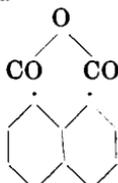


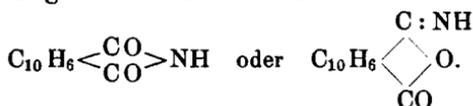
77. George F. Jaubert: Ueber Derivate der Naphtalsäure  
(1 : 8. Naphtalindicarbonsäure).

(Eingegangen am 25. Februar.)

Die Naphtalsäure (1 : 8. Naphtalindicarbonsäure), auf 180° erhitzt, verliert 1 Mol. Wasser und geht in ihr Anhydrid über.



Der Phtalimiddbildung entsprechend, bildet das Naphtalsäureanhydrid, mit Ammoniak behandelt, das Naphtalimid, welches eine der folgenden möglichen Formeln besitzt:



Wird in dieser Reaction das Ammoniak durch ein fettes oder aromatisches Amin oder Hydroxylamin ersetzt, so entstehen mit Leichtigkeit am Stickstoff substituirte Naphtalimide.

Speziell habe ich die Verbindungen des Naphtalsäureanhydrids mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin studirt und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit<sup>1)</sup>.

Das für diese Untersuchung nöthige Naphtalsäureanhydrid wurde durch Oxydation des Acenaphtens nach der Methode von Graebe und Gfeller<sup>2)</sup> dargestellt. — Die Säure wurde durch Krystallisiren aus concentrirter Salpetersäure gereinigt. — 100 g Naphtalsäureanhydrid lösen sich in 600 ccm kochender concentrirter Salpetersäure (d = 1.48). — Nach dem Erkalten scheidet sich das Anhydrid in weissen, centimeterlangen Nadeln aus, welche bei 274° (corrigirt) schmelzen.

Naphtalimid,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2 \cdot \text{NH}$ .

Das Naphtalimid ist zuerst von Behr und v. Dorp<sup>3)</sup> dargestellt worden. — Ich habe es folgendermaassen dargestellt: Naphtalsäureanhydrid wird mit Ammoniakflüssigkeit unter Erneuern derselben 2 bis 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird das Rohproduct, um die Spuren des unveränderten Naphtalsäureanhydrids auszu-

<sup>1)</sup> Diese Resultate sind schon in meiner Dissertation publicirt worden. — Recherches sur l'acide Naphtalique et ses dérivés. — Laboratorium des Prof. C. Graebe. Genf, 1893.

<sup>2)</sup> Graebe und Gfeller, diese Berichte 25, 652.

<sup>3)</sup> Behr und van Dorp, Ann. d. Chem. 172, 270.

ziehen, mit Sodalösung ausgekocht. — Der in Sodalösung unlösliche Rückstand bildet das schon sehr reine Naphtalimid. — Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. — Das Naphtalimid lässt sich sehr schwer verseifen, deswegen kann man es ohne Bedenken aus kochender concentrirter Salpetersäure krystallisiren, so erhält man es in schönen, weissen, centimeterlangen Nadeln.

Das Naphtalimid ist ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, sogar in der Hitze, weniger noch in Benzol, Aether, Ligroin oder Schwefelkohlenstoff. — Das Naphtalimid löst sich in Eisessig, und wie schon gesagt, in concentrirter Salpetersäure, ohne dabei ein Nitroproduct zu bilden. — In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit einer charakteristischen violetten Fluorescenz.

Das Naphtalimid destillirt und sublimirt ohne Zersetzung. Das sublimirte Naphtalimid schmilzt bei 300°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2.NH$ .

Procente: C 73.10, H 3.55, N 7.11.

Gef. » » 73.20, 73.19, » 3.70, 3.60, » 7.00.

Das Naphtalimid besitzt saure Eigenschaften und bildet Salze. — Das Silbersalz wurde schon von Behr und van Dorp dargestellt.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_6(CO)_2.NK$ . — Naphtalimid wird in kochendem Alkohol gelöst und zu der Lösung die berechnete Menge alkoholische Kalilauge zugesetzt. — Beim Erkalten scheidet sich das Naphtalimidkalium aus.

Kleine ungefärbte Nadeln, in kaltem Alkohol wenig löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.K$ .

Procente: K 16.59.

Gef. » » 16.50.

Natriumsalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N.Na$ . Wird wie das Kaliumsalz dargestellt, — weisse Nadeln, etwas löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.Na$ .

Procente: Na 10.50.

Gef. » » 10.60.

Calcium-, Baryum-, Magnesium- und Bleisalz stellen weisse krystallinische Pulver dar. Durch Behandeln der Naphtalimidsalze mit Halogenalkylen im Rohr auf 150° werden die entsprechenden Alkylderivate erhalten.

Methylnaphtalimid,  $C_{10}H_6(CO)_2N.CH_3$ . Naphtalimidkalium wird mit der berechneten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. — Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Kleine weisse Nadeln — Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.CH_3$ .

Procente: N 6.63.

Gef. » » 6.80.

Das Methylnaphtalimid, wird auch erhalten durch die Einwirkung von Monomethylamin auf Naphtalsäureanhydrid. — Man verfährt folgendermaassen: Naphtalsäureanhydrid wird mit 10 proc. Methylaminlösung 3 Std. auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Soda extrahirt, um die unveränderte Naphtalsäure zu entfernen, und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt.

Aethylnaphtalimid,  $C_{10}H_6(CO)_2N.C_2H_5$ , wurde wie das Methylnaphtalimid dargestellt. — Kleine Nadeln — Schmelzpunkt 148°.

Analyse: Ber. für  $(C_{10}H_6(CO)_2N.C_2H_5)$ .

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.01.

Phenylnaphtalimid (Naphtalanil),  $C_{10}H_6(CO)_2N.C_6H_5$ , wurde durch Einwirkung von Naphtalsäureanhydrid auf Anilin erhalten. — 20 g Naphtalsäureanhydrid und 100 g Anilin werden 3 Std. auf 175° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt, das unveränderte Naphtalsäureanhydrid mit Soda extrahirt und der Rückstand aus Alkohol krystallisirt. — Kleine weisse Nadeln — Schmp. 202°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.C_6H_5$ .

Procente: N 5.13.

Gef. » » 5.00, 5.05.

o-Tolylnaphtalimid. Schmelzpunkt 214.2°.

Benzylnaphtalimid. Schmelzpunkt 196.6°.

Naphtaloxim (Naphtalhydroxamsäure),  $C_{10}H_6(CO)_2N.OH$ , wurde folgendermaassen dargestellt: 8 g Naphtalsäureanhydrid, 3.6 g salzsaures Hydroxylamin, 4 g Natriumcarbonat, 200 ccm Wasser werden 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. — Dann wird, um das Naphtaloxim in Lösung zu bringen, mit Soda stark alkalisch gemacht, die scharlachrothe Lösung wird heiss filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser extrahirt und die Filtrate nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gefällt. — Das Naphtaloxim wird aus Alkohol krystallisirt und bildet eine weisse, verfilzte, krystallinische Masse, welche bei 284° schmilzt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N.OH$ .

Procente: C 79.44, H 4.53, N 6.56.

Gef. » » 79.55, » 4.52, » 6.48, 6.45.

Das Naphtaloxim ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Es bildet mit grosser Leichtigkeit Metallsalze, welche alle stark gefärbt sind, dagegen sind die Aether, wie das Oxim selbst ungefärbt.

Natriumsalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N.ONa$ . Kleine, zinnberrothe Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot ONa$ .

Procente: Na 9.09.

Gef. » » 9.29, 9.20.

Kaliumsalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OK$ . Centimeterlange zinnberrothe Blättchen, weniger löslich in Wasser, wie das Natriumsalz.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OK$ .

Procente: K 15.54.

Gef. » » 15.93, 16.00.

Silbersalz,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OAg$ . Aus Naphtaloximnatrium und Silbernitrat. Rothbraunes krystallinisches Pulver.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OAg$ .

Procente: Ag 33.75.

Gef. » » 33.75, 34.00.

In der Kälte mit Jodmethyl behandelt, giebt es nach einigen Tagen das Methylnaphtaloxim,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot O \cdot CH_3$ . Denselben Körper erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Naphtaloximnatrium und Jodmethyl auf  $150^\circ$  im geschlossenen Robr. Kleine weisse Nadeln Schmp.  $211^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroin etc.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OCH_3$ .

Procente: N 6.17.

Gef. » » 6.10, 6.00.

Aethylnaphtaloxim,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OC_2H_5$ . Kleine Nadeln. Schmp.  $160^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot OC_2H_5$ .

Procente: N 5.79.

Gef. » » 5.60, 5.70.

Naphtalphenylhydrazon,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aequivalente Mengen von Naphtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin werden auf  $170^\circ$  erhitzt. Nach einer Stunde ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten wird die krystallinische Masse mit heissem Benzol behandelt, dabei geht Alles in Lösung und nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrazon als krystallinisches Pulver aus. Man saugt es ab und wäscht mit wenig kaltem Alkohol. — Das erhaltene Hydrazon ist schon rein und die Ausbeute theoretisch.

Das Naphtalphenylhydrazon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Aether. Aus Eisessig krystallisirt das Hydrazon in derben Prismen, welche bei  $218.5^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N_2H \cdot C_6H_5$ .

Procente: C 75.00, H 4.16, N 9.72.

Gef. » » 74.60, » 4.50, » 9.50.

Acetylnaphtalphenylhydrazon,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot N \cdot C_6H_5$   
CO · CH<sub>3</sub>.

Aus Naphtalphenylhydrazon und Acetylchlorid bei  $100^\circ$ . Kleine weisse Blättchen aus Alkohol. Schmp.  $230^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(COCH_3)$ .

Procente: N 8.48.

Gef. » » 8.20, 8.15.

Benzoylnaphtalphenylhydrazon,  $C_{10}H_6(CO)_2N \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

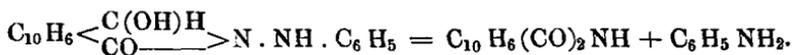
Aus Naphtalphenylhydrazon und Benzoylchlorid bei  $100^\circ$ . Kleine Nadeln. Schmp.  $235^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_6(CO)_2N_2 \cdot C_6H_5 \cdot (CO \cdot C_6H_5)$ .

Procente: N 7.14.

Gef. » » 7.00, 6.98.

Durch die Einwirkung von Reductionsmitteln giebt das Naphtalphenylhydrazon ein Reductionsproduct, welches anscheinend das Hydrazon des Oxynaphtalids bildet<sup>1)</sup>, da es sich bei der trocknen Destillation in Naphtalimid und Anilin spaltet.



Genf-Rom, Februar 1895.

## 78. Victor Meyer: Ueber Calomel.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um die Discussion über den Molecularzustand des Calomel-Dampfes, welche sich zwischen Hrn. M. Fileti und mir entsponnen hat<sup>2)</sup>, nicht allzu weit auszudehnen, beantworte ich die neuste ausführliche Entgegnung des verehrten Collegen<sup>3)</sup> in möglichster Kürze:

I. Mein Versuch der gleichzeitigen Verdampfung von Quecksilber und Sublimat hat den entscheidenden Beweis erbracht, dass bei dem Fileti'schen Experimente mit der heisskalten Goldröhre eine Amalgamirung unmöglich eintreten konnte, welches auch immer der Molecularzustand des Calomel-Dampfes sei. Zwei Fälle sind möglich: Entweder der Dampf von Calomel, bei Gegenwart von überschüssigem Sublimat entwickelt, enthält kein Quecksilber — dann vermag er natürlich Gold nicht zu amalgamiren; oder er enthält Quecksilber — dann vermag er es, nach dem Ergebnisse meines Versuches, ebenso wenig zu amalgamiren.

Natürlich ist bei meinem Experimente die Fähigkeit des angewandten Quecksilbers, zu amalgamiren, nur dadurch aufgehoben, dass

<sup>1)</sup> Graebe und Gfeller, diese Berichte 25, 652.

<sup>2)</sup> Harris u. V. Meyer, diese Berichte 27, 1483; Fileti, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 50, 222; V. Meyer, diese Berichte 27, 3143.

<sup>3)</sup> Fileti, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 51, 197.