründliche Bearbeitung dieses Themas doch wichtige Aufschlüsse über die Natur des Camphers liefern würde.

Die Untersuchung ist eine langwierige gewesen und musste leider häufig unterbrochen werden; seit dem Herbste vorigen Jahres habe ich sie aber gemeinschaftlich mit Herrn Miller unausgesetzt weitergeführt, und ist es mir jetzt möglich ein ziemlich vollständiges Bild der Vorgänge zu entwerfen. Es wurde die Einwirkung des Phosphorsäureanhydrids, des Fünffachschwefelphosphors, des Zinkchlorids und des Jods vergleichend untersucht.

Einwirkung des Zinkchlorids.

Hierüber wurde bekanntlich eine grosse Arbeit von Fittig, Köbrich und Jilke im Jahre 1868 veröffentlicht¹⁾. Am Schlusse ihrer Abhandlung fassen diese Chemiker die Resultate ihrer Untersuchung in folgenden Worten kurz zusammen:

»Bei der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf den Campher entstehen demnach ausser dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, der sehr wahrscheinlich identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl ist, wenigstens noch vier andere Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol, Pseudocumol und Lauro²⁾, und diese treten in so ansehnlicher Menge auf,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 129.

²⁾ Lauro = $C_{11}H_{16}$.