

244. A. G. Ekstrand: Ueber Mononitro- β -naphto \ddot{e} s \ddot{a} uren.
(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine fr \ddot{u} heren Versuche \ddot{u} ber diese S \ddot{a} uren¹⁾ sind mit sehr wenig Material ausgef \ddot{u} hrt, weshalb eine gen \ddot{u} gende Trennung und Reinigung der gleichzeitig gebildeten Nitros \ddot{a} uren nicht erzielt werden konnte. Nachdem ich daher eine gr \ddot{o} ssere Menge β -Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure dargestellt habe, liegt es mir jetzt daran, meine fr \ddot{u} heren Angaben auch bez \ddot{u} glich der Mononitroderivate der β -Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure zu berichtigen und zu erg \ddot{a} nzen. Die β -Naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure wurde in kochendem Eisessig gel \ddot{o} st, ein Ueberschuss an rauchender Salpeters \ddot{a} ure zugesetzt und die L \ddot{o} sung eine Weile in schwachem Sieden gehalten. Bei gen \ddot{u} gender Concentration schieden sich dann allm \ddot{a} hlich schon in der Hitze Krystalle aus, und beim Erkalten erstarrte das Ganze. Das Nitrirungsprodukt erwies sich als ein Gemenge von mehreren S \ddot{a} uren, zu deren Trennung die verschiedene L \ddot{o} slichkeit in Alkohol, Aether oder Aceton nicht wohl benutzt werden konnte, weil auch die in diesen L \ddot{o} sungsmitteln schwerl \ddot{o} slichsten Antheile ein Mischprodukt enthielten. Die Calciumsalze gaben kein besseres Resultat. Nach manchen vergeblichen Versuchen habe ich jedoch in den Natriumsalzen ein Mittel gefunden, wenigstens die eine S \ddot{a} ure fast mit einem Schlage in gen \ddot{u} gender Reinheit zu erhalten. Zu dem Ende wurde das Rohprodukt in die Natriumsalze \ddot{u} bergef \ddot{u} hrt und die L \ddot{o} sung zur Krystallisation verdampft. Nach Erkalten und Stehenlassen f \ddot{u} llte sie sich bald mit gl \ddot{a} nzenden goldgelben Tafeln, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren weiter gereinigt wurden. Aus diesem Natriumsalze schied Chlorwasserstoffs \ddot{a} ure eine Mononitro- β -naphto \ddot{e} s \ddot{a} ure aus, die gegen 290 $^{\circ}$ schmolz und daher mit der von Graeff²⁾ mit dem Schmelzpunkt 295 $^{\circ}$ und fr \ddot{u} her von mir³⁾ mit dem Schmelzpunkt 280 $^{\circ}$ beschriebenen S \ddot{a} ure identisch ist. — Aus der Mutterlauge von diesem Natriumsalze wurden die Nitros \ddot{a} uren wieder gef \ddot{a} llt und durch Kochen mit Alkohol in einen leichtl \ddot{o} slichen und einen schwerl \ddot{o} slichen Theil getrennt. Der leichtl \ddot{o} sliche Antheil wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische L \ddot{o} sung in seinen Aethyl \ddot{a} ther \ddot{u} bergef \ddot{u} hrt. Nach Eindampfen der L \ddot{o} sung schied sich ein Oel aus, das nach einiger Zeit theilweise erstarrte. Es wurde daher gepresst und der Pressr \ddot{u} ckstand wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurde so ein Aethyl \ddot{a} ther vom Schmelzpunkt 93 $^{\circ}$ erhalten, der nach Verseifen mit Schwefels \ddot{a} ure eine bei 268 $^{\circ}$ —269 $^{\circ}$ schmelzende Nitros \ddot{a} ure lieferte.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1393.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2252.

³⁾ Diese Berichte XII, 1395.

Der oben genannte in Alkohol schwerer lösliche Theil des Nitrirungsproduktes wurde in Calciumsalze übergeführt und die schwerlöslichsten Fraktionen für sich genommen. Aus diesen wurden die Säuren abgeschieden und in die Aethyläther mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas übergeführt, wobei wiederum ein Theil des Produktes als Oel auftrat. Nach Digeriren mit Ammoniak, um unveränderte Säure aufzunehmen, wurde das Produkt gepresst und der feste Rückstand mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt zeigte dabei ein stetes Steigen, weshalb das Ligroin als Reinigungsmittel versucht wurde. Von diesem wurde ein Theil leicht ausgelöst, während ein anderer Theil der Aether nur schwer darin löslich war und nach Auskrystallisiren bei 118—120° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde er noch mehr gereinigt und schmolz dann bei 120°. Die daraus dargestellte Nitrosäure schmolz bei 288°.

Der in Ligroin leichtlösliche Theil enthielt wenigstens noch einen Aethyläther von niedrigerem Schmelzpunkte; es ist mir aber bis jetzt nicht gelungen ihn in reinem Zustande zu isoliren.

Eine andere Methode Mononitroderivate der β -Naphtoësäure zu erhalten, besteht ganz einfach darin, dass man die β -Säure mit dem doppelten Gewichte Salpetersäure von 1.41 spec. Gew. durchfeuchtet und nachher gelinde erhitzt, bis die Entwicklung der rothen Dämpfe nachlässt. Das Produkt wird mit Wasser ausgewaschen und in Sodaaufgelösung aufgenommen. Nach Eindampfen krystallisirt das charakteristische Natriumsalz der Säure vom Schmelzpunkt 293° aus; welche Säuren in der Mutterlauge enthalten sind, ist noch nicht untersucht worden.

Mononitro- β -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 269°.

Diese Säure wurde aus dem Aethyläther erhalten, indem derselbe mit concentrirter Schwefelsäure eine Weile auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das Verseifungsprodukt wurde in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und die Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet feine farblose Nadelchen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 269° C. (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOH$
C	60.4	60.8 pCt.
H	3.6	3.2 „

Der Aethyläther wurde aus dem in Alkohol löslichsten Antheil des Nitrirungsproduktes durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas, wie oben gesagt, dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Er bildet kleine gelbe Tafeln oder Blätter, die beim Krystallisiren oft sich aneinander reihen, wodurch die Krystalle

das Aussehen von langen Nadeln erhalten, welche jedoch unter dem Mikroskop ihren wahren Bau verrathen. Der Schmelzpunkt lag bei 93° (uncorr.)

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	62.9	63.7 pCt.
H	4.7	4.5 »

Amido- β -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 211°.

Aus der obigen Nitronaphtoësäure wurde durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung eine Amidosäure erhalten, die beim Zusatz von Essigsäure in feinen farblosen Nadelchen ausfiel. An der Luft wurden sie etwas violett gefärbt. Die Säure war leichtlöslich in Alkohol. Besonders gut krystallisirt sie aus schwachem Weingeist. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Säure lag bei 211° C. (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2COOH$
C	70.2	70.6 pCt.
H	4.9	4.8 »

Mononitro- β -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 288—289°.

Der bei 120° schmelzende Aethyläther gab beim Verseifen mit Schwefelsäure eine Nitrosäure, die in Ammon gelöst ein schwerlösliches Ammoniumsalz lieferte. Dies wurde durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure war farblos oder schwach gelblich und trat in wohlausgebildeten Nadelchen auf, die in Alkohol schwer löslich waren und bei 288—289° (uncorr.) schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOH$
C	60.2	60.8 pCt.
H	3.4	3.2 »

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2COONa + 2H_2O$, erhalten durch Digeriren der Säure mit Sodalösung, war sehr leicht löslich in kaltem Wasser und krystallisirte nach Concentriren der Lösung in kleinen grünlich gelben Nadeln. Durch das Aussehen und die Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes unterscheidet sich diese Mononitro- β -naphtoësäure von der folgenden vom Schmelzpunkt 293°. Das lufttrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 140° 13.1 pCt. Wasser (berechnet 13.1 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 9.8 pCt. Natrium (berechnet 9.6 pCt.).

Der Aethyläther wurde aus einem bei 220—240° schmelzenden Säuregemisch durch Alkohol und Chlorwasserstoffgas erhalten. Das Produkt, ein Gemisch von mehreren Verbindungen, wurde mit Ammoniak digerirt, um unzersetzte Säure zu entfernen, nachher aus Alkohol und

dann aus Ligroin umkrystallisirt. Der Aether bildete längliche rhombische Tafeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 122° (uncorr.) schmolzen und ziemlich schwerlöslich in Alkohol und Ligroin waren.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	63.2	63.7 pCt.
H	4.6	4.5 >

Amido- β -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 219°.

Erhalten wie die vorige Amidosäure bildete sie beim Ausfällen mit Essigsäure einen Krystallbrei von kleinen oft büschelförmig vereinigten gelben Nadeln. Diese Farbe ist um so bemerkenswerther, weil die übrigen bis jetzt bekannten Amidonaphtoësäuren beim Ausfällen durchgängig einen Stich ins Violette zeigen. Nach Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist trat die Säure in haarfeinen farblosen Nadeln auf, die aber getrocknet ins Violette spielten, obwohl lange nicht so stark wie die übrigen Amidosäuren. Der Schmelzpunkt lag bei 219° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2COOH$
C	70.1	70.6 pCt.
H	5.0	4.8 >

Das Chlorhydrat der Amidosäure, erhalten durch Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, war leichtlöslich und bildete kleine Prismen.

Das Sulfat, in ähnlicher Weise dargestellt, bildete kleine prismatische Nadeln.

Das Nitrat krystallisirte in grossen dünnen Blättern, die unter dem Mikroskop einen eigenthümlichen Anblick darboten, indem ganze Reihen von kleinen Prismen auf einem Blatt wie festgesetzt waren. Die Lösungen dieser Verbindungen waren kirschroth.

Mononitro- β -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 293°.

Diese Säure wird am einfachsten so dargestellt, dass man das rohe Gemisch der Nitrosäuren in die Natriumsalze überführt und die Lösung zur Krystallisation verdampft. Durch Umkrystallisiren und Zersetzen des so erzielten Natriumsalzes der Säure erhält man diese schon sehr rein. Zu weiterer Reinigung wird sie in kochendem Alkohol gelöst, woraus sie in langen haarfeinen Nadeln von gelblicher Farbe krystallisirt. Schwerlöslich auch in kochendem Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 293° (uncorr.), was insofern mit der Angabe Graeff's¹⁾ übereinstimmt, als sich diese wahrscheinlich auf den corrigirten Schmelzpunkt bezieht.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2252.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NO_2COONa + 2H_2O$, bildet dünne, goldglänzende, rhombische Tafeln, die in warmem Wasser leicht löslich sind, beim Erkalten aber zum grossen Theil wieder auskrystallisiren. Das im Exsiccator getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 130 bis 140° 13.6 pCt. Wasser (berechnet 13.1 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 9.4 pCt. Natrium (berechnet 9.6 pCt.).

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NO_2COO)_2Ca + 3H_2O$, bildet kleine Nadeln oft zu derben sternförmigen Gruppen vereinigt; ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor bei 135° 11.2 pCt. Wasser (berechnet 10.2 pCt.). Der wasserfreie Rückstand gab 8.3 pCt. Calcium (berechnet 8.4 pCt.).

Der Aethyläther wurde erhalten, indem das trockene Silber-
salz eine Stunde auf dem Wasserbade mit Jodäthyl am Rückfluss-
kühler erhitzt wurde. Er krystallisirte aus Alkohol in langen feinen
Nadeln von gelber Farbe, die bei 110—111° (uncorr.) schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$
C	63.7	63.7 pCt.
H	4.7	4.5 »

Amido- β -naphtoësäure vom Schmelzpunkt 232°.

Durch Reduktion der vorigen Nitronaphtoësäure mit Ferrosulfat und Ausfällen mit Essigsäure erhalten, bildet sie kleine glänzende Krystallschuppen, die unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln erscheinen. Löst sich in Alkohol ziemlich leicht, auch etwas in siedendem Wasser. Krystallisirt am besten aus schwachem Weingeist. Die Säure nimmt bald eine violette Farbe an. Der Schmelzpunkt lag bei 232° (uncorr.)

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NH_2COOH$
C	70.1	70.6 pCt.
H	4.9	4.8 »

Wenn die Amidosäure mit verdünnten Säurehydraten gekocht wurde, entstanden wie von anderen Amididen salzartige Verbindungen, deren Lösungen kirschroth gefärbt waren.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6NH_2COOHHCl$, krystallisirte in langen violetten Nadeln, die noch nicht bei 280° schmolzen. In starker Chlorwasserstoffsäure war die Verbindung sehr schwer löslich und krystallisirte daraus in kleinen wolligen Nadeln. Das bei 130° getrocknete Hydrat gab 16.7 pCt. Chlor (berechnet 15.9 pCt.).

Das Nitrat, $C_{10}H_6NH_2COOHHNO_3$, bildete grosse bräunliche Nadeln, die beim Erhitzen zersetzt wurden.

	Gefunden	Berechnet
C	52.2	52.8 pCt.
H	4.2	4.0 »

Das Sulfat, $(C_{10}H_6NH_2COOH)_2H_2SO_4$, krystallisirte gleichfalls in wohl ausgebildeten, fast farblosen Nadeln. Getrocknet bei 100° lieferte es 20.8 pCt. Schwefelsäure (berechnet 20.8 pCt.).

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6NH_2COO)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirte in kurzen lilafarbigen Prismen oder Nadeln, leichtlöslich in Wasser. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 130° 15 pCt. Wasser (berechnet 14.9 pCt.). Der Rückstand gab 9.8 pCt. Calcium (berechnet 9.7 pCt.).

Die drei oben genannten Mononitro- β -naphtoësäuren sind im äusseren Habitus und Schmelzpunkt einander ziemlich gleich. Der Unterschied tritt mehr bei ihren Derivaten, wie den Aethern und den Amidosäuren, hervor.

Ob eine Mononitrosäure vom Schmelzpunkt 220° , wie ich früher¹⁾, oder 228° , wie Küchenmeister²⁾ angegeben, in dem von mir dargestellten Nitrirungsprodukte enthalten war, habe ich bis jetzt nicht constatiren können, beabsichtige aber die Untersuchung etwas weiter fortzuführen und die Resultate an einer anderen Stelle ausführlicher darzulegen.

Schliesslich sage ich Herrn Edw. Aberly meinen besten Dank für die Unterstützung, die er mir bei der Darstellung der β -Naphtoësäure hat angedeihen lassen.³⁾

Upsala, Universitätslaboratorium, April 1885.

145. Edward Divers und Masachika Shimose: Ueber eine neue und einfache Methode der quantitativen Trennung von Tellur und Selen.

(Mittheilung aus dem Kaiserl. Japanischen Polytechnikum in Tokio.)

(Eingegangen am 27. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Selen und Tellur sind ganz verschieden von einander in ihrem Verhalten gegen schwefelige Säure bei Anwesenheit von Schwefelsäure und Abwesenheit von Salzsäure. Unter leicht inne zu haltenden Bedingungen wird das ganze Selen gefällt, ohne dass eine Spur Tellur ihm anhängt. Die Lösung der oxydirten Elemente in concentrirter

¹⁾ Diese Berichte XII, 1395.

²⁾ Diese Berichte III, 739. Bull. de la société chim. [2] 14, 413.

³⁾ Den Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning in Höchst und der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen bin ich für ihre bereitwillige Ueberlieferung von grösseren Partien des β -naphtalinsulfonsauren Natriums zu Dank verpflichtet.