

$\alpha$ -Naphтол färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nur vorübergehend, im Momente der Berührung der beiden Flüssigkeiten, grünlich, welche Farbe aber sofort, namentlich beim Schütteln einer tief violetten Platz macht. Harn nach  $\beta$ -Naphтол in gleicher Weise behandelt wird nur braunroth gefärbt. Wir werden das Verhalten des Naphtalins im Thierkörper genauer untersuchen und hoffen auf Grund der mit den Naphtolen gesammelten Erfahrungen die Ausscheidungsformen des Naphtalins ermitteln zu können.

Nach längerem Gebrauch von  $\alpha$ - und namentlich  $\beta$ -Naphтол färbt sich der Harn dunkel und sind darin die Naphtolharnen den »Carbolharnen« ähnlich. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass ein Theil der eingegebenen Naphtole im Organismus zu Dioxynaphtalinen oxydirt wird, deren Lösungen, so namentlich des  $\alpha$ -Dioxynaphtalins, sich an der Luft rasch schwärzen. Die Ausscheidungsformen der Naphtole sind daher die gleichen wie die des Phenols. Der Unterschied besteht wesentlich darin, dass das Phenol hauptsächlich als Aetherschwefelsäure, die Naphtole als Glycuronsäuren ausgeschieden werden.

Bern, im Juni 1886.

### 320. Edv. Hjelt: Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalalkohol.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten der zweiwerthigen Alkohole, in welchen die Hydroxyle durch mehrere Kohlenstoffatome von einander getrennt sind, bei Einwirkung wasserentziehender Mittel ist noch sehr unvollständig bekannt. Die Bildung des Hexylenpseudoxyds<sup>1)</sup> aus dem entsprechenden Glycol, sowie Erdmann's<sup>2)</sup> Untersuchungen über Isocymolactoid und Lipp's<sup>3)</sup> über *m*-Hexylen glycol machen es wahrscheinlich, dass alle die Glycole, in welchen die Hydroxyle durch vier oder fünf Kohlenstoffatome getrennt sind, leicht Wasser abgeben unter Bildung innerer Anhydride. Phtalalkohol gehört seiner Zusammensetzung nach zu dieser Klasse von Glycolen. Es schien mir deswegen von Interesse, sein Verhalten bei Einwirkung von Schwefelsäure zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Würtz, Jahresb. 1864, 515; Jekyll, Zeitschr. f. Chem. 1871, 36.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 228, 183.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3275.

**Phthalalkohol** wird bekanntlich von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt. Versetzt man aber Phthalalkohol mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, so löst er sich klar auf. Erwärmt man die Lösung, so wird sie bei 70° trübe, und binnen Kurzem bildet sich eine harte, hornartige Masse, welche sich sehr schwer pulveriaren lässt. Wendet man einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (20 Theile Säure auf 1 Theil Alkohol) an, so erhält man die Verbindung in Form eines feinen, gelblichen Pulvers. Dieses wird abfiltrirt, mit Sodalösung gekocht und dann mit warmem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Dieser Körper, welcher ganz homogen aussieht, ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Anilin u. s. w. Mit Natronlauge kann er gekocht werden, ohne sich zu verändern. Von concentrirter Schwefelsäure wird er roth gefärbt. Er schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung. Es wurden eine Menge Analysen mit diesem Präparat, aus fünf verschiedenen Darstellungen, gemacht.

	a	b		c		d	e	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
H	6.45	6.46	6.33	6.28	6.4	6.62	6.61	6.47 pCt.
C	76.3	78.35	78.06	78.59	81.6	82.02	80.15	76.60 »

Die Analysen zeigen, dass der Körper entweder nicht ganz homogen ist, oder dass die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producte nicht völlig identisch sind. Jedenfalls hat Wasserabspaltung stattgefunden.

	Phthalalkohol $C_8H_{10}O_2$ fordert	Anhydrid $C_8H_6O$ fordert
C	70.00	80.00 pCt.
H	7.25	6.66 »

Die Eigenschaften der Verbindung lassen keinen Zweifel darüber, dass sie sehr hochmolecular ist. Es entstehen vielleicht zugleich mehrere einander ähnliche Anhydride. Grimaux<sup>1)</sup> hat bei Einwirkung von Wasser auf Xylylenbromid bei 200° einen Körper erhalten, welcher offenbar mit dem von mir dargestellten identisch ist. Er giebt ihm auf Grund einer Analyse, welche 81.11 pCt. Kohlenstoff und 6.33 pCt. Wasserstoff gab, die Formel  $(C_8H_6O)_n$ .

Das Entstehen dieses Körpers erinnert sehr an die Bildung des Saliretins aus Saligenin.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäureanhydrid auf Saligenin entstehen nämlich feste Anhydride von ver-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 155, 343.

schiedener Zusammensetzung,  $C_{14}H_{14}O_3$  <sup>1)</sup>,  $C_{22}H_{22}O_3$  <sup>2)</sup>,  $C_{36}H_{36}O_3$  <sup>3)</sup>, welche alle Saliretin genannt werden.

Es schien wahrscheinlich, dass der feste Körper nicht direct aus Phtalalkohol entsteht. Bei Einwirkung von Schwefelsäure beobachtete man nämlich zuerst eine Trübung in Folge Abscheidung eines Oeles, welches jedoch bald in den festen Körper übergeht. Es gelang mir einige Male, wenn die Temperatur der Reactionsmasse nicht viel über  $70^\circ$  stieg, die Einwirkung bei diesem Stadium abzubrechen. Mit Aether wurde das Oel der Flüssigkeit entzogen.

Bei Abdampfen des Aethers hinterblieb das Oel als ein dickflüssiger, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Syrap. Nach dem Trocknen bei  $70^\circ$  wurden zwei Proben aus verschiedenen Darstellungen analysirt.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	74.55	75.02	74.4 pCt.
H	7.09	6.81	6.97 »

Die Verbindung scheint somit durch Austritt eines Moleküles Wasser aus zwei Molekülen Alkohol entstanden zu sein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie roth gefärbt und mit verdünnter Schwefelsäure (2 : 1) erwärmt, geht sie in festes Anhydrid über.

Der feste Körper ist überhaupt sehr resistenzfähig. Von einem stark schwefelsäurehaltigen Chromsäuregemisch wird er sehr langsam oxydirt. Es entsteht eine amorphe, erst bei sehr hoher Temperatur schmelzende Säure. Auch von Chamäleonlösung wird er nur schwierig angegriffen. Hierbei entsteht eine geringe Menge einer krystallisirten Säure, welche sich wie Phtalsäure verhält. Concentrirte Salpetersäure führt ihn in eine Nitrosäure über.

Bei dieser Untersuchung, welche fortgesetzt wird, ist Hr. stud. Lisitzin mir behülflich gewesen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Kraut, Ann. Chem. Pharm. 156, 123.

<sup>2)</sup> Gerhard, Ann. chim. phys. [3], 7, 215.

<sup>3)</sup> Beilstein und Seelheim, Ann. Chem. Pharm. 117, 83.