

soll die Thätigkeit Anderer nicht ausgeschlossen werden. Es ist vielmehr zu hoffen, dass eine grössere Zahl von Untersuchern die Lösung dieses Problems aufnimmt, und dass die Methoden zu seiner Inangriffnahme vermehrt werden. Das sorgfältige Studium von Salzen, wie Sulfate, Carbonate und Nitrate, dürfte vielleicht von Nutzen sein, während es noch ungewiss ist, ob die organischen Silbersalze zu genauen Atomgewichtsbestimmungen dienen können.

F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert, T. E. Thorpe.

2. S. Tijnstra Bz. und B. G. Eggink:

Ueber die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlensäure.

2. Mittheilung: β -Naphthol-carbonsäure-2.1.

(Eingegangen am 18. December 1905.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns die Ansicht ausgesprochen, dass bei der Synthese von Carbonsäuren aus Phenolaten und Kohlensäure nicht primär das Carboxylmetallsalz der Carbonsäuren sich bildet, sondern das Phenolmetallsalz. Aus Phenolnatrium und Kohlensäure bildet sich z. B. kein Natriumsalicylat, $C_6H_4(OH).CO_2Na$, sondern Phenolnatrium-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(O Na).CO_2H$.

Um die allgemeine Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, haben wir das Verhalten von β -Naphtholnatrium gegenüber Kohlensäure bei 110—120°²⁾ untersucht. Die Herstellung des reinen β -Naphtholnatriums, welche früher schon vergebens von Schäffer³⁾ versucht war, hat uns grosse Schwierigkeiten bereitet. Schliesslich hat sich aber doch eine Methode auffinden lassen, um diese Substanz in ganz reinem Zustande darzustellen.

Es werden 50 g β -Naphthol in etwa 1 Liter trockenem Toluol gelöst; die Lösung kocht man einige Minuten am Rückflusskühler, um alle gelöste Luft zu verdrängen (das β -Naphtholnatrium ist gegen Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich); dann giebt man die äquivalente Menge Natrium, 8 g, hinzu, wobei eine stürmische Gasentwicklung auftritt. Nachdem die geschmolzenen Natriumkügelchen fast auf ein Viertel ihrer ursprünglichen Grösse herabgemindert sind, scheidet sich fast momentan das Natriumsalz unter Freiwerden von viel Wärme aus. Man erhitzt jetzt noch 4—5 Stunden am Rückfluss-

¹⁾ S. Tijnstra Bz., Ueber die Carboxylierung der Phenole mittels Kohlensäure. 1. Mittheilung: Salicylsäure, diese Berichte 38, 1375 [1905].

²⁾ Auch das Verhalten bei 230° wird noch untersucht.

³⁾ Ann. d. Chem. 152, 291.

kühler auf dem Graphitbade weiter, um alles Natrium zum Verschwinden zu bringen; dann wird im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, ebenfalls im Kohlensäurestrom abgesaugt, einige Male mit leicht siedendem, trockenem Petroläther (Sdp. 20—40⁰) gewaschen und scharf abgesaugt. Das Product wird jetzt schnell in den Vacuumexsiccator gebracht, der so lange evacuirt wird, bis auch die letzten Spuren Petroläther entfernt sind. Bei Entnahme von Naphtolnatrium aus dem Vacuumexsiccator wird dieser erst mit trockner Kohlensäure gefüllt.

Das so erhaltene β -Naphtolnatrium ist ein rein weisses, hygroskopisches Pulver; es löst sich leicht in Alkohol und auch in Aether.

Das β -Naphtolnatrium wird im Autoclaven mit einem Ueberschuss von Kohlensäure (etwa 20 g β -Naphtolnatrium mit 40 g Kohlensäure) 24 Stunden auf 110—120⁰ erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit alkoholfreiem, trockenem Aether gewaschen, wobei Spuren Naphtol und auch Naphtolnatrium entfernt werden¹⁾. Dieses Product, das also nur mit dem Dinatriumsalz der Naphtolcarbonsäure verunreinigt sein kann, wurde auf sein Verhalten gegenüber trockenem Ammoniakgas untersucht: 5 g absorbirten in 4 Stunden 355 mg Ammoniak, d. i. 87.7 pCt. der theoretischen Menge; die Farbe des ursprünglich grauweißen Salzes ist hierbei gelblich geworden.

Aus einer anderen Probe wurde mit Salzsäure die Naphtolcarbonsäure freigemacht; die Säure wurde mittels Ammoniumcarbonat gereinigt; sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und niedrig siedendem Ligroin; schnell erhitzt, schmilzt sie bei 156⁰ unter Gasentwicklung; sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Naphtol und Kohlensäure. Die alkoholische Lösung der Säure färbt sich nach Zusatz von Eisenchlorid dunkelblau. Die Säure hält hartnäckig geringe Spuren Wasser fest; dies ist Ursache, dass die Elementaranalyse abweichende Zahlen giebt:

Ber. C 70.2, H 4.26

Gef. » 68.9, » 4.53,

entsprechend der Formel $4C_{11}H_8O_3 \cdot 1H_2O$.

Aus dieser Säure wurde durch Eindampfen bei 40⁰ mit der äquivalenten Menge Natronlauge in vacuo neben Schwefelsäure das Natriumsalz hergestellt. Nachdem dieses Salz mit trockenem Aether gewaschen war, wurde Ammoniakgas übergeleitet; nach einer halben Stunde war das Gewicht constant geblieben. Das Carboxylnatriumsalz der Naphtolcarbonsäure ist also nicht im Stande, Ammoniakgas zu absorbiren, das Hydroxynatriumsalz der Naphtolcarbonsäure aber

¹⁾ Wie bei der Salicylsäuresynthese aus Phenolnatrium und Phenolnatrium-*o*-carbonsäure Dinatriumsalicylat neben Phenol entsteht, so kann auch hier etwas Dinatriumsalz der Naphtolcarbonsäure neben freiem Naphtol entstehen.

absorbirt Ammoniakgas stark. Es ist hiermit also die Nichtidentität dieser beiden Salze und somit die Richtigkeit der obigen Auffassung der Carbonsäuresynthese mittels Kohlensäure bewiesen.

Eine zweite Methode, die Nichtidentität der beiden Natriumsalze zu beweisen, nämlich die Ueberführung in Methylester, hat nicht zum Ziel geführt, da hier bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Naphtholnatrium-*o*-carbonsäure nicht $C_{10}H_6(OCH_3)(CO_2H)$, sondern $C_{10}H_6(OH)(CO_2CH_3)$, Schmp. 80° ¹⁾, entsteht. Ebenso entsteht aus Methyljodid und Phenolnatrium-*o*-carbonsäure keine Methyläthersalicylsäure, sondern Gaultheria-Oel, was dadurch verursacht wird, dass Methyläthersalicylsäure unter dem Einfluss von Phenolnatrium-*o*-carbonsäure in Gaultheria-Oel übergeht. Etwas Aehnliches dürfte wohl auch hier der Fall sein.

3. R. Pschorr und W. Haas: Spaltung des Thebains durch Benzoylchlorid.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. December 1905.)

Vongerichten, O. Fischer²⁾ und Knorr³⁾ stellten fest, dass α -Methylmorphimethin, ein Abbauprodukt des Morphins, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in ein Phenanthrenderivat und Acetyläthanol-dimethylamin zerfällt. Durch Uebertragung dieser Reaction erhielt Freund⁴⁾ aus dem Thebain in analoger Weise Acetylthebaol (durch die Synthese von Pschorr⁵⁾ als 3.6-Dimethoxy-4-acetoxypheanthren-erkannt) und Acetyläthanolmethylamin.

In der Absicht, ein Zwischenproduct dieser Spaltung zu isoliren, liessen wir Benzoylchlorid bei 0° auf Thebain einwirken. Der Versuch zeigte jedoch, dass auch unter diesen milderen Bedingungen die gleiche Spaltung eintritt unter Bildung der Benzoylderivate des Thebaols und Aethanolmethylamins.

Diese Reaction ist nun um so bemerkenswerther, als nach den letzten Untersuchungen von Knorr⁶⁾, Pschorr⁷⁾ und Freund⁸⁾

¹⁾ Schmitt, diese Berichte **20**, 2702 [1887], fand 76° ; der Schmelzpunkt von $C_{10}H_6(OCH_3)(CO_2H)$ liegt bei 176° . Roussel, Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] **17**, 311.

²⁾ Diese Berichte **19**, 792 [1886].

³⁾ Diese Berichte **22**, 1113 [1889].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 1357 [1897].

⁵⁾ Diese Berichte **35**, 4401 [1902].

⁶⁾ Diese Berichte **38**, 3143 [1905].

⁷⁾ Diese Berichte **38**, 3172 [1905].

⁸⁾ Diese Berichte **38**, 3234 [1905].