

2 Endlich wurde noch — genau den Angaben Hallopeau's entsprechend — reines Kaliumparawolframat durch Zinn reducirt. Das Salz wurde in einem Porzellantiegel zum Schmelzen erhitzt, und darauf in die Schmelze ein kleines Stückchen Zinn eingetragen <sup>1)</sup>. Die ganze Masse blieb eine Stunde lang in Fluss.

Nach der Reinigung (unter Mitauwendung von Königswasser) hinterblieb ein Gemenge von rothvioletten mit blauen Krystallen, welches im trocknen Zustande homogen aussah und eine dunkelblaue Farbe besass, genau wie dies auch bereits früher von dem Einen von uns beobachtet werden konnte. Das specifisch leichtere blaue Product wurde durch vorsichtiges Schlämmen möglichst beseitigt und der hinterbleibende Rückstand analysirt.

$K_2W_4O_{12}$ . Ber. W 73.18,  $K_2O$  9.34, O 1.59.

$K_2W_5O_{15}$ . » » 74.31, » 7.59, » 1.28.

Gef. » 73.41, » 8.54, » 1.45.

Das Präparat bestand demnach auch in diesem Falle im Wesentlichen aus der Bronze  $K_2W_4O_{12}$ ; eine volle Uebereinstimmung mit den für die Formel  $K_2W_4O_{12}$  berechneten Werthen war überhaupt nicht zu erwarten, da sich durch das Abschlämmen das Octowolframat nicht vollständig entfernen lässt.

Aus dem Vorstehenden folgt in Uebereinstimmung mit den früheren Angaben des Einen von uns, dass es nur eine einzige Kaliumbronze (von der Formel  $K_2W_4O_{12}$ ) giebt, und dass für die Existenz der beiden von Hallopeau beschriebenen angeblichen Kaliumbronzen  $K_2W_3O_9$  und  $K_2W_5O_{15}$  auch nicht der geringste Beweis vorliegt <sup>2)</sup>.

Charlottenburg, im September 1902.

### 565. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber die $\beta$ -Naphtolester der *p*-Acetamido- und *p*-Benzoylamido-Benzoësäure.

(Eingegangen am 1. October 1902.)

Wir haben die beiden oben genannten Körper dargestellt mit der Absicht, ihre physiologischen Eigenschaften prüfen zu lassen. Wir vermutheten, dass jedenfalls der Erstere, wegen seiner Analogie mit den beiden wohlbekannten Heilmitteln, dem Benzonaphtol einerseits und dem Acetanilid (Antifebrin) andererseits, therapeutischen Werth be-

<sup>1)</sup> Die Menge des Zinns betrug ungefähr 25 pCt. vom Gewicht der im Parawolframat enthaltenen Wolframsäure.

<sup>2)</sup> Für die Lithiumbronze findet Hallopeau die 1883 von mir aufgestellte Formel  $Li_2W_5O_{15}$ ; übrigens hat schon lange vor dem Erscheinen der Hallopeau'schen Veröffentlichung W. Feit (diese Berichte **21**, 133—137 [1888]), die Richtigkeit der Formel  $Li_2W_5O_{15}$  bestätigt. v. Knorre.

sitzen könnte. Zu diesem Zwecke haben wir *p*-Nitrobenzoylchlorid mit  $\beta$ -Naphthol condensirt; diese Condensation wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Saulmann folgendermaassen bewerkstelligt. Man erhitzt ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde 15 g  $\beta$ -Naphthol, 115 ccm Natronlauge (4-proc.), 200 ccm Wasser und 25 g *p*-Nitrobenzoylchlorid.

Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten filtrirt und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, bis diese alles  $\beta$ -Naphthol gelöst hat. Darauf krystallisirt man zur vollständigen Reinigung aus Essigsäure um. Der so erhaltene *p*-Nitrobenzoësäure- $\beta$ -Naphthol-ester,  $C_6H_4(NO_2).CO.O.C_{10}H_7$ , bildet gelbliche Nadeln, die wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aceton und Benzol sind. Er krystallisirt gut aus Ligroïn und schmilzt bei  $166^{\circ}$ .

0.1988 g Sbst.: 0.5060 g  $CO_2$ , 0.0698 g  $H_2O$ . — 0.2535 g Sbst.: 11.4 ccm N ( $22.5^{\circ}$ , 735.5 mm).

$C_{17}H_{11}O_4N$ . Ber. C 69.62, H 3.75, N 4.77.  
Gef. » 69.42, » 3.90, » 4.92.

Das oben beschriebene Condensationsproduct wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Um es in fein vertheiltem Zustande zu erhalten, wurde es zuerst in Essigsäure gelöst und dann mit kaltem Wasser gefällt. 5 g des so behandelten Ausgangsproductes wurden in 100 ccm Salzsäure suspendirt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, während 8 g Zinn in kleinen Portionen zugesetzt wurden. Um die Reduction zu beendigen, erhitzte man noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf freiem Feuer mit 2 g Zinn. Die Substanz, die ursprünglich weiss ist, färbt sich grau, ohne sich zu lösen. Nach dem Erkalten filtrirt man an der Saugpumpe und wäscht mit kaltem Wasser. Der Rückstand wird darauf in einem Mörser mit verdünnter Natronlauge zerrieben, damit einerseits das Chlorhydrat oder Chlorostannat in die Base und Zinnoxid verwandelt und andererseits kleine Mengen  $\beta$ -Naphthol und Amidobenzoësäure entfernt werden, die sich durch Verseifung bilden.

Das mit Wasser gewaschene und getrocknete Product wurde in kochendem Aceton gelöst, welches nach Filtration und Destillation einen Rückstand hinterliess, der aus 3.8 g fast reinem *p*-Amidobenzoësäureester des  $\beta$ -Naphthols,  $C_6H_4(NH_2).CO.O.C_{10}H_7$ , bestand. Es krystallisirt aus Alkohol in breiten, farblosen Nadeln vom Schmp.  $171^{\circ}$ .

Das Chloroplatinat fällt krystallinisch aus, wenn man zu der kochenden, alkoholischen Lösung des Chlorhydrats der Base alkoholisches Platinchlorid hinzugeibt. Es ist ein orangefarbenes Salz, das sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzt.

0.1670 g Sbst.: 0.0348 g Pt.

$C_{34}H_{28}O_4N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 20.75. Gef. Pt 20.84.

Die Base selbst ist löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Aceton und Benzol, ziemlich löslich in Chloroform, Aether, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Ligoïn und unlöslich in Wasser.

Der *p*-Acetamidobenzoësäure- $\beta$ -Naphtolester,  $C_2H_3O.NH.C_6H_4.CO.O.C_{10}H_7$ , wurde erhalten durch Erhitzen der Base bis zum Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat.

Er krystallisirt aus einem Gemenge von Chloroform und Ligoïn in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp.  $173^0$  und ist fast unlöslich in Ligoïn, leicht löslich in Chloroform.

0.1842 g Sbst.: 0.5064 g  $CO_2$ , 0.0846 g  $H_2O$ . — 0.1706 g Sbst.: 7.2 ccm N ( $16^0$ , 725 mm).

$C_{19}H_{15}O_3N$ . Ber. C 74.75, H 4.92, N 4.59.  
Gef. » 74.98, » 5.10, » 4.67.

*p*-Benzoylamidobenzoësäure- $\beta$ -naphtolester,  $C_7H_5O.NH.C_6H_4.CO.O.C_{10}H_7$ . Zur Darstellung dieses Körpers genügt es, die Base in der nöthigen Menge Alkohol zu lösen und bis zum Sieden zu erhitzen, während man einen Ueberschuss von Benzoylchlorid hinzugeibt. Das Benzoylderivat scheidet sich sogleich aus der heissen Flüssigkeit ab und bildet eine weisse, krystallinische Masse; man lässt noch einen Augenblick kochen und filtrirt dann an der Saugpumpe. Das Product krystallisirt aus Benzol, in welchem es wenig löslich ist (1 Theil erfordert in der Hitze 80—90 Theile Benzol), in weissen Nadeln. Schmp.  $210^0$ .

0.2186 g Sbst.: 0.6274 g  $CO_2$ , 0.0962 g  $H_2O$ .

$C_{24}H_{17}O_3N$ . Ber. C 78.47, H 4.63.  
Gef. » 78.27, » 4.89.

Die physiologische Untersuchung der beiden Substanzen, welche wir der Gefälligkeit der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. verdanken, hat folgende Resultate ergeben. Beide Substanzen üben auf Blut und Niere Giftwirkung aus, wenn diese auch nicht gross ist. Sie wirken nicht kräftiger, wie das seinerzeit von französischen Autoren empfohlene, jetzt kaum mehr angewendete Benzonahtol.