

# 140. Fr. Palm: Ueber $\beta$ -Naphtylamin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Für das vor Kurzem von Liebermann und Scheiding beschriebene  $\beta$ -Naphtylamin ist bisher nur die Isomerie mit dem früher bekannten Naphtylamin, nicht aber die Zugehörigkeit zu den schon bekannten Gliedern der  $\beta$ -Naphthalinmonosubstitutionsprodukte experimentell bewiesen worden. Letzteren Beweis direct zu führen und sich dadurch unabhängig von den Hypothesen über die Constitution des Naphthalins zu stellen, erschien schon deshalb wichtig, weil augenblicklich, der theoretischen Anschauung entgegen für das Monochlornaphthalin drei Isomerieen vorliegen, da das von Atterberg<sup>1)</sup> kürzlich beschriebene flüssige Monochlornaphthalin nach ihm mit dem gewöhnlichen isomer, jedenfalls aber verschieden ist von dem von Lagermark und Ramarenko<sup>2)</sup>, welches ein fester, schön krystallisirter bei 61° schmelzender Körper ist. Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass diese drei Isomerieen sich auf zwei reduciren werden, indem wohl entweder eins der flüssigen sich als Gemisch oder Atterberg's flüssiges sich als überschmolzenes  $\beta$ -Chlornaphthalin erweisen dürfte.

Der Nachweis der Zugehörigkeit des  $\beta$ -Naphtylamins zur  $\beta$ -Gruppe konnte durch Ueberführung desselben in  $\beta$ -Naphtol erbracht werden, und da die Benutzung der Diazoverbindung alsdann auch den Weg zur Darstellung bisher unbekannter  $\beta$ -Monosubstitutionsprodukte öffnen musste, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann die Untersuchung unternommen trotz der Schwierigkeit, welche die Darstellung grösserer Mengen  $\beta$ -Naphtylamins nach dem bisherigen Verfahren darbietet.

$\beta$ -Naphtol. Zur Darstellung des schwefelsauren Diazonaphthalins wurde  $\beta$ -Naphtylamin mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Wasser zu einem Brei angerührt und durch diesen bis zur klaren Lösung salpetrige Säure geleitet. Aus der Flüssigkeit schied sich nach Zusatz von Aetheralkohol das schwefelsaure Diazonaphthalin in feinen, schwach gelb gefärbten, explosiven Nadeln aus. Dieselben gaben beim Kochen mit Wasser neben geringen Mengen eines rothen Farbstoffes, der durch Filtration getrennt wurde, eine beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen, weissen Blättchen sich ausscheidende Substanz, die sich bei der Untersuchung als  $\beta$ -Naphtol erwies. Sie war stickstofffrei, löslich in Kalilauge, aus der Lösung durch Säuren fällbar, schmolz bei 122° und gab mit den bekannten

<sup>1)</sup> Diese Ber. IX, 316.

<sup>2)</sup> Privatmittheilung.

Oxydationsmitteln keine Farbenreaction. Bei der Analyse wurden gefunden 82.98 pCt. C und 5.83 pCt. H (ber. 83.33 pCt. C und 5.53 pCt. H).

$\beta$ -Bromnaphtalin. Die schwefelsaure Diazoverbindung für sich oder die bei der Diazotirung erhaltene Flüssigkeit gab mit Bromwasser nach vorhergehender Trübung ein in gelben, krystallinischen Flocken sich ausscheidendes Perbromid. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dasselbe ziemlich beständig, doch entwickelt es beim Trocknen im Exsiccator langsam Brom, weshalb auf eine Analyse desselben verzichtet wurde. Beim Kochen mit Alkohol wird es unter Stickgasentwicklung mit gelbrother Farbe gelöst. Die mit Wasser versetzte Lösung gab ein halbflüssiges rothes Produkt, welches allmählig fest wurde und sich zwischen Papier auspressen liess. Der Pressrückstand wurde aus Spiritus mit Thierkohle umkrystallisirt, das Presspapier mit Wasser destillirt. Aus beiden Operationen wurde schliesslich dasselbe Produkt in schönen, weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Dieselben schmelzen bei 68<sup>0</sup> und sind  $\beta$ -Monobromnaphtalin.

Es ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und giebt mit oxydirenden Agentien keine Farbenreaction.

(Gef. 58.22 pCt. C, 3.28 pCt. H und 38.49 pCt. Br,

ber. für  $C_{10}H_7Br$  57.97 pCt. H, 3.38 pCt. H und 38.64 pCt. Br.)

Von dem bisher bekannten  $\alpha$ -Monobromnaphtalin, welches eine bei 277<sup>0</sup> siedende Flüssigkeit ist, unterscheidet es sich also wesentlich.

$\beta$ -Chlornaphtalin. Diese Verbindung ist in der Zwischenzeit schon von Lagermark und Ramarenko durch Behandeln von  $\beta$ -Naphtol und von  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure mit  $PCl^5$  erhalten worden. Ich erhielt sie durch Zersetzung des salzsaurén Diazonaphtalins (einer dem schwefelsauren Diazonaphtalin sehr ähnlichen Verbindung), beim Kochen mit rauchender Salzsäure zunächst als eine mit einem rothen Farbstoff verunreinigte Masse. Beim Auflösen in Alkohol blieb der Farbstoff zurück, während das Filtrat auf Wasserzusatz bis zur Trübung schöne, weisse Blättchen abschied, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt bei 61<sup>0</sup> zeigten. Gef. 21.0 pCt. Cl, ber. 21.8 pCt.

Die bisher bekannten Naphtalinmonosubstitutionsprodukte beider Reihen gestatten jetzt zu behaupten, dass die Schmelzpunkte der  $\beta$ -Reihe im Allgemeinen höher als die der  $\alpha$ -Reihe liegen. In der folgenden Tabelle sind die bisher vergleichbaren Derivate zusammengestellt; nur 2 der 14 aufgeführten Verbindungen schmelzen in der  $\alpha$ -Reihe höher:

## Schmelzpunkte:

|                        | $\alpha$ -Reihe. | $\beta$ -Reihe. |
|------------------------|------------------|-----------------|
| $C_{10}H_7Cl$          | flüssig          | 61° C.          |
| $C_{10}H_7Br$          | flüssig          | 69°             |
| $C_{10}H_7Cy$          | 37°              | 66°             |
| $C_{10}H_7.OH$         | 94°              | 122°            |
| $C_{10}H_7.O C_2H_5$   | flüssig          | 33°             |
| $C_{10}H_7.O C_2H_5O$  | flüssig          | 60°             |
| $C_{10}H_7.SH$         | flüssig          | 137°            |
| $C_{10}H_7.NH_2$       | 50°              | 112°            |
| $C_{10}H_7.NH.C_2H_5O$ | 159°             | 132°            |
| $C_{10}H_7.CO_2H$      | 161°             | 181°            |
| $C_{10}H_7.COCl$       | flüssig          | 43°             |
| $C_{10}H_7.CONH_2$     | 204°             | 192°            |
| $C_{10}H_7.CO.C_6H_5$  | 75°              | 82°             |
| $C_{10}H_7.SO_2Cl$     | 66°              | 76°             |

Berlin, Organ. Laboratorium d. Gewerbeakademie.

## 141. Heinrich Struve: Ueber Gase in den Früchten.

(Eingegangen am 31. März.)

Auf Seite 65 der Berichte dieses Jahres wurde aus der Sitzung der Pariser Academie vom 6. December die Beobachtung der HH. G. Lechartier und F. Bellamy erwähnt, „dass Früchte, welche bei Abschluss von Sauerstoff aufbewahrt werden, Kohlensäure entwickeln und gleichzeitig Alkohol bilden. Diese Gährung dauert kürzere oder längere Zeit“.

Diese Mittheilung veranlasst mich, auf einige ähnliche Erscheinungen aufmerksam zu machen, die ich im Verlauf einer grösseren, zusammenhängenden Arbeit: „Ueber osmotische Erscheinungen bei Pflanzen- und Thierzellen, hervorgerufen durch die Einwirkung von Aether“ zu beobachten Gelegenheit hatte und auf die ich bei verschiedenen Anlässen hinweisen konnte.

Behandelt man nämlich junge Weinblätter in einem geeigneten Apparate mit Aether, so findet augenblicklich eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung statt. Mit der weiteren Entwicklung der Blätter nimmt diese Erscheinung ab, um schliesslich bei Herbstblättern vollständig aufzuhören. Werden in gleicher Weise Weintrauben mit Aether behandelt, so findet durchaus keine Gasentwicklung statt. Hieraus darf man aber ja nicht schliessen wollen, dass in den Beeren keine Luft eingeschlossen sei. Dieses wäre durchaus falsch. Giebt man nämlich eine Weintraube in ein Glas mit luftfreiem, destillirten