

Hoffnung, hierdurch auch ausserhalb unserer Landesgrenze das Interesse eines gewissen Lesekreises zu erwecken.

Bestimmt wurden nur diejenigen Bestandtheile der untersuchten Wässer, welche in wägbaren Mengen in einem Kilogramm Wasser enthalten sind.

1 kg Wasser enthält Gramme	Wrnjačka banja	Bukowik	Palanka	Alexinačka banja	Ribaraka banja	Wranačka banja	Brestowačka banja
Temperatur . . . . .	28.8 R.	13 C.	—	46.5 C.	31 R.	71 R.	32 R.
Spec. Gewicht . . . . .	1.0031	—	1.00257	1.00043	1.000345	1.001	1.00075
Fixe Bestandtheile . . .	2.0146	2.3576	1.612	0.2666	0.328	1.0488	0.8345
Kalium K . . . . .	0.07984	0.05409	0.05518	0.00640	0.0117	0.0264	0.01402
Natrium Na . . . . .	0.63704	0.79809	0.42511	0.00888	0.1039	0.3309	0.15224
Calcium Ca . . . . .	0.07691	0.12901	0.10283	0.07182	—	0.0160	0.08000
Magnesium Mg . . . . .	0.06562	0.01693	0.04108	0.00570	0.0092	0.0100	0.00612
Eisen Fe . . . . .	0.00240	0.00499	0.00960	0.00121	—	0.0007	—
Aluminiumoxyd $Al_2O_3$ . . .	0.00105	0.00271	0.00199	0.00279	0.0010	0.0005	0.00140
Kieselsäure $SiO_2$ . . . . .	0.11512	0.12185	0.08983	0.02244	0.0636	0.1135	0.05211
Schwefelsäure $SO_3$ . . . . .	—	—	—	0.01236	0.0843	0.3166	0.47787
Chlor Cl . . . . .	0.04260	0.01775	0.03195	0.00570	0.0065	0.0568	0.04970
Kohlensäure $CO_2$ . . . . .	3.61147	4.53046	3.69433	0.28814	0.0956	0.2546	0.03236
Schwefelwasserstoff . . . . .	—	—	—	—	0.0105	—	0.00425

### 238. Eug. Bamberger und O. Boekmann: Ueber $\beta$ -Naphtalinaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Entscheidung einiger — auch theoretisch wichtiger — Fragen, welche ich zu erörtern gedenke, wenn ich ihrer experimentellen Lösung näher getreten sein werde, bedurfte ich grösserer Mengen von  $\beta$ -Naphtalinaldehyd. Derselbe ist zwar bereits dargestellt, seine Gewinnung aber auf dem Wege der bisher bekannt gewordenen Methoden

so mühevoll, dass die Ausarbeitung einer Darstellungsweise, welche grössere Quantitäten zu bereiten gestattete, die nothwendige Voraussetzung zur Lösung der gestellten Aufgabe war.

Ich habe mich derselben in gemeinsamer Arbeit mit Herrn Boekmann unterzogen, und auf dem Wege zum  $\beta$ -Naphthalinaldehyd eine Reihe von bisher nicht bekannten Naphthalinabkömmlingen kennen gelernt, durch welche die nur lückenhaft untersuchte »Benzylreihe« des Naphthalins vervollständigt wird.

$\beta$ -Naphthoëthiamid,  $C_{10}H_7 \cdot CSNH_2$ .

$\beta$ -Naphtonitril  $C_{10}H_7 \cdot CN$ , aus  $\beta$ -Diazonaphthalinchlorid mittels Cyankupfer-Cyankalium dargestellt<sup>1)</sup> — eine auch hier mit gutem Erfolg anwendbare Methode — wurde einige Tage in verschlossenen Flaschen mit Schwefelammonium bei  $35-40^\circ$  digerirt. Beim Abkühlen oder Eindunsten scheidet sich das Naphthoëthiamid in büschelförmig angeordneten, seideglänzenden langen Nadeln von goldgelber Farbe ab, welche bei  $149^\circ$  schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol — auch in heissem Wasser, jedoch, wie unten gezeigt wird, nicht ohne Zersetzung.

0.1325 g (exsiccartrocken) gaben 9.1 ccm Stickstoff bei  $t = 9^\circ$  und  $b = 710^0$  mm.

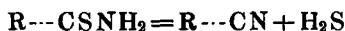
Ber. für  $C_{11}H_9NS$

N 7.5

Gefunden

7.71 pCt.

Bei dem Versuch, das Thiamid aus heissem Wasser umzukristallisiren, beobachteten wir die Entwicklung von Schwefelwasserstoff; nach länger fortgesetztem Kochen schieden sich aus der erkaltenden Flüssigkeit statt der goldgelben Nadeln des Thiamids farblose, glänzende, bei  $66-67^\circ$  schmelzende Blättchen ab, welche unschwer als  $\beta$ -Naphtonitril erkannt wurden. Die Uebertragung des Versuchs auf  $\alpha$ -Naphthoëthiamid und Benzoëthiamid, welche sich ebenfalls durch kochendes Wasser in Nitril und Schwefelwasserstoff spalten liessen, lehrte, dass die aromatischen Thiamide unter den beschriebenen Bedingungen die folgende im entgegengesetzten Sinne ihrer Bildung verlaufende Zersetzung erleiden:



Den gleichen Zerfall der Thiamide beim Erhitzen derselben auf höhere Temperatur hat schon vor längerer Zeit L. Henry<sup>2)</sup> wahrscheinlich gemacht, welcher die Umwandlung der Amide in Nitrile beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid kennen lehrte.

<sup>1)</sup> Im Verlauf der Arbeit wurde das  $\beta$ -Naphtonitril von Schuchardt in Görlitz in sehr reinem Zustand bezogen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte II, 306 u. 494; siehe auch Hofmann, diese Berichte XI, 340.

Die Spaltung der beiden Naphtoëthiamide erfolgt wesentlich leichter als die des Benzoëthiamids.

$\beta$ -Naphthylmethyamin,  $C_{10}H_7-CH_2.NH_2$ .

Die alkoholische Lösung des Naphtoëthiamids wurde durch abwechselnden Zusatz kleiner Mengen von Zinkstaub und von alkoholischer Salzsäure bei etwa 30—40° reducirt. Sobald die gelbe Flüssigkeit entfärbt ist — wozu bei Quantitäten 10—15 g immerhin mehrere Tage erforderlich sind — wird sie vom Zinkstaub abgessogen, zur Entfernung des Alkohols einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser versetzt, mit Aether, welcher Thiamid und etwa zurückgebildetes Nitril aufnimmt, ausgeschüttelt und nun durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat des  $\beta$ -Naphthylmethylamins als weisser, glänzender Krystallbrei ausgeschieden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, aus welchem es sich in breiten, atlasglänzenden, flachen Prismen absetzt, wurde das Salz analysirt:

0.166 g (bei 100° getrocknet) gaben 0.030798 Chlor.

Ber. für  $C_{11}H_{12}NCl$

Gefunden

Cl 18.34

18.54 pCt.

$\beta$ -Naphthylmethyaminchlorhydrat ist in Alkohol und Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwerlöslich; unlöslich in Aether. Es schmilzt, wie Hr. Boeckmann fand, unter Bräunung bei 260—270°.

Versetzt man seine wässrige Lösung mit Platinchlorid, so fällt das Chloroplatinat in voluminösen, krystallinischen, eigelben Flocken aus, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen, aus dem sie sich beim Erkalten in feinen, dendritisch verzweigten Nadelchen abscheiden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel



0.1253 g gaben — bei 100° getrocknet — 0.003379 Platin.

Ber. für  $C_{22}H_{24}N_2PtCl_6$

Gefunden

Pt 26.86

26.96 pCt.

Das Pikrat fällt beim Vermischen von Naphthylmethylaminsalzlösungen mit pikrinsaurem Ammoniak als gelber, flockiger, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem löst und in zolllangen, goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirt.

Die Base selbst, das Benzylamin der  $\beta$ -Naphtalinreihe, wurde durch Ausäthern der mit Natronlauge versetzten Lösung des salzsauren Salzes und Verdunstenlassen des Lösungsmittels über Schwefelsäure und Kali im Vacuum in wasserhellen, glänzenden, dicken Prismen erhalten, welche begierig Kohlensäure absorbiren, so dass zur Bestimmung des Schmelzpunkts, welcher bei 59—60° gefunden wurde, eine Probe möglichst schnell der Mitte eines grösseren Krystalls entnommen

werden musste; die Prismenflächen sind nach kurzem Verweilen an der Luft mit einer Efflorescenz des kohlensauren Salzes bedeckt.

0.1931 g (exsiccator trocken) gaben 15.5 ccm Stickstoff bei  $b = 725$  mm und  $t = 7^{\circ}$ .

Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gefunden
N 8.91	9.28 pCt.

$\beta$ -Naphthylmethylamin ist in kaltem Wasser wenig, in heissem etwas leichter löslich, und wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen; beim Versetzen seiner Salzlösungen mit Alkalien scheidet es sich in voluminösen, weissen Flocken aus. Es ist eine kräftige Base, welche aus Kupfer-, Zink- und Bleilösungen die betreffenden Metalloxyde ausfällt.

#### $\beta$ -Naphthylmethylalkohol, $C_{10}H_7 - CH_2 \cdot OH$ .

Der Benzylalkohol der Naphthalinreihe entsteht aus Naphthylmethylaminchlorhydrat und salpetrigsaurem Natrium. Vermischt man wässrige Lösungen beider, welche äquimoleculare Mengen enthalten, so entsteht eine schwache Trübung; erwärmt man, so beginnt bereits bei  $50-60^{\circ}$  lebhaft Stickstoffentwicklung, welche nach kurzem Kochen beendigt ist. Ein durch die Flüssigkeit getriebener Dampfstrom führt nun den gewünschten Alkohol in Form weisser Blättchen in solcher Menge mit sich fort, dass sie leicht zur Verstopfung der Kühlröhre Veranlassung geben können.

In Alkohol und Aether ist er leicht, weniger in siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser löslich; er krystallisirt in glänzenden, bei  $80^{\circ}$  bis  $80.5^{\circ}$  schmelzenden Blättchen.

0.1723 g (exsiccator trocken) gaben 0.5258 Kohlensäure und 0.1005 Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{10}O$	Gefunden
C 83.54	83.22 pCt.
H 6.33	6.41 »

#### $\beta$ -Naphthalinaldehyd, $C_{10}H_7 - CHO$ .

ist das in vorzüglicher Ausbeute entstehende Product der mit berechneten Mengen Chromsäuremischung ausgeführten Oxydation des Naphthylmethylalkohols. Die Flüssigkeit ist nach wenigen Minuten des Erwärmens rein grün und giebt den Aldehyd leicht an einen hindurchgeleiteten Dampfstrom in Form glänzender, silberweisser Blättchen ab.

0.1515 g (exsiccator trocken) gaben 0.4697 Kohlensäure und 0.0726 Wasser.

Ber. für $C_{11}H_8O$	Gefunden
C 84.61	84.55 pCt.
H 5.13	5.32 »

Der nämliche Aldehyd ist von Battershall<sup>1)</sup> durch Destillation eines Gemenges von  $\beta$ -naphthoësaurem und ameisensaurem Calcium und

<sup>1)</sup> Jahresb. d. Chem. 1872, 452.

kürzlich von K. E. Schulze<sup>1)</sup> durch Oxydation des »Naphtylchlorids«<sup>2)</sup> resp. »Naphtylbromids« mit Bleinitrat erhalten worden. Den Angaben der genannten Forscher ist folgendes hinzuzufügen:

Der Schmelzpunkt liegt bei 60.5—61° (Battershall 59.5, Schulze 59°); der Aldehyd reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet fuchsin-schweflige Säure, giebt mit Dimethylanilin und Chlorzink eine Leukobase, welche zu einem dem Bittermandelölgrün sehr ähnlichen »Naph tobittermandelgrün« oxydirbar ist, kurz Oel zeigt sich in jeder Beziehung als das völlige Analogon des Benzaldehyds.

Ich habe das eingehende Studium des  $\beta$ -Naphthalinaldehyds in Angriff genommen.

Dieser Untersuchung parallel wird eine andere, den bisher unbekannten  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd betreffende ausgeführt, welchen ich auf analoge Weise wie den  $\beta$ -Aldehyd darzustellen im Begriff bin.

### 239. W. Will und W. Pukall: Zur Kenntniss des Aesculetins und einiger Derivate des Oxyhydrochinons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März von Hrn. W. Will.)

Die chemische Natur des Aesculetins ist insoweit aufgeklärt, dass man dasselbe als ein dihydroxylirtes Cumarin erkannt hat. Unsicherheit herrscht aber noch hinsichtlich der Natur des ihm zu Grunde liegenden Trioxybenzols, sowie der Stellung des Acrylsäurerestes.

Die anfängliche Annahme, dass, wie das Daphnetin von der Pyrogallussäure, so das Aesculetin sich vom Phloroglucin ableite, wurde unwahrscheinlich. als H. v. Pechmann und W. Welsh<sup>3)</sup> fanden, dass durch Condensation von Aepfelsäure mit Phloroglucin durch Schwefelsäure kein Aesculetin gebildet wird, wie man dies analog der Bildung des Daphnetins aus Pyrogallol hätte erwarten sollen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1530.

<sup>2)</sup> Ich habe die Nomenclatur Schulze's nicht adoptirt, weil sie sich im Widerspruch mit der bestehenden befindet und daher nicht eindeutig ist. Wir sind gewohnt, den Complex ( $C_{10}H_7$ ) als »Naphtyl« zu bezeichnen [z. B. beim Naphtylamin], während Schulze diesen Namen für die Gruppe ( $C_{10}H_7 \cdot CH_2$ ) anwendet. Ich habe in der ganzen Abhandlung die letztere als »Naphtylmethyl« bezeichnet, daher Naphtylmethylanilin = ( $C_{10}H_7 \cdot CH_2$ )  $NH_2$ , Naphtylmethylalkohol = ( $C_{10}H_7 \cdot CH_2$ )  $OH$ . Bamberger.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVII, 1651.