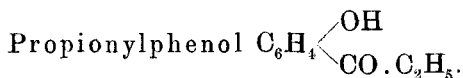


II. Ueber einige Oxyketone aus Fettsäuren und Phenolen;

von

A. Goldzweig und A. Kaiser.

Die glatte und elegante Synthese aromatischer Oxyketone durch Erhitzen von Säuren und Phenolen mit Chlorzink wurde beiläufig vor zehn Jahren von Nencki entdeckt und in diesem Journ., Jahrg. 1881 und 1882, beschrieben. Veranlasst durch eine Publication W. H. Perkin's¹⁾, machte Prof. Nencki²⁾ im vorjährigen Decemberhefte der Wiener Monatshefte für Chemie die Mittheilung, dass auf gleiche Weise wie aus Essigsäure auch aus Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure die entsprechenden Oxyketone erhalten werden. Diese Oxyketone erlangten auch eine technische Bedeutung, da sie, falls sie mindestens zwei benachbarte Hydroxyle im aromatischen Kern enthalten, wie z. B. die aus Säuren und Pyrogallol erhaltenen Ketone, sich gebeizten Stoffen gegenüber wie Farbstoffe verhalten. Auf Veranlassung von Prof. Nencki haben wir die Darstellung und genauere Untersuchung der neuen Oxyketone übernommen und während wir damit beschäftigt waren, erhielten wir Kenntniss von den Patenten³⁾ der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, in welchen auch mehrere der von uns dargestellten Oxyketone beschrieben waren. In Folgendem wollen wir die Resultate unsrer Untersuchung mittheilen, wobei wir uns auf die Beschreibung der in den genannten Patentschriften nicht erwähnten Verbindungen beschränken.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden zwei Gewichtstheile Chlorzink in einem Gewichtstheil Propionsäure in der

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1889, 1, 546—549.

²⁾ Wien. Mon., math.-natur. Classe, 98. December 1889.

³⁾ Ber. 1890, Refer. S. 43 u. 188.

Wärme gelöst, der Flüssigkeit 1,5 Gewichtstheile Phenol zugesetzt und in einem offenen Kolben auf einem Drahtnetz erhitzt. Sobald die Flüssigkeit (bei 155°) zu kochen anfängt, wird die Flamme rasch entfernt, und der Kolben zur Vollendung der Reaction noch einige Zeit auf dem Drahtnetz stehen gelassen. Die hierbei entstandene blutroth gefärbte Schmelze wird nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von destillirtem Wasser versetzt und tüchtig durchgeschüttelt. In einigen Stunden verwandelt sich das sämmtliche im Kolben befindliche Reactionsprodukt in eine dunkelroth gefärbte Krystallmasse, welche nach der Trennung von der Mutterlauge durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle leicht farblos erhalten werden.

Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Propionylphenol farblose Nadeln oder kurze rhombische Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und an der Luft allmählich eine strohgelbe Färbung annehmen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148°. In kaltem Wasser sind sie sehr schwer, in heissem Wasser viel leichter löslich. Im Mittel aus zwei Bestimmungen bedarf ein Theil der Substanz bei 15° 2896 Theile Wasser zur Lösung. Bei 100° wird ein Theil der Substanz schon von 30 Theilen Wasser gelöst. In Alkohol und Aether ist das Propionylphenol sehr leicht löslich. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen nicht gefärbt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch das Keton schon in der Kälte reducirt. Gegen Säuren und Alkalien ist die Verbindung ziemlich beständig, erst durch Schmelzen mit Kali wird sie zersetzt, wobei aber Spaltungsprodukte, Paraoxybenzoësäure und Phenol, entstehen. 4,5 Grm. des reinen Propionylphenols wurden mit der fünffachen Menge Aetzkali in einer Platinschale verrieben, mit Wasser angefeuchtet und geschmolzen. Aus der erhaltenen, in heissem Wasser löslichen Schmelze schied sich nach Uebersättigung derselben mit Salzsäure ein braunes Oel ab, welches zur näheren Untersuchung in Aether aufgenommen wurde. Der Aether wurde durch Destillation vom Extracte entfernt und der Rückstand zum Erkalten stehen gelassen. In wenigen Augenblicken darauf schieden sich Krystalle mit einem nach Phenol riechenden Oele aus, welches von den Krystallen getrennt und mit Wasserdampf überdestillirt wurde. Das Destillat

zeigte, sowohl mit Eisenchlorid, als Bromwasser versetzt, die charakteristischen Reactionen auf Phenol. Die Krystalle lösten sich beim Behandeln mit heissem Wasser leicht darin auf; sie wurden daher aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselben, unter dem Mikroskope betrachtet, zeigten kleine, durchsichtige Prismen. Ueber H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, trübten sie sich immer mehr und mehr und wurden zuletzt, das constante Gewicht erlangend, ganz matt und undurchsichtig. Diese Veränderung deutete auf einen Krystallwassergehalt hin und ein nach zweimaligem Umkrystallisiren an der Luft getrocknetes Präparat ergab bei der Krystallwasserbestimmung folgende Zahlen:

0,2139 Grm. der trocknen Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0,0249 Grm. an Gewicht, entsprechend 11,4 % Krystallwasser. Die Formel ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$) erfordert ebenfalls 11,4 % Krystallwasser.

Die Elementaranalyse der genannten Krystalle ergab folgende Zahlen: 0,1890 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit CuO : 0,4211 Grm. CO_2 und 0,0772 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 60,87\%$ C und 4,35 % H.

Die Formel der Oxybenzoësäure erfordert 60,90 % C und 4,53 % H.

Mit Eisenchlorid gaben die Krystalle keine Färbung. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 210° .

Es unterlag demnach keinem Zweifel, dass die in erwähneter Weise erhaltene Substanz Paraoxybenzoësäure ist, welche mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und trocken bei 210° schmilzt. Phenol und Paraoxybenzoësäure waren die einzigen Spaltungsprodukte des Propiophenols beim Schmelzen mit Aetzkali. Da die Oxybenzoësäure ebenfalls beim Schmelzen mit Alkalien in CO_2 und Phenol zerfällt, so müsste wenigstens ein Theil des erhaltenen Phenols aus der erst entstandenen Paraoxybenzoësäure herkommen. Aus der Zersetzung der Propiophenolverbindung durch Schmelzen mit Kali geht hervor, dass das Propionyl in die erwähnte Verbindung in die Parastellung eingetreten ist. Die erhaltene Substanz ist also Parapropionylphenol und mit der von Perkin¹⁾ aus Phenol und Propionylchlorid erhaltenen identisch.

Eine kalte, alkoholische Lösung des Propionylphenols mit Bromwasser versetzt, giebt ein krystallinisches Substitutions-

¹⁾ Journ. chem. Soc. 1889, 1, 546—549.

produkt, welches aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt schwach gelbe Blättchen darstellt. Dieselben sind in Wasser sehr schwer, leicht aber in Alkohol und Aether löslich. Im Capillarröhrchen schmelzen sie bei 100°. Eisenchlorid fällt aus der alkoholischen Lösung derselben einen hellgelben Niederschlag, der auch beim Erwärmen unverändert bleibt. Essigsäures Blei giebt einen weissen Niederschlag. Bleichkalklösung bringt keine Färbung hervor. Die lufttrocknen Krystalle verlieren über SO_4H_2 getrocknet nichts mehr an Gewicht und eine Brombestimmung ergab mit der Formel eines Dibromids = $\text{C}_9\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ übereinstimmende Zahlen.

0,2945 Grm. der Substanz gaben 0,3580 Grm. AgBr = 51,71 % Br. Die Formel $\text{C}_9\text{O}_8\text{Br}_2\text{O}_2$ verlangt 51,94 % Br.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Propionylphenol ein. Nach beendigter Reaction wurde die entstandene Lösung mit etwa dem dreifachen Volumen Wasser versetzt, wobei nach kurzer Zeit das entstandene Nitroprodukt sich krystallinisch abgeschieden hat. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es gelb gefärbte, glänzende Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten und bei der Elementaranalyse mit der Formel eines Dinitroproductes übereinstimmende Zahlen ergaben.

0,1502 Grm. gaben 0,2465 Grm. CO_2 und 0,0499 Grm. H_2O oder 44,84 % C und 3,66 % H.

0,2125 Grm. gaben 23,0 Ccm. N bei 14° u. 710 Mm. Bst. = 12,14 % N.

Die Formel $\text{C}_9\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} = (\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2)$ erfordert 45,0 % C, 3,33 % H und 11,66 % N.

Der Schmelzpunkt dieses Nitroproductes liegt bei 180°. In heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien ist es sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung keine Färbung. Durch Bleichkalklösung, wie auch durch essigsäures Blei entsteht in der wässrigen Lösung ein orange-gelber Niederschlag. Blaues Lackmuspapier wird durch die reine wässrige Lösung roth gefärbt.

Entsprechend seiner Ketonnatur giebt das Propionylphenol mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, das jedoch ziemlich unbeständig ist. Zu seiner Darstellung wird eine alkoholische Lösung des Ketons mit wenig Essigsäure ange-

säuert, mit einer äquivalenten Gewichtsmenge von Phenylhydrazin versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft.

Die ziemlich eingeengte ölige Masse wird mit einem geringen Ueberschuss von Wasser behandelt und zum Erkalten stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bilden sich intensiv gelb gefärbte Krystalle, welche abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt hellgelbe, glänzende Blättchen darstellen. Der Schmelzpunkt des über SO_4H_2 getrockneten Körpers lag bei 80° und seine Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

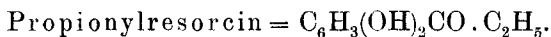
0,1825 Grm. der Substanz gaben 0,500 Grm. CO_2 und 0,1143 Grm. H_2O = 74,6% C und 7,00% H.

0,2640 Grm. gaben 27 Ccm. N bei 16° u. 713 Mm. Bst. = 11,25% N.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N} \\ \text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ = $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ erfordert 75,0% C, 6,6%

H und 11,66% N.

Wie schon erwähnt, ist diese Verbindung sehr unbeständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wird sie an der Luft zersetzt, und man muss, um dieselbe unverändert zu erhalten, sogleich nach der Trennung der Krystalle von der Mutterlauge, sie in einem gut geschlossenen Exsiccator über H_2SO_4 an einem möglichst kühlen Orte aufbewahren. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Verbindung sehr leicht löslich. In Wasser ist sie fast unlöslich, wird darin allmählich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt. Ebenso verhält sie sich gegen wässrige Alkalien und Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelblichbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen ins Dunkelbraune übergeht. Durch Bleiacetat, ebenso wie durch AgNO_3 , entstehen in alkoholischer Lösung weisse, flockige Niederschläge. Der Körper reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, neutrale Silberlösung bei gelindem Erwärmen, ammoniakalische dagegen schon bei Zimmertemperatur.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden zwei Gewichtstheile Chlorzink mit einem Gewichtstheil Propionsäure über-

gossen, und das Gemisch auf dem Sandbade erwärmt. Nachdem sämtliches Chlorzink in der Propionsäure gelöst ist, wird die Flüssigkeit mit einem Gewichtstheil Resorcin versetzt, und das Ganze über freier Flamme solange erhitzt, bis die Bildung zahlreicher kleiner Dampfbläschen den Beginn der Reaction anzeigt. Man entfernt sofort die Flamme, versetzt nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss von Wasser, schüttelt damit tüchtig durch und lässt an einem kühlen Orte stehen. In kurzer Zeit verwandelt sich dann die gelbrothe Flüssigkeit in eine krystallinische Masse. Die abfiltrirten und ausgewaschenen Krystalle werden etwa zweimal, unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Wasser umkrystallisirt, und so das Propionylresorcin in Form schwach rosagelber, glänzender, feiner Nadeln erhalten, die lufttrocken über SO_4H_2 nichts mehr an Gewicht verlieren und bei der Elementaranalyse folgende Zahlen ergaben.

0,1660 Grm. der Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,3995 Grm. CO_2 und 0,0971 Grm. H_2O = 65,0% C und 6,40% H.

Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ erfordert 65,06% C und 6,02% H.

Im Capillarröhrchen schmilzt das Propionylresorcin bei 95° . In Alkohol, Aether, ebenso wie in Benzol ist es sehr leicht, in Wasser viel weniger löslich. In kaustischen Alkalien und in Ammoniak löst es sich ebenfalls leicht auf. Eine sogar sehr verdünnte Lösung der reinen Substanz wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Silbernitrat fällt aus der neutralen wässrigen Lösung derselben einen hellcitronengelben Niederschlag. Chlorkalklösung bringt in der neutralen Lösung des Propionylresorcins keine Färbung hervor, bei Gegenwart von Ammoniak entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag, der jedoch nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak bald verschwindet. Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung der Substanz einen rosarothten Niederschlag. Durch Bromwasser wird aus einer verdünnten, alkoholischen Lösung der Verbindung ein gelber Niederschlag gefällt. Die wässrige Lösung, mit Barytwasser versetzt, giebt einen gelblichweissen Niederschlag.

Um die relative Stellung des Propionyls zu den beiden Hydroxylen im Benzolkern zu ermitteln, haben wir das Propionylresorcin zu wiederholten Malen mit Kali geschmolzen, in der Erwartung, dass ähnlich wie das Propionylphenol Para-

oxybenzoësäure, so das Propionylresorcin eine Resorcylsäure liefern wird. Wir haben jedoch als das einzige Produkt aus der Kalischmelze Resorcin isoliren können. Auch durch Oxydation des Ketons mit Chromsäure gelang es uns nicht, die gesuchte Resorcylsäure zu erhalten. Da jedoch das Propionylresorcin gleich wie das Acetylresorcin (das Resacetophenon von Nencki und Sieber) durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt wird, so ist es bei sonst ganz gleicher Reaction wohl als sicher anzunehmen, dass das Propionyl am gleichen Ort wie das Acetyl im Benzolkern eingetreten ist. Nun haben H. v. Pechmann und C. Duisberg¹⁾ nachgewiesen, dass das Resacetophenon ein Orthopara-Dioxyacetophenon ist. Es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, dass die relative Stellung der Seitenketten im Propionylresorcin der Formel:

$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OH})^1 \cdot (\text{OH})^3 \cdot (\text{CO}^4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{OH} : \text{OH} : \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3 : 4$ entspricht.

Auf ganz gleiche Weise wie aus Propionylphenol wurde auch aus Propionylresorcin und Phenylhydrazin das entsprechende Phenylazon erhalten.

0,156 Grm. dieser Substanz gaben 0,4003 Grm. CO_2 und 0,0921 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 69,92\%$ C und $6,5\%$ H.

0,2201 Grm. der Substanz gaben 21,5 Cem. N bei 16° und 718 Mm. Bst. über 20 procent. Kalilauge $= 10,72\%$ N.

Die Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{C} : (\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ verlangt $70,31\%$ C, $6,25\%$ H und $10,93\%$ N.

Der Schmelzpunkt des Resopropiophenylazons liegt bei 115° . Diese Verbindung ist ebenso wie das Propiophenolazon sehr unbeständig. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die vollständig reinen und trocknen Krystalle an der Luft Veränderung, indem sie sich allmählich dunkelroth färben, dann sich bräunen und zuletzt unter völliger Zersetzung ganz schwarz werden. In Alkohol, Aether und Benzol ist die Substanz leicht löslich. In Wasser ist sie fast unlöslich und wird durch dasselbe sehr leicht zersetzt, ebenso verhält sie sich gegen Alkalien und Mineralsäuren. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung derselben nicht gefärbt, ebenso wie durch

¹⁾ Ber. 1883, S. 2121.

Chlorkalklösung, und wird auch durch Bleiacetat (im Unterschied zu dem Propiophenolazon) nicht gefällt. Sie besitzt stark reducirende Eigenschaften, indem dieselbe aus einer Fehling'schen Kupferoxydlösung schon in der Kälte Kupferoxydul ausscheidet. Silbersalze werden sowohl in neutraler, als ammoniakalischer Lösung schon bei Zimmertemperatur von derselben reducirt.

Propionylhydrochinon: $C_6H_3(OH)_2CO \cdot C_2H_5$.

Diese Verbindung wurde erhalten, indem 1 Gewichtstheil Propionsäure, 2 Gewichtstheile Chlorzink und 1 Gewichtstheil Hydrochinon genau bis zum Sieden, das hier erst bei 190° eintrat, erhitzt wurden. Das erhaltene Reactionsprodukt, das eine olivengrüne, gelatinöse Masse darstellte, wurde zur Entfernung des Chlorzinks mit Wasser ausgewaschen, von der Mutterlauge getrennt und auf einem Filter gesammelt. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, konnte man ziemlich reine Krystalle erhalten. Zur vollständigen Reinigung wurden dieselben nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt, und die nunmehr erhaltenen Krystalle, welche lange, sehr feine, silberweiss glänzende Nadeln darstellten, an der Luft getrocknet.

Die lufttrocknen Krystalle verloren im Exsiccator über H_2SO_4 nichts mehr an Gewicht und ihre Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1784 Grm. gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,4238 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O = 64,80% C und 6,50% H. Die Verbindung
 $(C_6H_3(OH)_2CO \cdot C_2H_5)$
 enthält 65,06% C und 6,02% H.

Der Schmelzpunkt des Propionylhydrochinons liegt bei 92° . In Alkohol, Aether, wie in wässrigen Alkalien ist es, ähnlich wie die beiden vorhergehenden Verbindungen, leicht löslich; nur wenig löslich in kaltem Wasser. Durch Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung der Substanz eine gelbrothe Trübung, welche auch beim Erhitzen nicht verschwindet. Durch Chlorkalklösung wird keine Färbung hervorgebracht. Bleiacetat fällt aus der wässrigen Lösung einen amorphen, weissen Niederschlag. Beim Behandeln der verdünnten alkoholischen Lösung der Substanz mit Bromwasser entsteht ein gelber, flockiger

Niederschlag. Kupfer- und Silberlösungen werden von ihr leicht reducirt. Von rauchender Salpetersäure wird dieses Keton unter heftiger Gasentwicklung gelöst und liefert nach Wasserzusatz eine dicke, ölige Masse, welche nach dem Erkalten zu einem grünlichgelben, krystallinischen Nitroprodukt erstarrt. Genau in der gleichen Weise wie bei den zwei vorhergehenden Ketonen wurde auch hier mit Phenylhydrazin das entsprechende Phenylazon erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 100° . In Alkohol und Aether ist die Substanz leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung dunkelroth gefärbt und wird beim Erhitzen schmutzigbraun. Chlorkalklösung bringt keine Färbung hervor. Durch Bleiacetat wird die alkoholische Lösung nicht gefällt. Alkalische Kupfer- und Silberlösungen werden schon in der Kälte reducirt.

Die Elementaranalysen der Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,156 Grm. der Substanz gaben 0,3901 Grm. CO_2 und 0,0898 Grm. H_2O = 69,93% C und 6,4% H.

0,2178 Grm. gaben 21 Ccm. N bei 16° und 713 Mm. Bst. über 20 procent. Kalilauge = 10,51% N.

Die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$ verlangt 70,31% C, 6,2% H u. 10,93% N.

Da im Hydrochinon die beiden Hydroxyle in Parastellung sich befinden, so ist bekanntlich nach dem Sechseckschema beim Ersetzen noch eines Wasserstoffes im Kern nur ein Substitutionsprodukt möglich, weshalb auch das Verhalten des Propionylhydrochinons beim Schmelzen mit Kali nicht weiter untersucht wurde.

Bemerkenswerther Weise gelang es nicht, aus Propionsäure und Brenzkatechin gleich wie aus Essigsäure das entsprechende Keton darzustellen. Man wäre geneigt, die Erklärung hierfür in der Orthostellung der beiden Hydroxyle zu suchen. Indessen ist das Pyrogallol, wo die drei Hydroxyle in der Stellung 1:2:3 sich befinden, gerade durch die Leichtigkeit, mit welcher es mit den verschiedensten fetten und aromatischen Säuren beim Erhitzen mit Chlorzink die entsprechenden Oxyketone liefert, ausgezeichnet. In der Naphtalinreihe ist es wiederum das α -Naphtol, das beim Erhitzen mit Säuren und Chlorzink sehr leicht Oxyketone bildet, während aus

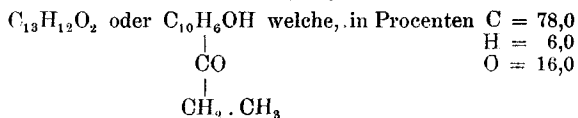
β -Naphtol und α -Dioxynaphtalin wir nach der Methode von Nencki und Sieber trotz mehrfacher Variationen der Versuchsbedingungen keine Ketone erhalten konnten. In Folgendem wollen wir noch einige Ketone des α -Naphtols und deren Derivate beschreiben.

Bei seinen Versuchen, α -Naphtol in essigsaurer Lösung zu sulfoniren, fand O. N. Witt¹⁾ vor Kurzem neben der gesuchten Sulfosäure einen in Nadeln krystallisirenden, blassgrünlich gefärbten, von α -Naphtol verschiedenen Körper, der sich bei genauerer Untersuchung als das α -Oxynaphtylmethylketon oder α -Acetylnaphtol herausstellte. Durch Erhitzen gleicher Theile α -Naphtol, Eisessig und Chlorzink zum Sieden hat Witt ebenfalls das Acetonaphtol erhalten. Die Ausbeute betrug indessen kaum 30% des angewandten Naphtols.

Zur Darstellung des α -Oxynaphtyläthylketons oder Propionyl- α -Naphtols wurden 75 Grm. Propionsäure und 100 Grm. Chlorzink auf dem Sandbade bis zur vollständigen Lösung des Chlorzinks erhitzt und darauf 145 Grm. α -Naphtol hinzugegeben. Das Gemisch schwärzt sich sofort unter gänzlicher Lösung des Naphtols. Die Reaction beginnt bei etwa 166°. Man erwärmt noch einige Minuten, bis die Temperatur auf etwa 173° gestiegen ist. Aus der harzigen, braunschwarzen Schmelze wird das Keton, nachdem dieselbe mit Wasser behandelt worden ist, mit Aether extrahirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol und Entfärben mit Thierkohle wird das gesuchte Produkt in blassgelben Krystallblättchen erhalten, die bei 81° schmelzen.

0,4008 Grm. gaben bei der Verbrennung mit CuO 1,1438 Grm. CO₂ und 0,2196 Grm. H₂O = 77,85% C und 6,08% H.

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen der vorausgesetzten Formel:



erfordert, überein.

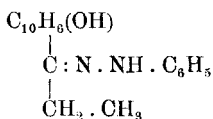
Die Krystalle lösen sich mit orangegelber Farbe in H₂SO₄ und werden daraus durch Wasser als milchige Trübung wieder gefällt. In Alkalien lösen sie sich mit gelbbrauner Farbe, und

¹⁾ Ber. 1888, S. 321.

es scheiden sich aus dieser Lösung nach längerem Stehen die entsprechenden Alkalisalze in grossen gelbbraunen Krystallschuppen ab. In heissem Alkohol und in Aether löst sich das Keton leicht, weniger leicht in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid violett bis braunschwarz.

Zur Darstellung der Verbindung mit Phenylhydrazin wurden äquivalente Mengen des Ketons und Phenylhydrazins beide in alkoholischer Lösung mit etwas Essigsäure versetzt und die Mischung drei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Essigsäure durch Natronlauge beinahe neutralisirt, und die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen gelassen. Die Phenylazonverbindung scheidet sich in Form von schön citrongelben Krystallen ab. Sie sind luftbeständig und schmelzen bei 128°. Sie lösen sich mit gelber Farbe in Alkohol und Aether, schwer in heissem und fast garnicht in kaltem Wasser.

Eine Stickstoffbestimmung ergab mit der Formel:



übereinstimmende Zahlen. Gefunden 9,3 % N. Berechnet 9,65 % N.

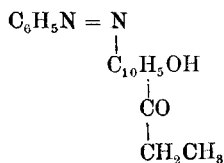
Ein schön krystallisirendes Produkt wurde durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Propionyl- α -Naphtol erhalten.

In einer alkalischen Lösung des Ketons wurde eine frisch bereitete 9procent. Lösung des Diazobenzolchlorids in äquivalentem Verhältnisse unter Kühlung gegossen, wobei die Temperatur der Mischung nicht 4° überstieg. Die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll roth und nach einigem Stehen an einem kühlen Ort krystallisirt das Propionyl- α -naphtolazobenzol in gelbrothen, ziemlich harten Krusten aus. Aus Aether umkrystallisirt schmolzen sie im Capillarröhrchen bei 110° und verpufften nicht beim Erhitzen. Sie lösen sich mit gelbrother Farbe in Alkohol, Aether und Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit prächtig violetter Farbe auf. Die Lösung entfärbt sich jedoch auf Zusatz von Wasser. In starker Salz-

säure lösen sie sich nur beim Erwärmen und zwar mit schön kirschrother Farbe.

0,2011 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 17,2 Ccm. N bei 15° und 716 Mm. Bst. = 9,43 % N.

Die Formel:

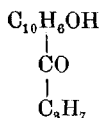


verlangt 9,21 % N.

Auf ganz gleiche Weise wurde aus normaler Buttersäure und α -Naphthol das Butyrylnaphthol, oder α -Oxynaphthylpropylketon dargestellt. Dieses Keton ist in heissem Wasser viel leichter löslich und kann sogar daraus umkrystallisirt werden. Aus Aether umkrystallisirt erhält man es in Form von feinen, grauen, seidenartig glänzenden Nadeln von angenehmem, aromatischem Geruch. Schmelzp. 78° .

0,3329 Grm. der aus Aether umkrystallisirten Substanz gaben 0,9523 Grm. CO_2 und 0,198 Grm. H_2O = 78,02 % C und 6,61 % H.

Die Formel:



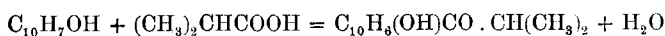
verlangt 78,5 % C und 6,54 % H.

Auch dieses Keton giebt mit Phenylhydrazin resp. Diazobenzolchlorid gut krystallisirende, den aus Propionyl- α -Naphthol erhaltenen analog zusammengesetzte Produkte.

Lässt man statt Buttersäure, Isobuttersäure auf α -Naphthol einwirken, so fängt das Gemisch bei 140° an zu siedend, und die Temperatur steigt, auch nach Wegnahme der Flamme, rasch auf über 170° . Erhitzt man die Schmelze höher als bis auf 175° — 180° , so verharzt sie vollständig zu einer schwarzbraunen Masse, die nun ausschliesslich aus amorphen Condensationsprodukten besteht, welche nicht mehr krystallinisch und in Aether unlöslich sind.

Bei einer 170° nicht übersteigenden Temperatur erhält man eine günstige Ausbeute an Keton, welches sich nach dem chemischen Vorgang:

98 Heintze: Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins.



gebildet hat und das mit Aether und Alkohol ausgezogen und gereinigt, blassgelbliche, aromatisch riechende, luftbeständige Krystalle darstellt, deren Schmelzpunkt bei 79° liegt.

0,233 Grm. dieses Ketons gaben 0,6668 Grm. CO_2 und 0,143 Grm. $\text{H}_2\text{O} = 78,06\%$ C und $6,82\%$ H. Die obige Formel verlangt $78,5\%$ C und $6,54\%$ H.

Ein Beitrag zur Geschichte des Ultramarins;

von

J. Heintze.

Die Geschichte der Erfindung des künstlichen Ultramarins ist, wenn auch schon weit zurückliegend, nicht ohne ein gewisses dramatisches Interesse. Dieses Problem beschäftigte die forschenden Chemiker jener Zeit in hohem Grade, und es erregte allgemeines und berechtigtes Aufsehen, als Gay-Lussac in der Sitzung des französischen Institutes am 4. Februar 1828 mittheilte, dass es Guimet gelungen wäre, nach den Analysen von Désormes und Clement, künstliches Ultramarin von verschiedenen Sorten herzustellen. Infolge dieser Mittheilung veröffentlichte Gmelin in der Spener'schen Zeitung vom 10. April 1828, dass er schon seit längerer Zeit mit der Untersuchung des Ultramarins beschäftigt sei, es auch gegen Gay-Lussac im Frühjahr 1827 persönlich ausgesprochen, dass er sich mit diesen Untersuchungen beschäftige und dadurch vielleicht indirect die Schuld trage, dass ihm ein Anderer (Guimet) mit dieser Entdeckung zuvorgekommen sei. Guimet hat seine Methode geheim gehalten, erhielt aber im Jahre 1828 von der Société d'encouragement den von dieser Gesellschaft gestifteten Preis für die gelungene Darstellung des Ultramarins. Gmelin veröffentlichte bald sein Verfahren in eingehender Beschreibung. Während so beide Erfinder mit den Resultaten ihrer Forschungen vor die Oeffentlichkeit traten, hatte sich ein dritter Chemiker, unabhängig von jenen, gleich-