

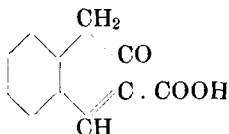
die Gasabmessung in der dort beschriebenen Weise durch Verdrängung des Sperrwassers. Die Absorptionsflüssigkeit befindet sich in der Niveauröhre *B*, in welcher auch alle Messungen ausgeführt werden, indem die Volumverminderung des Gases in *A* gleich ist der Volumverminderung der Flüssigkeit in *B*. Wenn eine Absorption vollendet ist, wird das Absorptionsmittel abgesaugt und ausgewaschen, und die zweite Absorption kann beginnen. Da die Ablesungen in *B* bis auf 0.02 pCt. des abgemessenen Gasvolumens genau sind, so sind die Resultate auch etwas genauer, als die in Gasbüretten erhaltenen. Wenn die Temperatur des Arbeitslocales nahezu constant ist und das Absorptionsmittel mit den nicht absorbirbaren Gasbestandtheilen gesättigt ist, so lässt sich eine Genauigkeit bis auf 0.1 pCt. erreichen.

#### 48. M. Schöpf:

##### Zur Constitutionsfrage der 2.3-Oxynaphtoësäure.

(Eingegangen am 29. Januar.)

Nachdem die Constitution der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmp.  $216^{\circ}$  durch die verschiedensten Versuche als einer 2.3-Oxynaphtoësäure festgestellt ist, kommt Möhlau<sup>1)</sup> nunmehr auf Grund verschiedener Erwägungen zu der Ansicht, dass die genannte Säure nicht als Oxysäure, sondern als Dihydro-2-keto-3-naphtoësäure aufzufassen und ihr also die Formel

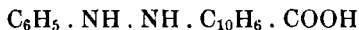


zu ertheilen sei. Dass die 2.3-Oxynaphtoësäure in der That im Sinne dieser tautomeren Formel zu reagiren vermag, haben nun Versuche gezeigt, die Hr. Wilcke auf meine Veranlassung bereits vor einem Jahre ausgeführt und in seiner Dissertation<sup>2)</sup> beschrieben hat. Zur Erklärung der Ergebnisse dieser Versuche wurde daselbst bereits die von Möhlau angenommene Formel herangezogen. Da es mir wünschenswerth erschien, die Versuche noch weiter auszudehnen und die erhaltenen Resultate eingehender zu begründen, habe ich bisher von einer Veröffentlichung Abstand genommen; im Hinblick auf die Veröffentlichung Möhlau's theile ich nunmehr die bisher erhaltenen Resultate mit, zumal da ich vorläufig durch Arbeiten in anderer Richtung verhindert bin, weitere Versuche auszuführen.

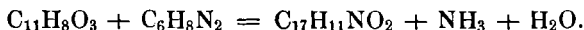
<sup>1)</sup> Diese Berichte **28**, 3100.

<sup>2)</sup> Inaug.-Dissert. Rostock 1895, S. 27—36.

Gelegentlich der Einwirkung verschiedener, eine Amidogruppe enthaltenden Verbindungen auf die 2,3-Oxynaphtoësäure wurde auch das Verhalten des Phenylhydrazins zu dieser Säure untersucht in der Hoffnung, dass es ähnlich wie Anilin wirken und demgemäss zu einer der Anilidonaphtoësäure entsprechenden Phenylhydrazidonaphtoësäure



führen würde, die durch Condensation zu ringförmigen 2,3-Naphtalin-derivaten hätte führen können. Die Reaction verlief indessen nicht in dem angedeuteten Sinne, sondern es entstand unter Ammoniak-entwicklung und Wasserabspaltung eine bei 325° schmelzende und in feinen, gelbgrünen Nadeln krystallisirende Säure, die nach dem Ergebnis der Analysen nur ein Stickstoffatom enthielt und am besten auf die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  stimmende Werthe lieferte. Die Analysen des Aethylesters dieser Säure, des Baryum- und Magnesiumsalzes bestätigten die ermittelte Zusammensetzung und eine Molekulargewichtsbestimmung ergab die Richtigkeit der angenommenen Molekulargrösse. Es hatte also zwischen der Oxynaphtoësäure und dem Phenylhydrazin eine folgender Gleichung entsprechende Umsetzung stattgefunden:

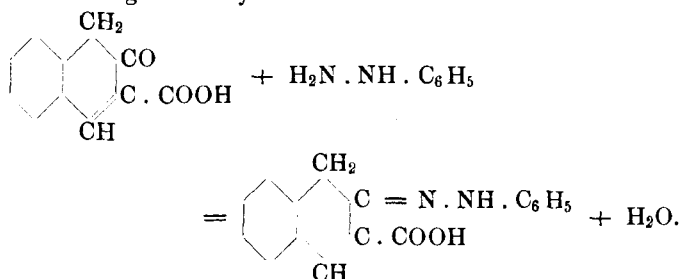


Oxynaphtoës. Phenylhydrazin

Zur Aufklärung der Constitution dieser Säure wurde zunächst zu ermitteln versucht, in welcher Form der Stickstoff darin enthalten war. Eine Nitrosoverbindung bildete die neue Säure nicht, aber Essiganhydrid wirkte darauf in Gegenwart von Natriumacetat ein. Die Zusammensetzung der dadurch erhaltenen Verbindung deutete zwar nicht auf das Vorliegen einer einfachen Acetylverbindung hin — neben der Acetylierung scheint noch eine Wasserabspaltung stattgefunden zu haben, an der die Carboxylgruppe sich betheiligt haben musste, da die entstandene Verbindung in Alkali unlöslich war — aber die Einwirkung des Essiganhydrids überhaupt machte das Vorhandensein einer Imidgruppe wahrscheinlich. Nachdem durch weitere Versuche festgestellt war, dass auch die der Säure zu Grunde liegende Verbindung eine Imidgruppe enthielt, wurde mit Berücksichtigung dieses Umstandes eine Constitutionsformel für die Säure zu construiren versucht. Der nach Subtraction von Imid und Carboxyl verbleibende Rest  $\text{C}_{16}\text{H}_9$  war auf einen Naphtalin- und einen Benzolkern zu vertheilen. Ohne Annahme einer directen Bindung zwischen beiden war dies nicht möglich. Ich vermuthete daher anfangs, dass die neue Säure nicht die ermittelte Zusammensetzung besässe, sondern zwei Wasserstoffatome mehr enthielte und somit eine der früher von mir beschriebenen Anilidonaphtoësäure isomere Säure darstellte. Die Entstehung einer solchen Säure war aber nur dann erklärlich, wenn

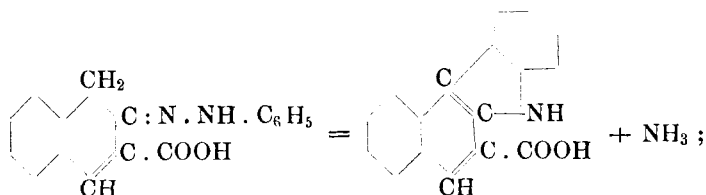
man annahm, dass die Oxynaphtoësäure in dem einen Fall als Oxy-säure, in dem andern in der tautomeren Form als Ketonsäure reagirt hätte. Indessen einerseits deutete das Resultat verschiedener Analysen mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer an Wasserstoff ärmeren Verbindung hin, andererseits wurde es dann unmöglich, die verhältnismässig glatt verlaufende Umsetzung durch eine einfache Gleichung auszudrücken; es musste daher eine directe Bindung zwischen dem Naphthalin- und Benzolkern angenommen werden.

In der That gelingt es, die Entstehung einer Verbindung von der ermittelten Zusammensetzung zu erklären, wenn man eine Reaction der Oxynaphtoësäure im Sinne der Ketonformel annimmt. Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Oxynaphtoësäure bezw. Ketonaphtoësäure wäre dann in zwei Phasen verlaufen. In erster Phase wäre die Bildung eines Hydrazons anzunehmen nach der Gleichung:



Hydrazone von Ketonen, die neben dem Carbonyl Methyl oder Methylen enthalten, werden nun bekanntlich unter Mitwirkung von Condensationsmitteln in alkylierte Indole umgewandelt<sup>1)</sup>.

Der gleiche Vorgang konnte hier in zweiter Phase eingetreten sein und zu einer Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure geführt haben:



allerdings wäre in diesem Falle die Reaction ohne Mithülfe eines Condensationsmittels erfolgt.

Ehe noch diese Erklärung der Reaction gefunden war, wurde die Muttersubstanz der neuen Säure darzustellen versucht, was auch nach mehrfachen vergeblichen Versuchen durch Destillation der Säure über Zinkstaub im Wasserstoffstrom gelang. Es wurde dabei ein braunes, harziges Destillat erhalten, aus dem ein bei 120° schmelzender, in

<sup>1)</sup> E. Fischer, diese Berichte 19, 1563; Ann. d. Chem. 226, 116.

weissen Nadeln krystallisirender Körper isolirt werden konnte. Bei der Analyse lieferte er für die Formel  $C_{16}H_{11}N$  stimmende Werte. Durch die Bildung einer Nitroso-, Acetyl- und Benzoylverbindung konnte die Anwesenheit einer Imidgruppe in ihm nachgewiesen werden. Infolge des geringen Wasserstoffgehaltes musste in dieser Verbindung gleichfalls eine directe Bindung des Naphtalin- und Benzolkernes angenommen werden. Sie wurde als Phenylnaphtylcarbazol bezeichnet und ist isomer der von Graebe und Knecht<sup>1)</sup> aus dem Rohanthracen gewonnenen Verbindung, die sie als ein 2,3-Naphtalinderivat auffassen, während die vorliegende ein 1,2-Naphtalinderivat ist. Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt dieses Carbazols und seine leichte Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln gegenüber den anderen Carbazolen; überhaupt sind noch weitere Beweise für den angenommenen Reactionsverlauf erforderlich, vor allem wäre die Darstellung des als Zwischenproduct angenommenen Hydrazons erwünscht, die auch unter anderen als den unten beschriebenen Bedingungen gelingen dürfte.

Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der von Hrn. Wilcke ausgeführten Versuche, dem ich hierdurch für seine Unterstützung meinen besten Dank ausspreche.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 2,3-Oxynaphtoësäure.

Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure. Molekulare Mengen Phenylhydrazin und Oxynaphtoësäure wurden in einem Kolben unter Rückfluss ca. 20 Min. erhitzt. Die Reaction begann bei 130—140° und ging dann unter Temperaturerhöhung von selbst weiter. Während der Reaction fand Wasser- und Ammoniakabspaltung statt. Die zu einem Krystallkuchen erstarrte Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, der die Verunreinigungen entfernt, und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure bildete feine, gelbgrüne Nadeln, die bei 325° schmolzen, und war in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 78.16, H 4.22, N 5.36.

Gef. » » 78.36, 78.45, 78.33, » 4.58, 4.51, 4.47, » 5.66, 5.49.

Moleculargewichtsbestimmung: ber. 289, gef. 270.

Aethylester. In der üblichen Weise mit Alkohol und Salzsäuregas erhalten. Er bildet aus Eisessig umkrystallisirt, schöne gelbe Nadeln, die bei 175° schmelzen, und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Essigäther leichter löslich als die Säure.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{15}NO_2$ .

Procente: C 78.89, H 5.19.

Gef. » » 78.74, » 5.39.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 202, 1.

Salze der Phenylnaphtylcarbazolcarbonsäure. Das Natriumsalz, durch Lösen der Säure in heisser Sodalösung erhalten, krystallisirt in schönen, silberglänzenden Blättchen, die bei 100° getrocknet, gelb werden. Das Baryum-, Magnesium- und Calciumsalz sind gelb gefärbt und in Wasser schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $(C_{17}H_{10}NO_2)_2 Ba$ . <sup>1)</sup>

Procente: Ba 20.85.

Gef. » » 20.67.

Ber. für  $(C_{17}H_{10}N_2O)_2 Mg$ .

Procente: Mg 4.41.

Gef. » » 4.63.

Acetylverbindung. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat ging zunächst Alles in Lösung, bald fiel aber ein krystallinischer Körper aus, der abgesaugt und auf Thon getrocknet wurde. Die entstandene Verbindung war in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, nur von alkoholischer Phenollösung wurde sie aufgenommen und fiel auf Zusatz von Wasser wieder aus. Sie war auch in Alkali unlöslich, es musste also auch die Carboxylgruppe mitgewirkt haben. Die Analysen stimmten für eine Acetverbindung der Säure minus Wasser.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{11}NO_2$ .

Procente: C 80.00, H 3.86, N 4.91.

Gef. » » 79.95, 80.23, » 4.10, 3.96, » 4.81.

Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 350°.

Phenylnaphtylcarbazol. Entsteht durch Destillation der entsprechenden Säure über Zinkstaub im Wasserstoffstrom. 1 g Säure wurde für jede Destillation mit 30 g vorher im Wasserstoffstrom ausgeglühtem Zinkstaub innig gemengt. Als Destillat wurde eine braune, durchsichtige, harzige Masse erhalten. Die bei mehreren Destillationen gewonnenen Mengen wurden in Benzol gelöst; beim Verdunsten hinterblieb ein weisser Körper, der aus Petroläther umkrystallisirt bei 120° schmolz. In Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, Eisessig war er leicht löslich, die Lösungen fluorescirten blau. Ein mit der Lösung getränkter Fichtenspahn wurde in Salzsäuregas violett gefärbt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{11}N$ .

Procente: C 88.48, H 5.07, N 6.45.

Gef. » » 88.27, 88.67, » 5.22, 5.27, » 6.83.

Mit Pikrinsäure bildete die Verbindung ein aus Benzol in langen rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

Nitrosophenylnaphtylcarbazol. Die vorige Verbindung, in wenig Alkohol gelöst, giebt mit Aethylnitrit und Salzsäure versetzt nach kurzer Zeit einen gelben Niederschlag, der in Alkohol, Aether,

<sup>1)</sup> Die Salze waren bei 110° getrocknet.

Benzol, Chloroform leicht, schwerer in Ligroin löslich ist und aus letzterem in gelben, kleinen Nadeln erhalten wird. Schmp. 132°.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2O$ .

Procente: N 11.38.

Gef. » » 11.56.

Die Nitrosoverbindung löste sich mit grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und zeigte die Liebermann'sche Reaction.

Acetylphenylnaphtylcarbazol. Durch Kochen des Carbazols mit der 6fachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat. Die Acetylverbindung wurde durch Eingiessen in Wasser abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 142°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{13}NO$ .

Procente: C 83.40, H 5.02, N 5.40.

Gef. » » 83.19, » 5.20, » 5.66.

Benzoylphenylnaphtylcarbazol. Durch kurzes Erhitzen des Carbazols mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid. Die Lösung färbte sich grün; beim Eingiessen in Wasser schied sich ein erst nach längerer Zeit erstarrender, grüner Niederschlag ab, der in Alkohol gelöst wurde. Die Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt und lieferte beim Verdunsten feine weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 170°.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{15}NO$ .

Procente: C 85.98, H 4.67.

Gef. » » 85.73, » 5.00.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich.

Hamburg, 26. Januar 1896.

#### 49. C. Schall: Ueber $\gamma$ -Carbodiphenylimid.

(Eingegangen am 28 Januar.)

Nach den HH. v. Miller und J. Plöchl<sup>1)</sup> soll  $\gamma$ -Carbodiphenylimid ein blosses Gemisch von  $\alpha$ -Verbindung (flüssig) und  $\beta$ -Form (krystallinisch) in wechselnden Verhältnissen sein. Diese Auffassung ist eine zweifellos irrthümliche.

1. Wie die mikroskopische Betrachtung lehrt, nimmt durch Ligroin die  $\gamma$ -Form an der Oberfläche zunächst griesartige Beschaffenheit an. Dies darf als directe Umwandlung betrachtet werden, da solche ganz ähnlich nach einigem Liegen und schwachem Erwärmen (kein  $\alpha$ -Dimidgeruch, resp. Verflüchtigung) von reinstem  $\gamma$ -Diimid eintritt. Im Wesentlichen verläuft dann der Process, wie ihn O. Lehmann (Mol. Phys. I, 725) für den Uebergang des glasigen in das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1010.