Sitzung vom 12. December.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nachdem das Protocoll der letzten Sitzung genehmigt ist, werden gewählt:

- 1) als einheimisches Mitglied:
Hr. Nencki, Dr. med., Berlin.
- 2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

- B. Finkelstein, Dr. phil., Gateshead on Tyne.
C. H. Gill, F. C. S., London.
Ad. Hess, Dr. phil., Newcastle.
-

Mittheilungen.

267. L. Darmstaedter und R. Nathan: Ueber das Mononitro- α Naphtol.

(Aus dem Laboratorium des Privat-Docenten Wichelhaus; vorgetragen von Letzterem.)

Vor längerer Zeit hat Dusart*) aus dem Nitronaphtalin durch anhaltende Einwirkung von Kali und Kalk bei Gegenwart von Wasser und unter fortwährendem Zutritt von atmosphärischer Luft einen Körper erhalten, den er Nitroxynaphtalinsäure benannt hat. Dieser Körper stellt eine hellgelbe, sehr lockere Substanz dar, die durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie sich leicht löst und aus welchem sie beim Erkalten fast vollständig ausgeschieden wird, gereinigt werden kann. Die intensiv gelben Lösungen dieses Körpers sowie seiner Salze haben sämmtlich ein bedeutendes Färbevermögen; die Farbe haftet unmittelbar auf der Faser. Aus Aceton und Essigsäure, besonders gut aus Ersterem, krystallisirt er in deutlich, vorwiegend prismatisch, ausgebildeten Krystallen.

*) Comptes rendus LII., S. 1183. Jahresbericht für Chemie 1861. S. 644.

Er schmilzt nach vorheriger Bräunung, wie wir fanden, bei 151° bis 152°; während Dusart als Schmelzpunkt 100° angiebt. Im Uebrigen können wir Dusart's Angaben vollständig bestätigen und machten gleichfalls die Erfahrung, dass bei der Darstellung des Körpers weder das Kali durch Natron ersetzt werden kann, noch der Kalk durch ein chemisch unwirksames Medium wie z. B. Sand. Aber auch bei genauem Einhalten der erforderlichen Bedingungen ist die Ausbeute eine überaus geringe, so dass es nur mit grösster Mühe gelingt, sich eine zur Untersuchung hinreichende Menge der Substanz zu verschaffen.

Was uns zur Wiederaufnahme und Fortführung der Dusart'schen Versuche bewog, war die Vermuthung, dass die „Nitroxynaphtalinsäure“ nichts anders sei als Mononitronaphtol. Die Vermuthung wird sehr nahe gelegt durch die Betrachtung der von Dusart angegebenen Formel: $C_{20}H_7(NO_4)O, HO$, d. i. nach neuerer Schreibweise $C_{10}H_8NO_3$. Diese Formel weicht von der eines Mononitronaphtols $C_{10}H_6\overset{OH}{NO_2}$ nur um ein Atom Wasserstoff ab; dem zufolge stimmen die Analysen der Salze, die Dusart angegeben und die wir neuerdings gemacht haben, auf beide Formeln gleich genau. Sie konnten also keinen Aufschluss über die Natur des Körpers geben. Dagegen war man zu dem Schlusse berechtigt, dass der fragliche Körper Nitronaphtol sei, wenn es gelingen würde, denselben in Binitronaphtol überzuführen. Dieses Ziel wurde denn auch in der That erreicht, und zwar nach dem vor Kurzem zur Nitrirung des β Naphtols von Wallach und Wichelhaus*) mit Vortheil angewandten Bolley'schen Verfahren, nach welchem in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salpetersäure gearbeitet wurde.

Der hierdurch resultirende Körper erwies sich in seinem ganzen Verhalten als vollständig identisch mit dem Binitro- α Naphtol, was noch durch die Analyse des Bariumsalzes seine Bestätigung erhielt.

Berechnet	Gefunden
Ba = 22,59 %	22,41 %

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass der von Dusart Nitroxynaphtalinsäure genannte Körper Mononitronaphtol ist, und zwar dasjenige, welches dem α Naphtol entspricht, wie dies aus der Ueberführung in das Binitro- α Naphtol hervorgeht.

Diese Thatsache bietet einerseits ein Interesse, weil sie die bis jetzt einzige Methode der Darstellung des Mononitronaphtols an die Hand giebt; alle unsere Versuche dasselbe in anderer Weise zu gewinnen, gaben bisher negative Resultate und wir fügen noch bei, dass auch unter Anwendung von salpetrigsaurem Kali und Naphtol in

*) Diese Berichte III. S. 846.

Schwefelsäure-Lösung Binitronaphtol entsteht. Andererseits eröffnet sich in dem Dusart'schen Verfahren zu den beiden bekannten Wegen, auf welchen die Ueberführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe oder ihrer Derivate in die entsprechenden Hydroxylverbindungen gelingt, hiermit noch ein dritter, dem die sich hieran anschliessenden analogen Versuche leicht eine allgemeinere Bedeutung geben dürften. Wir behalten uns dieselben vor.

Wir haben schliesslich noch mit besonderem Danke der Bereitwilligkeit Erwähnung zu thun, mit welcher uns eine grössere Menge Nitronaphtolkaliums, welches zum Zwecke fabrikmässiger Gewinnung versuchsweise von den HH. Schrader und Berend in Schönefeld bei Leipzig dargestellt worden war, von den genannten Herren gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Wir wurden hierdurch wesentlich in dem Abschluss unsrer Untersuchung gefördert.

268. H. Wichelhaus: Die Constitution des Binitro- α Naphtols.

(In Verbindung mit vorhergehender Mittheilung vorgetragen vom Verf.)

Für die Ableitung der relativen Stellung des Hydroxyls und der beiden Nitro-Gruppen im Binitro- α Naphtol hatte man bisher folgende Anhaltspunkte:

1. Den Nachweis von Martius *), dass Binitronaphtol bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure liefert.

2. Des Verfassers Angaben über Stellung des Hydroxyls in den α - und β -Abkömmlingen des Naphtalins.**)

3. Die chinonartige Natur der durch Veränderung der Nitro-Gruppen von Martius und Griess aus dem Binitronaphtol erhaltenen Producte.***)

Daraus ergibt sich mit Sicherheit, dass die 3 erwähnten Gruppen an ein und derselben Seite des Naphtalin-Molecüls liegen und ferner als wahrscheinlich, dass die Stellung der beiden Nitro-Gruppen eine benachbarte sei. Da nun zugleich der Ort des Hydroxyls in den α -Derivaten ein bestimmter ist, so erhält man als Gesamtausdruck, der Allem Rechnung trägt, folgende Constitutions-Formel:

*) Ztschr. f. Chemie, N. F. IV., 82.

**) Annal. Chem. u. Pharm., CLII., 311.

***) Gräbe und Ludwig, ibid. CLIV, 303.