

von Salzen gemacht werden. Brom in Eisessig gelöst und zu der Lösung des Körpers in Eisessig gesetzt giebt damit ein Produkt, das beim Eingiessen in Wasser sich ausscheidet. Dasselbe wird noch näher untersucht werden.

Anderweitige Produkte der Einwirkung von Maleïnsäureanhydrid auf Resorcin sind bis jetzt nicht isolirt worden.

Es sind dann noch Versuche mit einigen anderen Phenolen gemacht worden, von denen vorläufig nur Folgendes erwähnt sei.

Maleïnsäureanhydrid mit α -Naphtol ohne Condensationsmittel geschmolzen scheint kein Fluoresceïn zu geben. Mit Chlorzink oder Schwefelsäure geschmolzen entsteht ein wasserlöslicher Körper, dessen alkoholische Lösung hellgelb mit dunkelgelber Fluorescenz ist; die ammoniakalische Lösung ist prachtvoll fuchsinroth mit starker, gelbrother Fluorescenz.

β -Naphtol giebt unter gleichen Umständen ein Fluoresceïn, dessen alkalische Lösung braun mit grünblauer Fluorescenz ist; Orcin eine braune Lösung mit moosgrüner Fluorescenz.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, namentlich auch in der Richtung, ob den Holzfarbstoffen analoge Körper erhaltbar sind.

Zürich, Techn.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

383. A. G. Ekstrand: Einige Derivate der Naphtoësäuren.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Anschliessend an meine früher¹⁾ mitgetheilten Versuche über die Darstellung einiger Mononitronaphtoësäuren habe ich jetzt versucht, die Naphtoësäuren womöglich höher zu nitriren und erlaube mir, nachstehend die diesbezüglichen Hauptresultate wie auch die einiger Chlorirungsversuche kurz darzulegen.

Um die Ausbeute an rohem Naphtonitril zu steigern, wurde zur Destillation des Gemenges von naphthalinsulfosaurem Kalium und Ferrocyankalium eine flache, gusseiserne Pfanne benutzt von 75 mm Höhe 240 mm innerem Durchmesser und oben gleich unter dem Deckel mit einem Abzugsrohre versehen. Der Deckel hatte denselben Durchmesser wie die Pfanne und konnte durch einen Bügel fast luftdicht aufgeschraubt werden, eine Anordnung, die das Reinigen des Gefässes nach dem Gebrauche sehr erleichterte. Die Erhitzung geschah durch

¹⁾ Diese Berichte XII, 1393.

Kohlenfeuer, und die Ausbeute an rohem Nitril war gegen $\frac{1}{3}$ des angewandten naphthalinsulfosauren Kaliums.

α -Naphtoësäure und rauchende Salpetersäure.

Die Naphtoësäure wurde in kleinen Portionen zur Salpetersäure gesetzt und die durch die Reaktion hervorgebrachte Erwärmung durch Abkühlen gemässigt.

Die Reaktion war übrigens sehr heftig und von Gasentwicklung begleitet. Um alles zu lösen, wurde am Ende etwas erwärmt und die klare Lösung nachher der Ruhe überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich ein krystallinisches Pulver abgesetzt, das, von der Mutterlauge befreit, mit Sodalösung digerirt wurde. Dabei blieb ein indifferenter Körper zurück, dessen weiter unten Erwähnung geschehen wird. Die Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Weil aber der Schmelzpunkt trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht die ein chemisches Individuum kennzeichnende Schärfe zeigte, ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Gemenge aus zwei oder mehreren Dinitrosäuren vorlag. Es ist mir jedoch nicht gelungen, mehr als die folgende Säure zu isoliren.

Dinitro- α -naphtoësäure vom Schmp. 263—265° C.

Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen oder Nadeln, ist leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Aether und Benzol, löst sich auch etwas in heissem Wasser und lässt sich in gelblich weissen Nadeln sublimiren. Der Schmelzpunkt wurde an einer Säure bestimmt, die aus dem unten beschriebenen Aethyläther wiedergewonnen war, und lag bei 263—265° C. (uncorr.).

	Gefunden		Ber. für
	I.	II.	$C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$
C	50.0	—	50.4 pCt.
H	2.6	—	2.3 »
N	—	10.87	10.7 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5(NO_2)_2COO)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in weichen Nadeln, die in warmem Wasser ziemlich leicht löslich sind, bei gewöhnlicher Temperatur aber 138 Theile Wasser erfordern. Das im Exsiccator getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 140° C. 8.8 pCt. Wasser; berechnet 8.8 pCt. Das wasserfreie Salz gab 7.0 pCt. Calcium; berechnet 7.1 pCt.

Der Aethyläther, $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$, wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Silberdinitronaphtoat mit Jodäthyl im zugeschnittenen Rohre auf dem Wasserbade erhalten und krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmp. 143° C. (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	53.6	53.8 pCt.
H	3.9	3.4 »

Ausser einer oder mehreren Dinitronaphtoësauren bildete sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf α -Naphtoëssäure, wie oben bemerkt, auch ein indifferenten Körper. Durch Alkohol konnte derselbe in zwei getrennt werden, deren einer mit dem Schmp. 155° bis 160° leicht löslich, der andere mit dem Schmp. 170° schwer löslich war. Eine Analyse des Produktes gab Zahlen, die ziemlich gut für das Dinitronaphtalin passten. Von den drei bekannten Dinitronaphtalinen schmilzt das eine bei 144°, das andere bei 170° und das dritte bei 212° (Beilstein's Handbuch). Das obige Gemisch enthält somit wenigstens eins der schon bekannten Dinitronaphtaline. Ob auch das vom Schmp. 144° oder ein neues darin enthalten war, ist noch nicht untersucht worden.

Durch rauchende Salpetersäure wird also α -Naphtoëssäure, und zwar bei gelinder Erwärmung, zum grössten Theile zersetzt, indem sich Kohlensäure abspaltet und Dinitronaphtalin bildet.

Es ist zu beklagen, dass Hr. Graeff, der sich mit der Untersuchung verschiedener Nitroderivate der Naphtoësauren sehr erfolgreich beschäftigt hat, nicht hinreichendes Material unter Händen gehabt um die Nitro- α -naphtoëssäure vom Schmp. 255° C.¹⁾ analysiren zu können. Es ist nämlich nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, dass hier eine Dinitro- α -naphtoëssäure vorliegt, vielleicht identisch mit der oben von mir beschriebenen. Der Unterschied der Schmelzpunkte ist nicht gross, und die kleine Menge, die Graeff zur Verfügung hatte, machte natürlich die Reindarstellung sehr schwierig.

β -Naphtoëssäure und rauchende Salpetersäure.

Es wurde genau so verfahren wie für die α -Naphtoëssäure angegeben ist, und die nach einiger Zeit ausgeschiedene Krystallmasse wie dort angegeben behandelt. Es zeigte sich dann, dass ein Gemenge aus mehreren Dinitro- β -naphtoësauren, aber kein Dinitronaphtalin gebildet war. Die β -Naphtoëssäure ist somit widerstandsfähiger gegen rauchende Salpetersäure als die α -Säure. Die Trennung der gebildeten Säuren bot besondere Schwierigkeiten, weil die Calciumsalze, die sonst wegen der verschiedenen Löslichkeit anzuwenden sind, hier ihren Dienst versagten, indem die durch Kochen der Säuren mit Calciumcarbonat und Wasser entstandenen Salze keinen für die Trennung benutzbaren Unterschied aufwiesen. In Alkohol und anderen Lösungsmitteln waren die Säuren auch gleich viel löslich und es blieb nur

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2252.

übrig, eine mechanische Trennung zu versuchen. Durch langsames Anschliessen aus einer alkoholischen Lösung wurden zwei Gattungen von Krystallen erhalten, theils kleine, harte Prismen, theils lange, wollige Nadeln, die möglichst getrennt und durch Umkrystallisiren weiter gereinigt wurden. Es ist mir so gelungen, zwei wohl charakterisirte Säuren zu erhalten.

Dinitro- β -naphtoësäure vom Schmp. 226° C.

Sie bildet lange, feine, seideglänzende Nadeln, die oft zu grossen Büscheln vereinigt sind, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Schmp. 226° (uncorr.)

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$.
C	50.1	50.4 pCt.
H	2.6	2.3 »

Der Aethyläther, bereitet wie derjenige der Dinitro- α -naphtoësäure, bildet lange, seideglänzende verfilzte Nadeln, die in warmem Alkohol leicht löslich sind, beim Erkalten aber die ganze Lösung zum Erstarren bringen Schmp. 141° C. (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$
C	53.7	53.8 pCt.
H	3.7	3.4 »

Dinitro- β -naphtoësäure vom Schmp. 248° C.

Diese Säure bildet kleine, harte, rektanguläre Prismen, die in warmem Alkohol, Eisessig und Aether leicht, in Benzol aber schwer löslich sind. Schmp. 248° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$
C	50.3	50.4 pCt.
H	2.8	2.3 »

Das Calciumsalz bildet hübsche, prismatische Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Bei 140° getrocknet, gab das Salz 7.0 pCt. Calcium (ber. 7.1 pCt.).

Der Aethyläther bildet kleine, harte, keilförmige Krystalle die in kaltem, wie in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Schmp. 165° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$
C	53.6	53.8 pCt.
H	3.8	3.4 »

Chlorderivate der Naphtoësäuren.

Von diesen sind bis jetzt keine bekannt, und ich habe daher einige Versuche gemacht, das Verhalten des Chlors zu den beiden Säuren zu studiren.

Monochlor- α -naphtonitril vom Schmp. 145° C.

Das α -Naphtonitril wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, etwas Jod zugesetzt und Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wurde nachher zur Verjagung des Lösungsmittels erhitzt und der Rückstand nach Waschen mit schwefeliger Säure aus Alkohol umkrystallisirt, wobei die Verbindung in grossen gelben Nadeln anschoss, die bei 145° schmolzen. Bei Anwendung des Eisessigs statt des Schwefelkohlenstoffes wurde das Chlornitril in weissen Nadeln von anscheinend demselben Schmelzpunkt erhalten. Die gelbe Farbe rührt also wahrscheinlich von einer kleinen Beimengung her. Die Ausbeute war bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff sehr gut.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6ClN$
C	69.8	70.4 pCt.
H	3.5	3.2 »

Beim Einleiten von Chlorgas in eine heisse essigsäure Lösung des Nitrils entstehen auch schmierige Produkte, die nach einer Analyse Dichlororderivate enthalten, aber nicht weiter untersucht worden sind.

Monochlor- α -naphtoësäure vom Schmp. 245° C.

Durch Erhitzen des Monochlor- α -naphtonitrils mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre und durch direkte Chlorirung der α -Naphtoësäure in Eisessiglösung bei Gegenwart von etwas Jod wurde dieselbe Chlornaphtoësäure erhalten. Sie bildet farblose, glänzende Nadeln, die in Alkohol leicht, in Eisessig und Benzol schwerlöslich sind. Sublimirt schon vor dem Schmelzen in weissen hübschen Nadeln, Schmp. 245° (uncorr.). Es verdient bemerkt zu werden, dass das gelbe Chlornitril bei der Verseifung eine ganz farblose Säure lieferte.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Cl.COOH$
C	63.9	63.9 pCt.
H	3.6	3.4 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6ClCOO)_2Ca + 2H_2O$, bildet farblose Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur 116 Theile Wasser zur Lösung erfordern. Das zwischen Löschpapier getrocknete Salz verlor beim Erhitzen auf 160° C. 7.1 pCt. Wasser, berechnet 7.4 pCt. Das wasserfreie Salz gab 9.0 pCt. Calcium, berechnet 8.8 pCt.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in quadratischen Tafeln, Schmp. 42° C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6Cl.COOC_2H_5$
C	66.3	66.5 pCt.
H	4.8	4.7 »

Dichlor- β -naphtoessäure vom Schmp. 291° C.

β -Naphtoessäure wurde in Eisessig unter Zusatz von etwas Jod gelöst und Chlorgas in die heisse Lösung eingeleitet. Bald begann ungeachtet des Kochens eine Krystallausscheidung, das Einleiten wurde jedoch bis zum starken Vorwalten des Chlors fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die Krystallmasse von der Mutterlauge getrennt und mit Alkohol gekocht. Es zeigte sich jetzt, dass das erhaltene Produkt zwei oder mehrere Chlorderivate enthielt, eins im Alkohol leicht, das andere in demselben schwer löslich. Nach wiederholtem Auskochen mit kleineren Mengen Alkohol, blieb eine Verbindung zurück, die bei 291° (uncorr.) schmolz und sich als eine Dichlornaphtoessäure erwies. Die Säure ist sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln; in Eisessig ist sie noch schwerer löslich; sublimirt leicht in weissen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2COOH$
C	54.9	54.7 pCt.
H	2.8	2.5 »

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_5Cl_2COO)_2Ca + 2\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in kleinen Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur 3018 Theile Wasser zur Lösung erfordern. Die lufttrockene Substanz verlor beim Erhitzen auf 140° 8.4 pCt. Wasser, berechnet 8.0 pCt. Das wasserfreie Salz gab 7.6 pCt. Calcium, berechnet 7.7 pCt.

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkohol in langen Nadelchen. Schmelzpunkt 66° C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2COOC_2H_5$
C	57.8	57.9 pCt.
H	3.8	3.7 »

Bei der Einwirkung des Chlors in Eisessiglösung bildet sich von der α -Naphtoessäure hauptsächlich, wenn nicht ausschliesslich ein Monochlorderivat, von der β -Naphtoessäure dagegen ein Gemisch aus Mono- und Dichlorderivaten, wie ich mich durch Analyse überzeugt habe. Wegen der grossen Aehnlichkeit der gebildeten Produkte ist es mir bis jetzt gelungen, nur die oben genannte Dichlornaphtoessäure in reinem Zustande zu isoliren.

Upsala. Universitätslaboratorium, Juli 1884.