

Verbindung und diese wird dann durch Salpetersäure in die neue zwei-basische optisch active Säure, welche von der Schleimsäure durch die grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol leicht zu unterscheiden ist, übergeführt.

Grosse Aehnlichkeit mit der letzten Verbindung zeigt endlich eine Säure, welche beim Erhitzen einer wässrigen Lösung der Schleimsäure mit Chinolin oder Pyridin auf 140° entsteht, aber optisch inactiv zu sein scheint. Ich werde über diese neuen Producte, deren Untersuchung recht mühsam ist, später berichten.

### 95. Rud. Schweitzer: Die Mandelsäuren des Naphtalins und das $\beta$ -Naphtylmethylketon.

(Eingegangen am 20. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Absicht, die Mandelsäuren der Naphtalinreihe nach der von Engler und Wöhrle<sup>1)</sup> für die Phenylglycolsäure aufgefundenen Methode darzustellen, stiess ich auf Widersprüche mit den von Claus und Feist<sup>2)</sup> in der Literatur gemachten Angaben, welche kürzlich von Claus und Fersteegen<sup>3)</sup> zum Theil allerdings corrigirt wurden. Da meine Untersuchungen, welche schon seit August 1890 als Dissertation gedruckt vorliegen, theils Neues enthalten, theils auch einige Angaben letztgenannter Forscher ergänzen, seien dieselben noch nachträglich in Kürze mitgetheilt.

Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht sowohl  $\alpha$ -Naphtylmethylketon als auch  $\beta$ -Naphtylmethylketon, womit die schon früher von Müller und Pechmann<sup>4)</sup> gemachte beiläufige Bemerkung, welche von Claus und Fersteegen nicht erwähnt wird, bestätigt ist. Dass in der Wärme vorzugsweise  $\beta$ -Naphtylmethylketon entsteht, wird von mir vermuthet, ich habe jedoch keine entscheidenden diesbezüglichen Versuche durchgeführt.

Das  $\beta$ -Naphtylmethylketon wurde von dem  $\alpha$ -Naphtylmethylketon durch Absaugen getrennt und aus Ligroin umkrystallisirt. Schmelzpunkt 54° (Claus und Fersteegen 51.5—52°). Siedepunkt 306° (uncorr.) (Claus und Fersteegen 301—303°).

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2202.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3180.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. 42, 517.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XXII, 2561.

Die Mutterlange war immer ein Gemisch von viel  $\alpha$ -Naphthylmethylketon und wenig  $\beta$ -Naphthylmethylketon. Ersteres habe ich nicht in völlig reinem Zustande in den Händen gehabt. Das anscheinend reinste Product hatte den Siedepunkt  $302\text{--}303^\circ$  (uncor.) Die Constitution der Ketone wurde durch Ueberführung in die Naphthylglycolsäuren und Oxydation dieser zu den entsprechenden Naphtoësäuren nachgewiesen.

N a p h t h y l m e t h y l k e t o n d i b r o m i d ,  
 $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CHBr_2$ .

L. Hirsch erhielt im hiesigen Laboratorium durch Bromiren des Gemisches der beiden Ketone in Eisessig und oftmaliges Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Schwefelkohlenstoff grosse tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte  $101^\circ$  (uncorr.) deren Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	48.7	48.6 pCt.

Durch Bromiren von  $\beta$ -Naphthylmethylketon in Schwefelkohlenstoff bekam ich denselben Körper. (Schmelzpunkt  $101^\circ$ ). Das nicht vollständig von  $\beta$ -Naphthylmethylketon befreite  $\alpha$ -Naphthylmethylketon ergab beim Bromiren ein Gemisch, aus welchem durch fractionirte Krystallisation ein bei  $60\text{--}65^\circ$  schmelzender Theil herausgezogen wurde, der jedoch noch kein ganz reines  $\alpha$ -Naphthylmethylketondibromid vorstellte.

$\beta$ -Naphthylglycolsäure ( $\beta$ -Naphthoxyessigsäure),  
 $C_{10}H_7 \cdot (\beta) \cdot CH(OH) \cdot COOH$

Durch Behandeln von  $\beta$ -Naphthylmethylketondibromid mit Kalilauge (1:10) in der Kälte erhält man nach 8—14 tägigem Stehen beim Ansäuern der Lösung eine Säure, welche aus Wasser und dann aus Ligroïn umkrystallisirt bei  $158^\circ$  (uncorr.) schmilzt (Claus Fersteegen  $176^\circ$ ) und  $\beta$ -Naphthylglycolsäure ist.

	Berechnet	Gefunden	
C	71.28	71.93	71.3 pCt.
H	4.95	5.03	—

Zweckmässig verföhrt man so, dass man das Gemisch der beiden Ketone bromirt, mit Kalilauge verseift und aus diesem Producte die Baryumsalze darstellt, welche sich in viel heissem Wasser lösen. Beim Erkalten krystallisirt nur das Baryumsalz der  $\beta$ -Naphthylglycolsäure aus, welches beim Zersetzen die Säure fast in reinem Zustande abscheidet. Man erhält so nach 6—8 Wochen 80—90 pCt. der berechneten Menge an Verseifungsproduct, wovon 40 pCt.  $\beta$ -Naphthylglycolsäure sind.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht  $\beta$ -Naphthaldehyd und  $\beta$ -Naphtoësäure. Beim Sublimiren der Säure bekam ich

kein reineres Product. Ich glaube, dass hierauf der von Claus und Fersteegen erheblich höher gefundene Schmelzpunkt dieser Säure zurückgeführt werden muss, da sie mit sublimirter Säure gearbeitet haben. Die  $\beta$ -Naphthylglycolsäure ist in Ligroin und Aether schwer, in heissem Wasser leichter, in Eisessig und heissem Alkohol leicht löslich. Silbersalz in kaltem und heissem Wasser unlöslich, Calcium- und Magnesiumsalz sehr schwer löslich.

$\beta$ -Naphthylglycolsäureäthylester entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Aus Ligroin in büschelförmig angeordneten Nadeln. Schmelzpunkt  $87^{\circ}$  (uncorr.).

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	73.04	73.45	73.12 pCt.
H	6.09	6.16	6.24 »

$\beta$ -Naphthylglycolsäuremethylester krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$ .

$\beta$ -Acetylnaphthylglycolsäure, Durch Lösen der  $\beta$ -Naphthylglycolsäure in Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren aus schwach essigsaurer Lösung. Schmelzpunkt  $150^{\circ}$  (uncorr.).

Berechnet		Gefunden	
		I.	II.
C	69.14	69.27	69.49 pCt.
H	4.53	4.67	5.10 »

$\beta$ -Naphthylglycolsäureamid krystallisirt nach 8—14 Tagen aus einer ammoniakalischen Lösung des Aethylesters der Säure in Alkohol. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhielt ich Blättchen vom Schmelzpunkt  $227—228^{\circ}$ .

Berechnet		Gefunden	
C	71.64	72.18	pCt.
H	5.47	5.82	»
N	6.96	7.18	»

$\beta$ -Naphthylessigsäure,  $C_{10}H_7-CH_2-COOH$ , entsteht durch Reduction der  $\beta$ -Naphthylglycolsäure mit Jodwasserstoff. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmelzpunkt  $141^{\circ}$  (Claus und Fersteegen  $142^{\circ}$ ).

Berechnet		Gefunden	
C	77.42	77.00	pCt.
H	5.37	5.43	»

Der Methylester und Aethylester dieser Säure sind Nadeln, welche schon bei Handwärme schmelzen und deutlichen Essigäthergeruch besitzen. Das Silbersalz ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser. Das Baryumsalz krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig angeordneten Blättchen.

$\alpha$ -Naphtylglycolsäure ( $\alpha$ -Naphtyloxyessigsäure),  
 $C_{10}H_7(\alpha) \cdot CH(OH) \cdot COOH$ .

Da ich  $\alpha$ -Naphtylmethylketondibromid nicht völlig rein darstellen konnte, gelangte ich auf folgendem Umwege zu dieser Säure: Das Gemisch der beiden Ketone wurde bromirt, mit Kalilauge verseift, das Verseifungsproduct in die Baryumsalze übergeführt, das aus Wasser auskrystallisirende Baryumsalz der  $\beta$ -Naphtylglycolsäure abfiltrirt, die Mutterlauge eingedampft, das darin enthaltene Baryumsalz zersetzt. Aus der abgetrennten Säure stellte ich den Methylester dar. Nur der Methylester der  $\alpha$ -Naphtylglycolsäure löst sich in der Kälte beim Schütteln in Petroleumäther, woraus er in verfilzten mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  (uncorr.).

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CHOH \cdot COOH$	Gefunden
C    72.22	72.16 pCt.
H    5.55	5.85 »

Dieser Ester wurde mit alkoholischem Natron verseift, wobei das in absolutem Alkohol unlösliche Natriumsalz ausfällt. Dasselbe löste ich in wenig Wasser, gab Salzsäure zu und krystallisirte die so erhaltene Säure einige Mal aus Wasser von  $70^{\circ}$  um. Nach langem Stehen im Schwefelsäureexsiccator bekam ich so die  $\alpha$ -Naphtylglycolsäure vom Schmelzpunkte  $91-93^{\circ}$  (uncorr.), welche wohl mit der von Brandis<sup>1)</sup> gefundenen Säure vom Schmelzpunkte  $80$  bis  $81^{\circ}$  identisch ist, wofür unter anderem die übereinstimmende Eigenschaft des Silbersalzes, sich an der Luft roth zu färben, spricht.

Berechnet	Gefunden
C    71.28	71.47 pCt.
H    4.95	4.95 »

Das Baryumsalz dieser Säure ist in Wasser sehr leicht löslich; der Aethylester ist ein Oel.

Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bekommt man  $\alpha$ -Naphtaldehyd, welcher mit Natriumbisulfit gereinigt wurde und nach langem Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung in  $\alpha$ -Naphtoesäure übergeht.

Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2152.