

$\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ — dem Producte der Einwirkung von Methylenechlorid und Natriumphenylmercaptid auf einander — von uns dargestellt war¹⁾.

Im Anschluss an den Versuch der Condensation der Glyoxylsäure mit Thiophenol haben wir die Verbindung auch mit Aethylmercaptan zu condensiren versucht, indem wir etwas glyoxylsaurer Kalium mit salzsäurehaltigem Weingeist übergossen und mit dem Mercaptan bei Zimmerwärme einige Tage in einem geschlossenen Gefässe stehen liessen.

Wasser fällt hierauf ein gelbliches Oel, das beim Stehen an der Luft leicht sein beigemengtes Mercaptan verlor, dann immer noch schwach nach Mercaptan roch und unzweifelhaft als die der Dithiophenyllessigsäure entsprechende Aethylverbindung angesehen werden konnte, die hier also schon bei gewöhnlicher Temperatur sich aus Glyoxylsäure gebildet hatte.

Die beregten Versuche liefern neues Material für die Annahme, dass unter Umständen die Glyoxylsäure sich wie eine Aldehydsäure verhält.

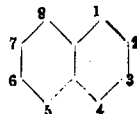
505. O. Michel und E. Grandmougin: Zur Kenntniss der Acetylverbindungen des 2, 1-Amidonaphtols²⁾.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]
(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorläufigen Mittheilung³⁾ über diesen Gegenstand hatten wir ein eingehenderes Studium der Acetylproducte des 2, 1-Amidonaphtols in Aussicht gestellt. Ueber die erhaltenen Resultate möchten wir in Kürze Folgendes mittheilen:

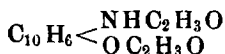
¹⁾ Der Thioäther, $\text{CH}_2(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$, wird von E. Fromm (a. a. O.) als ein Oel beschrieben; wir erhielten ihn in Gestalt kleiner, bei 40° schmelzender Nadeln. Wir wollen hier noch erwähnen, dass E. Fromm als Schmelzpunkt für das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenylsulfonmethan bei Gegenwart von Kali entstehende Dimethyldiphenylsulfonmethan 182° angiebt. Wir fanden den Schmelzpunkt für die auf gleiche Weise dargestellte Verbindung bei 187—188°, also wiederum etwas höher als Fromm.

²⁾ Es wird die folgende Bezeichnung gebraucht:



³⁾ Diese Berichte XXV, 983.

Es war uns damals entgangen, dass schon R. Meldola und G. T. Morgan¹⁾ durch Einwirkung von Eisessig, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf salzsaures 2, 1-Amidonaphtol die Diacetverbindung:



rhombische, bei 206° schmelzende Prismen als einziges Product der Reaction erhalten hatten.

In derselben Arbeit²⁾ findet sich die Angabe, dass 2, 1-Amidonaphtol durch salpetrige Säure in 2, 1-Nitrosnaphtol (α -nitroso- β -naphtol) übergeführt wird. Dies veranlasste uns, unsere Versuche zu wiederholen, denn nach unseren Erfahrungen⁵⁾ entsteht hierbei β -Naphtochinon. Wir fanden aber genau dasselbe Resultat wie früher, es entstand ausschliesslich β -Naphtochinon und kein Nitroso- β -naphtol.

Gearbeitet wurde wie folgt: 2 g salzsaures Amidonaphtol wurden in 80—100 ccm Wasser gelöst, 3 ccm concentrirte Salzsäure zugegeben und nach Eiskühlung 10 ccm einer doppelnormalen Nitritlösung zufließen gelassen, sofort entsteht eine gelbe Fällung und es entwickeln sich salpetrige Dämpfe. Der Niederschlag zeigt sämtliche Reactionen des β -Naphtochinons, nicht aber des Nitroso- β -naphtols.

Es dürfte daher interessant sein, wenn Meldola und Morgan Näheres über ihre Arbeitsweise mittheilen wollten, wodurch sich wohl erkennen lassen würde, worauf der Unterschied in den Resultaten zurückzuführen ist.

Acetylirt man das salzsaure Amidonaphtol, wie früher angegeben³⁾, durch halbstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so ist das erhaltene, sehr gut krystallisirende Product ein schwer zu trennendes Gemisch der Mono- und Diacetverbindung. Durch Behandeln mit verdünntem Alkali lässt sich die Monoacetverbindung in Lösung bringen, es findet aber gleichzeitig selbst beim Arbeiten in der Kälte Verseifung der Diacetverbindung statt.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung fällt die Monoacetverbindung in glänzenden Blättchen aus.

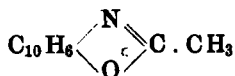
Vortheilhafter ist es, längere Zeit — 3½ Stunden — zu erhitzen. Das beim Eingiessen in Wasser ausfallende Product zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort den für die Diacetverbindung angegebenen Schmelzpunkt 206°.

1) Journ. of the Chem. Soc. LV, 121.

2) loc. cit. p. 120.

3) Diese Berichte XXV, 983.

Neben diesem entstehen noch die schon von Böttcher¹⁾ beschriebene Anhydroverbindung, das 1, 2-Aethenylamidonaphtol:



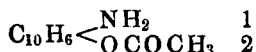
und die Monoacetverbindung:



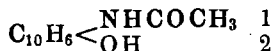
Um dieselben zu isoliren wurde wie folgt verfahren: Die alkoholischen Mutterlaugen der Diacetverbindung wurden eingedampft, es krystallisirte noch ein wenig derselben heraus, von der abfiltrirt wurde. Durch Zusatz von viel Wasser zur alkoholischen Mutterlauge scheidet sich ein hellbraunes Oel ab, das die Anhydroverbindung darstellt, wie aus seinen Reactionen hervorgeht.

Eine geringe Menge der Monoacetverbindung scheidet sich mit der Diacetverbindung beim Eingiessen in Wasser ab. Der grösste Theil bleibt aber gelöst. Ein Theil wurde der Lösung, nachdem dieselbe schwach ammoniakalisch gemacht worden war, mittels Aether entzogen und durch Verdunsten desselben gewonnen. Die ammoniakalischen Mutterlaugen liefern ebenfalls bei starkem Eindampfen noch von demselben Product.

Unter den verschiedensten Acetylringsbedingungen bilden sich nur diese 3 Producte; das Acetylderivat:



konnte nicht erhalten werden, in Uebereinstimmung mit den Versuchen Böttcher's¹⁾, welcher zeigte, dass sich dasselbe unter intermediärer Bildung der Ethenylverbindung in:



umlagert.

Nun wurde darnach getrachtet, Bedingungen zu finden, unter denen vorwiegend das eine oder das andere der erwähnten Acetyl-derivate entstände.

Die Diacetverbindung ist nach der eben angegebenen Methode²⁾ durch Acetylrinen von salzsaurem Amidonaphtol mittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder mit Essigsäureanhydrid allein erhältlich.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1938.

²⁾ Siehe auch: Meldola und Morgan, Journ. of Chem. Soc. LV, 119.

Wird nämlich 1 Theil salzsaures Amidonaphtol mit ca. 2 Theilen Essigsäureanhydrid bis zur eingetretenen Lösung erwärmt (ca. 2 Minuten), so bildet sich ausschliesslich die Diacetverbindung.

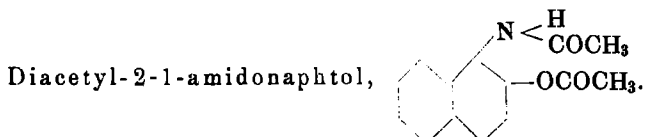
Bei längerem Erhitzen bildet sich, wahrscheinlich in Folge der verseifenden Wirkung der in der Flüssigkeit enthaltenen Salzsäure, das Monacetylderivat — bei andauerndem Erhitzen (3½ bis 4 Std.) durch weitere Einwirkung die Anhydroverbindung. Diese letztere entsteht in grösserer Menge neben etwas Monacetylderivat, wenn man das Gemisch 1½ Stunden auf 130 — 140° im zugeschmolzenen Rohre erwärmt. Trennung wie unten angegeben.

Eisessig allein reagirt nicht auf salzsaures Amidonaphtol. Einwirkung findet aber bei Zugabe von entwässertem Natriumacetat statt und zwar entstehen dann die Monacet- und die Anhydroverbindung.

Handelt es sich speciell um die Anhydroverbindung, so erhitzt man gleiche Theile salzsaures Amidonaphtol und entwässertes Natriumacetat mit 3 — 4 Theilen Eisessig 4 — 5 Stunden lang. Die Trennung der beiden gebildeten Producte ist leicht, da die Anhydroverbindung beim Krystallisiren der durch Wasserzusatz abgeschiedenen Mischung in den alkoholischen Mutterlaugen zurückbleibt und durch Concentration und Wasserzusatz abgeschieden werden kann.

Wird weniger als die genannte Zeit erhitzt, so bildet sich vorwiegend die Monacetverbindung, fast ausschliesslich entsteht dieselbe bei halbstündigem Erhitzen, nur bleibt dann ziemlich viel salzsaures Amidonaphtol unangegriffen.

Auch Acetylchlorid (4 Th.) wirkt auf entwässertes salzsaures Amidonaphtol (1 Th.) ein. Bei 10 stündigem Erhitzen entsteht in vorwiegender Menge die Diacetverbindung, wenig Mono- und wenig Anhydroverbindung.



In Bezug auf dasselbe können wir die Angaben von Meldola und Morgan ¹⁾ bestätigen.

Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 206°. In kochendem Wasser ist es etwas löslich und kommt beim Abkühlen in feinen Blättchen heraus. Ist unzersetzt sublimirbar. Wird schon von kalter verdünnter Natronlauge verseift und in die Monacetverbindung übergeführt; kochende Salzsäure hat dieselbe Wirkung.

¹⁾ loc. cit.

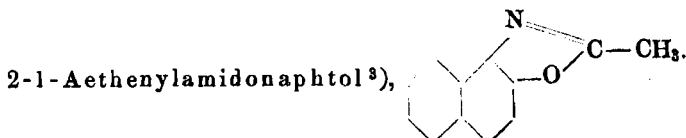


Bildet aus Alkohol krystallisirt glänzende weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 235⁰ 1). Löst sich nicht sehr leicht in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Aceton, leichter in siedendem Eisessig, kaum in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet es sich in glänzenden Blättchen ab.

Sehr leicht unzersetzt löslich in kalter verdünnter Natronlauge. Beim langsamen Erhitzen sublimirt ein geringer Theil unzersetzt, nach eingetretenem Schmelzen destillirt dann die Anhydroverbindung als dickes gelbliches Oel von charakteristischem Geruch, wie schon Böttcher 2) beobachtet.

Ber. für C₁₂H₁₁NO₂
N 6.76

Gefunden
7.22 pCt.



Dasselbe bildet ein dickes farbloses Oel, das bei -15⁰ noch nicht erstarrt und unzersetzt bei 300⁰ (uncorr.) destillirt. Specificisches Gewicht 1.1817 bei 17.5⁰. Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvntien.

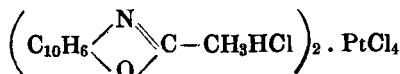
Analyse:

Ber. für C₁₂H₉NO
C 78.69
H 4.92

Gefunden
78.53 pCt.
5.24

Das Product besitzt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Säuren mit Leichtigkeit.

Das Chloroplatinat 4) bildet hellgelbe feine Nadeln, die bei 110⁰ getrocknet auf die Formel



stimmende Zahlen gaben.

1) Das Product Berichte XXV, 984 war nicht ganz rein.

2) Diese Berichte XVI, 1938.

3) Böttcher, diese Berichte XVI, 1938.

4) Dasselbst 1939.

Ber. für $(C_{12}H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt 25.03

Gefunden
25.19 pCt.

Das Chlorhydrat lässt sich darstellen, wenn man in die Lösung der Anhydroverbindung in verdünnter Salzsäure (1:1) kleine Eisstückchen wirft und an den Wänden des Gefässes mit einem Glasstab reibt, man erhält es so in weissen Nadeln. Dieses salzsaure Salz ist ziemlich zersetzlich, schon überschüssig zugesetztes Wasser bewirkt die Abscheidung der Anhydroverbindung.

Auch beim Trocknen scheint es Zersetzung zu erleiden.

506. Spencer Umfreville Pickering: Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen.

(Eingegangen am 17. November.)

VII. Theil: Allgemeine Besprechung der Resultate.

In der vorliegenden Mittheilung beabsichtige ich die in meinen früheren Abhandlungen im Einzelnen aufgeführten Resultate bezüglich des kryoskopischen Verhaltens schwacher Lösungen¹⁾ zusammenfassend zu behandeln.

Diese Resultate lassen sich in Kürze aufzählen wie folgt:

Nichtelektrolyte in einer Lösung von Wasser oder Benzol erniedrigen den Gefrierpunkt des Lösungsmittels in einem Grade, welcher im Allgemeinen mit wachsender Stärke der Lösung abnimmt, und welcher bei Anwendung von Benzol bei schwächeren Lösungen mit grösserer Schnelligkeit abnimmt als bei stärkeren Lösungen, indem die durch die Resultate gebildeten Curven in ihrem allgemeinen Aussehen eine grosse Aehnlichkeit mit denjenigen zeigen, welche bei schwachen wässrigen Lösungen von Elektrolyten erhalten werden. Diese Verminderung in der Schnelligkeit des Anwachsens der Depression ist jedoch keineswegs allgemein, denn in mehreren Fällen zeigte sich anfangs eine Zunahme und späterhin eine Abnahme, während beim Rohrzucker durchweg eine Zunahme beobachtet wurde. In einigen Fällen kann die Schnelligkeit der Depression innerhalb der Grenzen des Versuchsfehlers constant sein, doch findet das nur bei einigen wenigen weniger vollständig erforschten Beispielen statt, und sie bleibt bei diesen mit der einzigen Ausnahme des Phosphortrichlorids nur innerhalb einer begrenzten Strecke constant.

Die thatsächliche Grösse der Depression kann, obgleich sie annähernd constant ist und annähernd mit den nach der van't Hoff-

¹⁾ Diese Berichte XXV, 1099, 1314, 1589, 1854, 2012 und 2518.