

nach Reim in der Kalischmelze Pyrogallussäure liefert, als ein Derivat dieses Phenols. Man möchte geneigt sein, es für ein Succinin oder Isosuccinin des letzteren zu halten. Ein solches aber müsste die Formel  $C_{16}H_{14}O_7$  haben, während seine Zusammensetzung wohl unzweifelhaft der Formel  $C_{16}H_{14}O_6$  entspricht. Die letztere aber liesse sich vereinigen mit der Annahme eines gemischten Resorcin- und Pyrogallussäure-Succinins. Ein solches würde vermutlich, nach Analogie des Brasilins, bei der trockenen Destillation ein Gemisch der beiden Phenole liefern.

Ich habe, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, das Hämatoxylin der trockenen Destillation unterworfen und fand meine Vermuthung in der That bestätigt. Aus dem Destillate konnte ein krystallinisches Phenolgemisch abgeschieden werden, in dem sich durch die Phtalein-reaktionen mit der grössten Leichtigkeit Pyrogallussäure (als Gallein) und Resorcin (als Fluorescein) neben einander nachweisen liessen. Der Versuch wurde mit ganz übereinstimmendem Erfolge mit zwei verschiedenen, krystallisierten Produkten angestellt, von denen ich das eine der Freundlichkeit des Hrn. Mylius (Firma J. R. Geigy in Basel) verdanke. Auch ein zweimal umkrystallisiertes Hämatoxylin verhielt sich genau gleich, während Brasilin bei der Destillation reines Resorcin ohne eine Spur von Pyrogallussäure lieferte.

Dieser Versuch beweist nun freilich nichts anderes, als dass das Hämatoxylin in der That ein Derivat der beiden genannten Phenole ist. Ich würde ihn allein nicht mittheilen, wenn ich nicht im Augenblicke gehöthigt wäre, meine Arbeiten vorübergehend zu unterbrechen. Gegen die im vorstehenden ausgesprochene Vermuthung über die Constitution der beiden natürlichen Chromogene sprechen einstweilen ihre Acetyl-derivate. Reim erhielt ein Hexaacetylhämatoxylin und Liebermann und Burg ein vierfach acetyliertes Brasilin. Doch ist die Zusammensetzung beider nur durch die Elementaranalyse ermittelt worden, welche in solchen Fällen kaum eine sichere Entscheidung zu geben vermag. Diese wird sich voraussichtlich durch eine directe Acetylbestimmung nach der Schiff'schen Methode herbeiführen lassen. Ich habe in dieser und anderer Richtung Versuche über die Constitution des Brasilins und Hämatoxylins vorbereitet.

Chur, 6. Juli 1879.

---

**345. Å. G. Ekstrand: Zur Kenntniss der Nitronaphtoësäuren.**  
(Eingegangen am 8. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da meines Wissens sich Niemand mit den Nitroderivaten der Naphtoësäuren beschäftigt hat, theile ich nachstehend die Hauptergebnisse einiger Nitrirungsversuche mit.

Die Nitrirung wurde einfach so bewerkstelligt, dass zu einer heiss concentrirten Eisessiglösung der betreffenden Naphtoësäure überschüssige, rauchende Salpetersäure zugesetzt wurde. Um die Reaction zu unterstützen, wurde einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, und darauf die Lösung sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit war der Kolbeninhalt zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, gepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. Die ursprüngliche, essigsaurer Mutterlauge, die viel Salpetersäure enthielt, wurde mit viel Wasser versetzt, wobei ein fast gallertartiger Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde wie die Krystalle gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Soweit ich habe finden können, bilden sich bei diesem Vorgange hauptsächlich Mononitroderivate, und der Process verläuft bei der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure ganz in derselben Weise. Es stellte sich bald heraus, dass die zuerst auskrystallisierte und die in der ursprünglichen Mutterlauge gelöst gebliebene Säure der Hauptmasse nach verschieden waren. Zur Trennung der von derselben Naphtoësäure derivirenden Nitrosäuren ist ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol benutzt worden. Dem aus der salpetersauren Mutterlauge ausgeschiedenen Niederschlage haftet oft eine Schmier an, die durch Waschen mit Aether zu entfernen ist.

Die vollständige Trennung der Säuren hat grosse Schwierigkeiten, und trotz mehrmaligem Umkrystallisiren ist es mir nicht möglich gewesen, die Schmelzpunkte scharf zu bestimmen. Von jeder Naphtoësäure werden zwei Nitrosäuren erhalten, die aus Mangel an einer mehr passenden Benennung einfach mit 1 und 2 bezeichnet werden mögen.

Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure 1,  $C_{10}H_6NO_2COOH$ , war sowohl in der zuerst ausgeschiedenen Krystallmasse wie in der Mutterlauge enthalten und wurde daraus, wie oben beschrieben, d. h. durch ihre grössere Löslichkeit in Alkohol gewonnen. Sie krystallisierte in harten, farblosen Prismen, die beim Reiben ein knirschendes Pulver gaben. Schmelzpunkt bei  $195-196^{\circ}$  (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
C	60.6	60.8
H	3.5	3.2.

Das Calciumsalz bildete Nadeln oder Prismen, die sich in 47 Tbln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur lösten. Das wasserfreie, bei  $140^{\circ}$  getrocknete Salz, gab 8.4 pCt. Ca, berechnet aus  $(C_{10}H_6NO_2CO_2)_2Ca$  8.4 pCt.

Der Aethyläther,  $C_{10}H_6NO_2COOC_2H_5$ , wurde durch mehrstündiges Erhitzen von Silbernitronaphtoat mit überschüssigem Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf  $110-120^{\circ}$  erhalten. Das Reactionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildete dicke, harte Krystalle, die sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Schmelzpunkt gegen  $63^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
C	63.3	63.6
H	4.7	4.5.

Mononitro- $\alpha$ -naphtoësäure 2, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren der zuerst ausgeschiedenen Krystallmasse erhalten. Sie bildete feine, weiche, büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich leicht, besonders in der Wärme in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol lösten. Eine heiss concentrirte, alkoholische Lösung erstarrt fast beim Erkalten. Auch in warmem Wasser war sie ein wenig löslich. Die Krystalle hatten einen Stich in's Gelbliche. Schmelzpunkt 233°.

	Gefunden	Berechnet
N	6.8	6.4.

Das Calciumsalz krystallisiert in harten Prismen, löslich in 160 Thln. Wasser. Das bei 140° getrocknete Salz gab 8.9 pCt. Ca, berechnet 8.4 pCt.

Der Aethyläther krystallisierte beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung in langen, haarfeinen, zusammengefälteten Nadeln fast farblos. Schmelzpunkt 92°.

	Gefunden	Berechnet
C	63.3	63.6
H	5.0	4.5.

Mononitro- $\beta$ -naphtoësäure 1. Um diese Säure einigermassen rein zu erhalten, wurde der in Alkohol verhältnissmässig leicht lösliche Theil des Nitroproduktes mit kaltem Äther digerirt, und der Aetherauszug mehrmals aus Alkohol oder Weingeist umkrystallisiert. Die Säure löst sich leicht in warmem Alkohol, beim Erkalten fielen Flocken, die aus kleinen Nadeln bestanden, heraus. Äther, Benzol und Eisessig nehmen sie auch leicht auf. Die Säure war etwas gelblich gefärbt. Schmelzpunkt gegen 220°.

	Gefunden	Berechnet
C	60.3	60.8
H	3.6	3.2.

Das Calciumsalz bildete kleine Nadeln, löslich in 388 Thln. Wasser, viel löslicher in warmem. Bei 140° getrocknet, gab es 8.2 pCt. Ca, berechnet 8.4 pCt.

Der Aethyläther krystallisierte aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln, der Schmelzpunkt lag gegen 82°, jedoch fing er schon früher an zu erweichen.

	Gefunden	Berechnet
C	63.1	63.6
H	4.8	4.5.

Mononitro- $\beta$ -naphtoësäure 2. Ein Gemisch aus dieser und der vorhergehenden Säure, das nicht durch Umkrystallisiren weiter zu reinigen war, wurde mit Äther digerirt, der Rückstand in das Calciumsalz übergeführt und dieses umkrystallisiert. Aus dem Calcium-

salze wurde durch Chlorwasserstoffsäure eine geringe Menge einer Säure erhalten, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisiren aus Alkohol gegen  $280^{\circ}$  lag. Die Säure war auch in warmem Alkohol und Eisessig schwer löslich und bildete kleine, concentrisch gruppirte Nadeln.

Das Calciumsalz krystallisierte in kleinen Blättern, löslich in 930 Thln. Wasser, schwer löslich auch in warmem Wasser. Bei  $140^{\circ}$  getrocknet gab es 8.3 pCt. Ca, berechnet 8.4 pCt.

Der Aethyläther krystallisierte in langen, hübschen, seidenglänzenden Nadeln, die oft sternförmig gruppirt waren. Der Schmelzpunkt lag bei  $107^{\circ}$ .

	Gefunden	Berechnet
C	63.3	63.6
H	4.7	4.5.

Die Kalium- und Natriumsalze der aufgeführten Säuren sind alle leicht löslich. Durch Silbernitrat erhält man mit allen einen gelben Niederschlag.

Die weiteren Derivate dieser Säuren sind noch nicht dargestellt. Die Amidosäuren und die daraus vielleicht darzustellenden Oxynaphthoësäuren bieten wahrscheinlich etwas Interesse dar. Es ist nur zu bedauern, dass die Ausbeute nach durchgeföhrter Reinigung sehr gering ist.

Was die Constitution der vier Säuren anbetrifft, so gibt es bis jetzt keine Anhaltspunkte für ihre Bestimmung.

Upsala, Juli 1879. Universitätslaboratorium.

#### 346. Watson Smith: Ueber eine Synthese des Phenylnahptalins.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 5. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während der letzten Weihnachtsferien beschäftigte ich mich im hiesigen Laboratorium mit einigen, die Synthese des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs betreffenden Versuchen. Ich leitete ein Gemisch von Monobromnaphtalin und Benzol 1) durch ein leeres und 2) durch ein mit Natronkalk gefülltes, rothglühendes Rohr. Im ersten Falle bekam ich wenig von einem harzigen Produkt und eine verhältnismässig geringe Entwicklung von Bromwasserstoffgas. Das Resultat wurde damals von mir als ein nicht günstiges betrachtet, und das Produkt nicht näher untersucht. Offenbar ist zu dieser Reaction eine sehr starke Rothgluth erforderlich, und wenn diese Bedingung erfüllt gewesen wäre, so hätte ich vielleicht ein günstigeres Resultat erlangt.

Im zweiten Falle bildeten sich etwas Diphenyl und in ziemlich reichlicher Menge Naphtalin.