II. Ueber Naphtol und Carbonaphtolsäure;

von *Ad. Eller.*

Die Darstellung des dem Phenol entsprechenden Hydroxyl-derivats des Naphtalins ist zuerst Griefs gelungen, und zwar unter Anwendung von Naphtylamin. Das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin entstehende Diazonaphtalin erzeugt beim Kochen mit Wasser Naphtol : $C_{10}H_7.OH$.

Diese Art der Darstellung ergibt aber eine sehr geringe Ausbeute; obwohl ich das Verfahren in mannigfachster Weise modificirte, namentlich in alkoholischer und ätherischer, statt in wässeriger Lösung arbeitete, wurden stets nur Spuren von Naphtol erhalten; dagegen bildeten sich beträchtliche Mengen eines grünen, metallisch glänzenden Körpers, dessen auch Griefs Erwähnung thut und der wahrscheinlich Diazoamidonaphtalin ist. Diese Substanz löst sich leicht mit schöner rother Farbe in Aether und Alkohol, ohne jedoch zu krystallisiren.

Nach diesen Erfahrungen schien es besser, zur Darstellung des Naphtols den anderen Weg zu betreten, welchen Dusart, Kekulé und Wurtz neuerdings zur Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in deren Hydroxyl-derivate angegeben haben und welcher auf der Zersetzung der Sulfosäuren durch schmelzendes Kali beruht. Diefs Verfahren empfahl sich bald durch seinen weit glatteren Verlauf. Man kann die naphtalinsulfosauren Salze entweder im Oelbade bei 150 bis 200° durch Kali zersetzen, oder einfacher in einer Silberschale, indem man dieselben fein gepulvert in schmelzendes Kali einträgt. Statt der von Dusart angewandten Kalisalze wurden ohne Nachtheil die direct durch Neutralisation der Sulfosäuren erhaltenen Bleisalze verwandt.

Das Schmelzproduct kann, nachdem die Masse in Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt ist, durch Alkohol oder Aether von dem Chlorblei getrennt und gereinigt werden. Es wird jedoch am Schönsten durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen erhalten : blendend weisse Nadeln beginnen schon im Kühlrohre sich auszuschcheiden — derart, daß man nicht zu stark kühlen darf — und vermehren sich nachher beim Stehen des mitdestillirten Wassers noch beträchtlich. Die Krystalle besaßen einen deutlich an Phenol erinnernden Geruch und schmolzen bei 92° , während Griefs 91° angiebt.

Die Analyse setzte die Identität derselben mit dem Spaltungsproduct des Diazonaphtalins außer Zweifel.

0,1876 Grm., unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,5772 Kohlensäure und 0,1040 Wasser.

Die daraus abgeleiteten Zahlen stimmen mit der Formel $C_{10}H_8O$ überein :

		berechnet	gefunden
C_{10}	120	83,33	83,36
H_8	8	5,55	6,13
O	16	11,12	—
	144	100,00.	

Da nun nach Faraday's Angaben, welche neuerdings Merz bestätigte, zwei isomere Naphtalinsulfosäuren existiren, so war neben dem so erhaltenen Naphtol noch ein anderes, isomeres zu erwarten. Die Sulfosäuren wurden daher nach den Angaben von Merz getrennt und jede für sich den weiteren Processen unterworfen. Nichtsdestoweniger erhielt ich stets dasselbe Naphtol. Bei dem Versuche, dieß durch eine Feststellung der Identität oder Nicht-Identität der freien Säuren, deren Bleisalze verwandt waren, zu controliren, zeigte sich, daß diese nicht aschenfrei zu erhalten waren. Das angewandte kohlensaure Blei enthielt lösliche Carbonate; in Folge dessen war die Trennung der Salze keine voll-

ständige und bedarf daher das erwähnte Resultat bezüglich des Naphtols der Bestätigung durch eine weitere Untersuchung *).

Zunächst war, wie man sieht, der Weg gefunden, das von Griefs nur spurenweise erhaltene Naphtol in beliebigen Mengen rein zu erhalten; ich wandte mich daher der näheren Untersuchung dieses interessanten Körpers zu.

Die Analogie desselben mit dem Phenol, an welches bereits der Geruch deutlich erinnert, ist unverkennbar. Gut characterisirte Metallverbindungen des Naphtols sind schwer zu erhalten; eben so sind die durch Einwirkung von Chlor und Brom erhaltenen Abkömmlinge nicht leicht zu reinigen.

Durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Naphtol wurde eine Oxycarbonsäure des Naphtalins erhalten; dieß reiht sich der Umwandlung des Phenols in Salicylsäure an, welche Kolbe und Lautemann beschrieben haben. Die Reaction geht bei dem Naphtol mit Leichtigkeit vor sich und giebt eine gute Ausbeute. Das Gemenge von 1 Mol. $C_{10}H_8O$ und 1 Mol. Na_2 erhitzt sich beim Ueberleiten von trockener Kohlensäure. Wenn die Substanzen möglichst innig gemischt sind, so sublimirt nur wenig unverändertes Naphtol und findet bei der Wärme des Wasserbades unter Aufschäumen der Masse und Schmelzen des Natriums die nahezu vollständige Ueberführung in das Natriumsalz der neuen Säure statt. Man läßt dann die Masse kurze Zeit an der Luft liegen, damit etwa noch vorhandenes Metall sich oxydire, löst in ziemlich viel Wasser und fällt mit Salzsäure die ausnehmend schwer lösliche organische Säure als gelblich gefärbte Flocken aus.

Diese Flocken werden durch Umkrystallisiren aus Al-

*) Vgl. die nachfolgende Abhandlung von L. Schaeffer.

kohol oder Aether gereinigt und verwandeln sich in kleine, sternförmig gruppirte, farblose Nadeln.

Die Verbrennung der Substanz ergab folgendes Resultat :

0,3166 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,8103 Kohlensäure und 0,1346 Wasser.

Dies führt zu der Formel $C_{11}H_8O_3$.

		berechnet	gefunden
C_{11}	132	70,21	69,80
H_8	8	4,25	4,70
O_3	48	25,54	—
	188	100,00.	

Als Namen für die neue Säure schlage ich Carbonaphtolsäure vor; dieselbe hat die Constitution $C_{10}H_6\overset{OH}{CO}.OH$, entspricht also den Oxycarbonsäuren des Benzols und reiht sich als zweite Säure des Naphtalins der von A. W. Hofmann und von Merz entdeckten Menaphtoxylsäure an.

Die Carbonaphtolsäure ist in kaltem Wasser kaum löslich, in heissem nicht beträchtlich mehr; sie wird dagegen von Benzol, Alkohol und Aether leicht aufgenommen, sowie durch letzteren der wässerigen Lösung entzogen. Sie besitzt keinen auffallenden Geruch, krystallisirt wie oben erwähnt, reagirt in Lösung stark sauer und schmilzt bei 186 bis 188° unter Bräunung. Die Schwerlöslichkeit derselben bleibt in den meisten Salzen erhalten: selbst das Kaliumsalz krystallisirt beim Erkalten der heißen wässerigen Lösung unmittelbar in sternförmig gruppirten Nadeln aus. Die Kupfer- und Bleisalze sind schwerlösliche Niederschläge, das erstere grün, das andere weifs. Ebenso fällt das Silbersalz aus salpetersaurem Silber als weifser käsiger Niederschlag; der letztere verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure nicht, weil sich die freie Säure unlöslich ausscheidet. Man erkennt dies

daran, daß die Flüssigkeit beim Schütteln mit Aether sofort klar und der Aether sauer wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung von carbonaphtolsaurem Kalium erhält man eine intensiv blau gefärbte Flüssigkeit; Eisenvitriol bewirkt erst nach längerem Stehen eine dunkel violette Färbung. Chlorbaryum erzeugt keinen Niederschlag.

Wenn man das Naphtol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhitzt, so treten ganz ähnliche Erscheinungen auf, wie bei analoger Behandlung des Phenols von Kolbe und Schmitt beobachtet wurden. Das Gemenge von $2\frac{1}{2}$ Th. Naphtol, 1 Th. Oxalsäure und 1 Th. Schwefelsäure nimmt schon in der Kälte eine schöne hochrothe Farbe an. Durch längeres Erhitzen auf 140 bis 150° wandelt man dasselbe in einen rothbraunen Lack um, der auf den Bruchflächen kupferartigen Glanz hat. Die Masse ist nicht krystallinisch, löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, dagegen leicht beim Erwärmen mit den letzteren Lösungsmitteln. Von alkoholischem Ammoniak und Kali wird sie bald aufgenommen: man erhält prächtig grüne und blaue Lösungen, deren Farbe aber unbeständig ist und aus denen durch Säuren rosenrothe Flocken gefällt werden.

III. Ueber isomere Naphtole und einige Derivate derselben;

von *L. Schaeffer*.

Beim Behandeln von Naphtalin mit Schwefelsäure hat schon Faraday *) die Bildung zweier Naphtalinmonosulfosäuren beobachtet. Spätere Untersuchungen von Liebig

*) Philos. Transact. 1826, S. 140.