

midst, the great development in chemical manufacture which we have witnessed in Germany would have been, if not prevented, at least delayed; and that England might have acquired that supremacy which is now the lot of Germany. No one has had more cause to regret his departure from our shores than we ourselves; the stimulating influence which he exerted on our industries still remains, though to a diminished degree, and there are still in England many men living whose greatest pride is to be able to call him their Master.

Your Vice-President has spoken of the share — the predominant share — which Lord Raleigh bore in the discovery of argon; and I wish to add the name of one who was associated with me in the discovery of its congeners — Dr. Morris Travers — whose loyal aid in subsequent researches I hasten to acknowledge, and who shares with me whatever credit attaches to the later discoveries. It only remains to me to express to you my cordial and heartfelt thanks for the honour you have done me in awarding me the first Hofmann-Medal.«

---

## Mittheilungen.

### 348. Kurt Bartsch: Ueber einige Derivate des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtocumarins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. Juni 1903.)

#### Ueber $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtocumarin.

v. Pechmann hatte versucht, mittels der von ihm angegebenen Cumarin-Synthese durch rasches Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtol, Aepfelsäure und concentrirter Schwefelsäure das  $\alpha$ -Naphtocumarin zu gewinnen<sup>1)</sup>. Doch hatte er nur Spuren eines krystallisirenden Condensationsproductes isoliren können und deshalb auf die weitere Untersuchung des  $\alpha$ -Naphtocumarins verzichtet.

Ich überzeugte mich, dass durch einige Abänderungen seines Verfahrens leicht Ausbeuten von 25—30 pCt. der Theorie erzielt werden können. Es zeigte sich, dass es von Vorthail war, das Reactionsge-  
menge von Naphtol, Aepfelsäure und Schwefelsäure nicht, wie

---

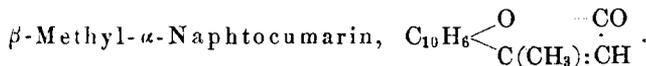
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1651 [1884].

v. Pechmann vorschlägt, nur kurze Zeit bis zum beginnenden Schäumen zu erhitzen und dann sich selbst zu überlassen, sondern es im Gegentheil nach Eintritt der Reaction mit kleiner Flamme unter beständigem Schütteln und Rühren weiter zu erhitzen.

Bei verschiedenen Darstellungen des Körpers benutzte ich ein Gemenge von 7 g  $\alpha$ -Naphtol, 6 g Aepfelsäure und 26 g concentrirter Schwefelsäure, das in einem Kölbchen in der oben angegebenen Weise bis zum Aufhören der Kohlenoxydentwicklung, d. h. bei den erwähnten Mengen ca.  $\frac{1}{2}$  Std. erwärmt wurde. Das intensiv roth gefärbte, zähflüssige Reactionsproduct wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Zunächst scheidet sich ein dunkelrothes Oel ab, das nach kurzem Stehen zu einer rothen Masse erstarrt. Diese wird abgesaugt, auf einen Thonteller gestrichen und mehrmals aus Aceton unter Zusatz von Knochenkohle und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält gelbe, krumme Nadeln vom Schmp. 141—142°. Aus verdünnten Lösungen scheiden sich derbe, glasglänzende Prismen ab. Der Körper ist löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und in concentrirter Schwefelsäure mit grüngelber und blauer Fluorescenz. Beim Kochen mit Natriumbisulfit erhält man nach Zusatz von Eisenchlorid eine rothe Färbung.

$C_{13}H_8O_2$ . Ber. C 79.55, H 4.12.

Gef. » 79.18, » 4.25.



Durch Einwirkung von Acetessigester und concentrirter Schwefelsäure auf Phenole hatte von Pechmann  $\beta$ -methylirte Cumarine erhalten. — Ich untersuchte die Einwirkung von Acetessigester und Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Naphtol, um so zum  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Naphtocumarin zu gelangen.

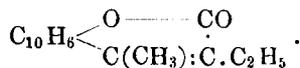
Molekulare Mengen von  $\alpha$ -Naphtol und Acetessigester werden vermengt und die breiige Mischung in die dreifache Menge auf 0° abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure unter stetem Umrühren allmählich eingegossen, sodass eine grössere Temperaturzunahme vermieden wird. Nach 3-stündigem Stehen bei 0° ist die Condensation vollzogen, und man giesst das Reactionsgemenge in viel eiskaltes Wasser. Es fällt ein flockiger, rother Niederschlag aus, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen wird. Der resultirende Harzkuchen wird nach dem Erweichen auf dem Wasserbade auf einem Thonteller, der durch Dampf erwärmt wird, abgepresst. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Zusatz von Knochenkohle, erhält man feine, schnee- weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 167°. Löslich in Alkohol, Aceton,

Aether und Chloroform. Nicht ganz reine, alkoholische Lösungen fluoresciren grün und orange, ganz reine nur schwach.

$C_{14}H_{10}O_2$ . Ber. C 79.96, H 4.81.

Gef. » 79.63, » 4.91.

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Naphthocumarin,



16 g Aethylacetessigester und 14.4 g  $\alpha$ -Naphthol werden gemengt und in ca. 150 g auf 0° abgekühlte Schwefelsäure gegossen. Trägt man nach 3-stündigem Stehen das Gemenge in Eiswasser ein, so erhält man einen rothgelben Niederschlag, der abgesaugt und auf einer Thonplatte getrocknet wird. Die durch Knochenkohle gereinigte alkoholische Lösung lässt schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmp. 138° ausfallen.

Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser. Ausbeute ca. 30 pCt. der Theorie.

$C_{16}H_{14}O_2$ . Ber. C 80.62, H 5.94.

Gef. » 80.14, » 6.19.

$\alpha$ -Naphthocumarin- $\beta$ -carbonsäureester,



Die eben beschriebene Condensationsfähigkeit von Acetessigester mit Phenolen ist nicht nur auf ihn und seine Homologen beschränkt, sondern es reagiren auch eine ganze Anzahl ähnlich gebauter Körper, wie Oxalessigester<sup>1)</sup>, Benzoylessigester<sup>2)</sup> und Acetontricarbonsäureester<sup>3)</sup> mit Phenolen unter Bildung von Cumarinderivaten.

So erhielt ich aus Oxalessigester und  $\alpha$ -Naphthol den  $\alpha$ -Naphthocumarin- $\beta$ -carbonsäureester, indem ich genau nach der beim  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Naphthocumarin angegebenen Weise arbeitete. Man muss aber hier noch peinlicher jede Temperaturerhöhung vermeiden, da sonst ein nur schwer zum Erstarren zu bringendes, gelbes Oel resultirt. Aus Alkohol, unter Zusatz von Knochenkohle, erhält man den neuen Körper in langen, gelben, stark pleochroitischen Nadeln, die bei 145—146° schmelzen.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

$C_{18}H_{12}O_4$ . Ber. C 71.61, H 4.52.

Gef. » 71.75, » 4.83.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, R. 115 [1895].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2126 [1883].

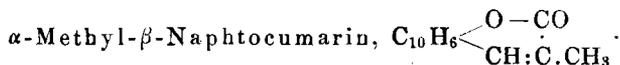
<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 469.

Ein Versuch, Benzoylessigester mit  $\alpha$ -Naphthol durch concentrirte Schwefelsäure zu condensiren, blieb erfolglos. Wendet man statt der concentrirten, rauchende Schwefelsäure an, so entsteht in sehr geringer Ausbeute ein schwefelhaltiger Körper, der der geringen Menge halber nicht untersucht wurde.

Ebenso lieferte ein Versuch, Acetontricarbonsäureester mit  $\alpha$ -Naphthol durch Natriumäthylat zu vereinigen, ein negatives Resultat.

#### Derivate des $\beta$ -Naphthocumarins.

Kaufmann hatte durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäure-Anhydrid auf den von ihm nach der Reimer'schen Oxyaldehydsynthese dargestellten  $\beta$ -Naphtholaldehyd  $\beta$ -Naphthocumarin erhalten<sup>1)</sup>. Durch Ersatz der Essigsäure durch andere geeignete organische Säuren, wie die Homologen der Essigsäure, manche Dicarbonsäuren etc. mussten Derivate des  $\beta$ -Naphthocumarins entstehen. Nach den Untersuchungen Fittig's über die Perkin'sche Synthese hätte es hierbei in allen Fällen genügen müssen, als Condensationsmittel Essigsäure-Anhydrid anzuwenden; doch stellte es sich heraus, dass es für die Ausbeute manchmal vortheilhafter war, das Anhydrid der Säure anzuwenden, die die Condensation eingehen sollte.

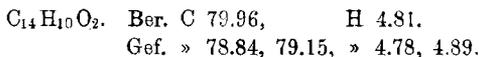


Die Darstellung dieses Körpers geschah auf zwei verschiedene Weisen.

1. Ein Theil  $\beta$ -Naphtholaldehyd, ein Theil propionsaures Natrium und drei Theile Propionsäureanhydrid werden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Das Reactionsproduct wird zur Zerstörung des Propionsäureanhydrids auf Eis gegossen. Es scheidet sich ein flockiger, gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und von den geringen anhaftenden Schmierern auf einem Thonteller befreit wird. Aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle erhält man fast farblose, stark verfilzte Nadeln vom Schmp. 157—158°.

Löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin. Alkoholische Lösungen fluoresciren schwach blau und gelb.

Die so erhaltene Substanz ist, wie die Analyse zeigt, noch nicht ganz rein.



<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 685 [1883].

2. Da sich das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Naphthocumarin auf diese Weise nicht völlig rein erhalten lässt, so versuchte ich die Bildung von Nebenproducten zu vermeiden, indem ich wie Kaufmann bei der Darstellung des  $\beta$ -Naphthocumarins bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr arbeitete. — 3 g  $\beta$ -Naphtholaldehyd, 3 g propionsaures Natrium und 9 g Propionsäureanhydrid wurden im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 190–200° erhitzt. Nach dem Behandeln mit Wasser wird der Röhreninhalt mit Eisessig aufgenommen, in dem er bis auf ganz geringe Mengen löslich ist. Diese Lösung wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag abgesaugt und aus Alkohol, unter Zusatz von Knochenkohle, umkrystallisiert. Es resultieren farblose, verfilzte Nadeln, die ebenso wie der nach 1. gewonnene Körper den Schmp. 157° zeigen. Auch die Analyse der häufig aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisierten Substanz lehrte, dass die Zusammensetzung der Substanz sich nicht geändert hatte.

$C_{14}H_{10}O_2$ . Ber. C 79.96, H 4.81.  
Gef. » 78.88, 78.86, » 4.89, 4.98.

Diese vier gut zu einander passenden Analysenresultate sprechen gegen die Bildung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Naphthocumarins. Um nun den entstandenen Körper näher zu charakterisieren, nahm ich zwei Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode vor. Diese lieferten folgende Ergebnisse:

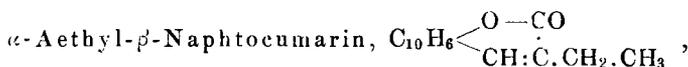
I. Lösungsmittel: 11.60 g Benzol, Substanz: 0.0835 g, Gefrierpunktniedrigung: 0.18°.

Daraus berechnet:  $M = 203$ .

II. Lösungsmittel: 20.62 g Benzol, Substanz: 0.1688 g, Gefrierpunktniedrigung: 0.20°.

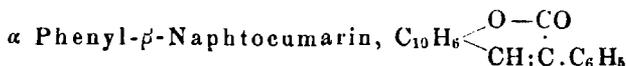
Daraus abgeleitet:  $M = 206$ .

Für das Methyl-Naphthocumarin berechnet sich das Molekulargewicht zu 210. Es deuten also die eben gefundenen Zahlen stark auf die Entstehung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Naphthocumarins hin. Unaufgeklärt bleibt der constante Analysenfehler, der sich auch beim nächsten Homologen, dem  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Naphthocumarin, zeigt.



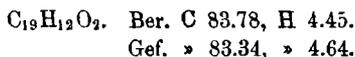
wird nach der ersten beim Methyl-Naphthocumarin angewandten Methode aus  $\beta$ -Naphtholaldehyd, buttersaurem Natrium und Buttersäureanhydrid gewonnen. Man erhält die Verbindung in langen, gelben Nadeln, die bei 110° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die des Methyl-Naphthocumarins.

$C_{15}H_{12}O_2$ . Ber. C 80.31, H 5.41.  
Gef. » 79.40, 79.73, » 5.56, 5.48.



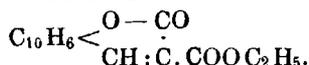
4 Theile  $\beta$ -Naphtholaldehyd, 5 Theile phenylessigsäures Natrium und 12 Theile Essigsäureanhydrid werden in einem Kölbchen mit Steigrohr 6 Stunden lang in schwachem Sieden erhalten. Das Reactionsproduct, ein hellbraun gefärbtes Oel, wird in viel kaltes Wasser gegossen, in dem es nach einigen Stunden erstarrt. Zur Entfernung von überschüssigem Aldehyd kocht man die Masse mit Ligroin aus und extrahirt schliesslich das gebildete Phenyl-Naphthocumarin mit Aether, der beim Verdunsten kleine Nadeln des neuen Körpers zurücklässt. Um ihn von Schmierem zu befreien, presst man ihn auf einem Thonteller ab. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man lange, schwach-gelbliche Nadeln, die einen Schmelzpunkt von  $142^{\circ}$  besitzen.

Das  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -Naphthocumarin unterscheidet sich von den eben beschriebenen Naphthocumarinderivaten durch seine Unlöslichkeit in Ligroin. Beim Kochen mit Natriumbisulfit erhält man nach Zusatz von Eisenchlorid eine rothe Färbung.



#### Condensationen des $\beta$ -Naphtholaldehyds mit Dicarbonsäuren.

##### $\beta$ -Naphthocumarin- $\alpha$ -carbonsäureester,



Zur Darstellung dieses Körpers werden 3 Theile  $\beta$ -Naphtholaldehyd, 3 Theile Malonester und 5 Theile Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Steigrohr 8 Stunden im Sieden erhalten. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich nach längerem Stehen eine halb feste Masse ab. Um dem Gemenge überschüssigen Aldehyd zu entziehen, leitete ich bei der ersten Darstellung solange Wasserdampf in das in Wasser suspendirte Gemisch, bis das Destillat keine Trübung mehr zeigte. Bei späteren Versuchen extrahirte ich ihn mit Ligroin, in dem der gebildete Ester so gut wie unlöslich ist. Digerirt man das Reactionsgemenge mit Aether, so entzieht man ihm den Ester, und es bleibt eine gelbe, klebrige Masse zurück, die sich, nach entsprechender Reinigung, durch den Schmelzpunkt von  $124^{\circ}$  und die mit Eisenchlorid eintretende Braunfärbung mit dem von Kaufmann beschriebenen Triacetat des  $\beta$ -Naphtholaldehyds<sup>1)</sup> identificiren liess. Beim Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 633 [1883].

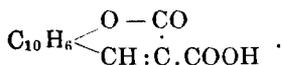
dunsten des Aethers bleibt ein gelbes, flockiges Pulver zurück. Nach dem Absaugen auf einem Thonteller und häufigem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das reine Product in rosettenförmig zusammenstehenden, gelben Nadeln, die den Schmp. 115° besitzen.

Löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Natronlauge. Die alkoholischen Lösungen zeigen besonders in verdünntem Zustande prächtig blaugelbe Fluorescenz. Durch Kochen mit Natriumbisulfid und Zusatz von Eisenchlorid erhält man eine blutrothe Färbung.

$C_{16}H_{12}O_4$ . Ber. C 71.61, H 4.52.

Gef. » 71.51, » 4.71.

$\beta$ -Naphthocumarin- $\alpha$ -carbonsäure,



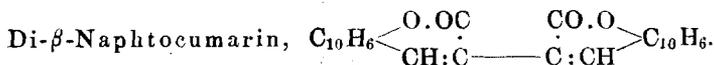
Um die freie Naphthocumarincarbonsäure zu gewinnen, versuchte ich zunächst  $\beta$ -Naphtholaldehyd mit malonsaurem Natrium unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu condensiren. Aber sowohl hierbei, als auch bei Anwendung von Eisessig als Condensationsmittel fand stets Kohlensäureabspaltung statt.

Doch gelangte ich durch Verseifung des Esters zum Ziele. Zu diesem Zwecke wird der mittels Aether extrahirte, nicht erst abgepresste Ester mit verdünnter, wässriger Natronlauge versetzt und 4—5 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Alsdann erwärmt man das Gemisch kurze Zeit ganz schwach auf dem Wasserbade, wobei fast vollkommene Verflüssigung eintritt. Nach dem Erkalten und Filtriren setzt man die Säure mittels verdünnter Salzsäure in Freiheit, saugt sie ab, wäscht sie gut mit Wasser aus und krystallisirt sie aus Alkohol um. Man erhält schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 234°.

Löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Natronlauge und Sodalösung. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau und gelb.

$C_{14}H_8O_4$ . Ber. C 69.76, H 3.36.

Gef. » 69.58, » 3.49.



6 Theile  $\beta$ -Naphtholaldehyd, 5 Theile bernsteinsaures Natrium und 9 Theile Essigsäureanhydrid werden in einem weithalsigen Kölbchen zu ganz gelindem Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung gelber Krystallnadelchen; in ca. 20 Minuten ist die Reaction vollendet und das Kölbchen ganz von Krystallen erfüllt. Nach dem Behandeln mit Wasser wird das Product zur Entfernung von Schmierem mit Alkohol und Aceton ausgekocht, in denen

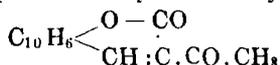
das entstandene Cumarinderivat selbst in der Hitze unlöslich ist. Ebenso wird es auch nicht von Benzol, Chloroform aufgenommen. Etwas löslich ist der neue Körper in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Nitrobenzol. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man schöne goldgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt über 300° liegt und deshalb nicht bestimmt wurde.

$C_{26}H_{14}O_4$ . Ber. C 79.96, H 3.63.

Gef. » 79.66, » 3.97.

Condensationen des  $\beta$ -Naphthaldehyds mit Ketonensäuren.

$\beta$ -Naphthocumaryl- $\alpha$ -Methylketon,



Knoevenagel hatte Salicylaldehyd mit Acetessigester bei Gegenwart secundärer Aminbasen zu Acetylcumarin condensirt<sup>1)</sup>. Beim Ersatz des Salicylaldehyds durch  $\beta$ -Naphthaldehyd musste nach dieser Reaction Acetyl- $\beta$ -Naphthocumarin entstehen.

Da aber der  $\beta$ -Naphthaldehyd ein fester Körper ist, so musste ich mich nach einem Lösungsmittel umsehen, das wohl den Aldehyd löst, das gebildete Condensationsproduct aber ausfallen lässt, damit es so einer weiteren Einwirkung der secundären Aminbase entzogen ist, die sonst sehr starke Verschmierung bewirkt. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich absoluter Alkohol. — Molekulare Mengen von  $\beta$ -Naphthaldehyd, in kaltem absolutem Alkohol gelöst, und Acetessigester werden zusammengegossen und unter äusserlicher Eiskühlung mit ca. 8—10 Tropfen Diäthylamin versetzt. Nach 5—10 Stunden beginnen sich am Boden des Gefässes gelbe Krystallnadeln abzuscheiden, die immer mehr zunehmen, bis die Reaction nach ca. 3—5 Stunden vollendet ist. Der braun gefärbte Krystallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol gut nachgewaschen und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in gelbgrünen Blättchen vom Schmp. 187°.

Sie ist löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung und die in Eisessig fluoresciren schwach blau und gelb. Beim Kochen mit Bisulfit und Zugeben von Eisenchlorid zeigt sich eine blutrothe Färbung, die bald heller wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Keton mit rother Farbe.

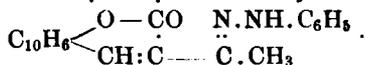
Die Ausbeuten betragen 75—80 pCt. der Theorie.

$C_{15}H_{10}O_3$ . Ber. C 75.60, H 4.24.

Gef. » 75.32, » 4.41.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 732 [1898].

Phenylhydrazon des  $\beta$ -Naphthocumaryl- $\alpha$ -Methylketons,



Versetzt man eine concentrirte Lösung des Ketons in kaltem Chloroform mit überschüssigem Phenylhydrazin, so tritt sofort Rothfärbung ein und bald beginnen sich schmutzig-rothe Flocken abzuscheiden. Vollendet ist die Reaction aber erst nach ca. 1 Tage. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Aceton umkrystallisirt, wobei man aber das Aceton nie bis zum Sieden erhitzen darf, da sonst leicht vollkommene Zersetzung des Hydrazons eintritt. Man erhält es in langen, feuerrothen Nadeln, die bei 209–211° unter Zersetzung schmelzen.

Löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. N 8.54. Gef. N 8.56.

Bromadditionsproduct des  $\beta$ -Naphthocumaryl- $\alpha$ -Methylketons.

C. D. Harries hatte versucht, das Bromadditionsproduct des Salicylidenacetons,



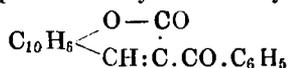
darzustellen<sup>1)</sup>; doch hatte er nur negative Resultate zu verzeichnen.

Da das  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Naphthocumarin ein vollkommen analog gebauter Körper ist, so schien es mir von Interesse, diese Verbindung auf ihre Fähigkeit, ein Bromadditionsproduct zu liefern, zu prüfen. Zunächst versuchte ich das Brom in Schwefelkohlenstofflösung einzuführen, was aber ebenso wenig Erfolg hatte wie ein späterer Versuch, bei dem ich mit Lösungen in Eisessig arbeitete.

Erhitzte ich aber eine kalt gesättigte Lösung des Acetyl-Naphthocumarins in Eisessig mit der berechneten Menge Brom in einer Druckflasche 6 Stunden lang auf 100°, so fand eine Entfärbung der stark roth gefärbten Flüssigkeit statt. Beim Erkalten schieden sich am Boden goldgelbe Krystalle ab, die abgesaugt und mit Eisessig und Wasser nachgewaschen, sofort analysenrein waren. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 213°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Br}_2$ . Ber. C 45.22, H 2.53.  
 Gef. » 45.54, » 2.28.

$\beta$ -Naphthocumaryl- $\alpha$ -Phenylketon,



Da der Benzoylessigester in seinem ganzen Verhalten dem Acetessigester sehr nahe steht, so versuchte ich auf dieselbe Weise,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3180 [1891].

wie ich das Acetyl-Naphtocumarin gewonnen hatte, auch das Naphtocumaryl-Phenylketon zu erhalten.

Die Darstellung des Ketons geschieht genau nach der beim Acetyl-Naphtocumarin angegebenen Methode. Einige Schwierigkeiten bereitete die völlige Reinigung der Substanz, die in Folge ihrer watteartigen Beschaffenheit leicht geneigt war, Verunreinigungen einzuschliessen. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Aceton, aus dem die Verbindung in etwas weniger verfilzten Nadeln ausfällt, erhielt ich einen reinen Körper, dessen Schmelzpunkt bei  $207^{\circ}$  lag.

Das Keton ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig carminrother Farbe.

$C_{20}H_{12}O_3$ . Ber. C 79.97, H 4.04.

Gef. » 79.68, » 4.36.

Versuche zur Darstellung eines Phenylhydrazons und Anils des Benzoyl-Naphtocumarins scheiterten wahrscheinlich in Folge sterischer Hinderung.

Ein negatives Resultat hatte ein Versuch,  $\beta$ -Naphtolaldehyd in alkoholischer Lösung mit Oxalessigester zum  $\beta$ -Naphtocumarin- $\alpha$ -Ketocarbonsäureester zu vereinigen.

Zum Schluss will ich noch einige andere Derivate des  $\beta$ -Naphtolaldehyds erwähnen.

$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtal- $\alpha$ -Naphtylamin,  $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$ .

Die Verbindung wird dargestellt, indem man molekulare Mengen von Naphtolaldehyd und  $\alpha$ -Naphtylamin, beide in warmem Alkohol eben gelöst, zusammengiebt, und das Gemenge einige Zeit ganz schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Bald beginnt sich ein feuerrother Krystallbrei abzuscheiden und in ca. 1 Stunde ist die Reaction vollendet. Die entstandene Schiff'sche Base schmilzt bei  $178^{\circ}$  und ist löslich in Benzol, Toluol, Eisessig.

$C_{21}H_{15}ON$ . Ber. N 4.72. Gef. N 4.46.

Der Grund für dieses etwas zu niedrige Analysenresultat liegt in der schweren Verbrennbarkeit der Substanz.

$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtal- $\beta$ -Naphtylamin

wird ebenso aus  $\beta$ -Naphtolaldehyd und  $\beta$ -Naphtylamin erhalten. Der Körper bildet gelbrothe Krystalle und schmilzt bei  $143^{\circ}$ .

$\beta$ -Aethoxy- $\alpha$ -Naphtaldehyd,  $C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$ .

Zur Verätherung der freien Hydroxylgruppe wurden 12 g  $\beta$ -Naphtolaldehyd, 4 g Kali in ca. 75 ccm Alkohol durch Erwärmen gelöst,

15 g Bromäthyl zugegeben, und das Gemenge 5 Stdn. am Rückflusskühler gekocht.

Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abgesaugt und darauf Bromäthyl und Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wird mit Wasser und Natronlauge zur Entfernung unverändertgebliebenen Naphtolaldehyds behandelt. Der zurück gebliebene neue Aldehyd wird nach gründlichem Auswaschen mit warmen Wasser aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisirt. Man erhält ihn in langen, mattglänzenden, schwach rosa Nadeln, die bei  $109^{\circ}$  schmelzen.

Er wird von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen.

$C_{13}H_{12}O_2$ . Ber. C 77.95, H 6.07.

Gef. » 78.05, » 6.49.

### 349. E. Goldstein: Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf anorganische und organische Präparate.

(Eingeg. am 11. Juni 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Eine Reihe sonst nur als farblos bekannter, anorganischer Salze nimmt, wie ich früher beschrieben habe<sup>1)</sup>, in den Kathodenstrahlen lebhaftere Färbungen an, die auch nach Unterbrechung der Bestrahlung verbleiben. So wird Kaliumchlorid veilchenfarbig, Natriumchlorid bräunlichgelb, Kaliumbromid tiefblau etc. Unter dem Einfluss des Tageslichts verschwinden diese »Nachfarben« wieder, ebenso bei Erhitzung<sup>2)</sup>. Zur Erklärung dieser Färbungen haben Wiedemann und Schmidt<sup>3)</sup> angenommen, dass die betreffenden Salze durch die Kathodenstrahlen zersetzt werden, dass dabei Chlor (bezw. Brom oder Jod) in den Gasraum entweicht, während ein farbiges Subchlorid zurückbleibt. Der letzte Theil dieser Annahme ist von Elster und Geitel<sup>4)</sup> sowie von Giesel<sup>5)</sup> dahin modificirt worden, dass die dem

<sup>1)</sup> E. Goldstein, Wied. Ann. d. Physik 54, 371; 60, 491.

<sup>2)</sup> In den Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1901, 222, habe ich zwei Klassen dieser Nachfarben unterschieden. In der vorliegenden Mittheilung sind stets die »Nachfarben erster Klasse« gemeint, d. h. diejenigen, welche beim Auftreffen der Kathodenstrahlen augenblicklich, in weniger als einer Sekunde, erscheinen.

<sup>3)</sup> E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54, 618.

<sup>4)</sup> J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. 59, 487.

<sup>5)</sup> F. Giesel, diese Berichte 30, 156 [1897].