

Sitzungsberichte

der

**königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.**

Jahrgang 1869. Band I.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1869.

In Commission bei G. Franz.

II. „Zur Kenntniss einiger aus dem Naphtalin dargestellten Produkte.“

Aus den ölartigen Produkten der Theerdestillation setzt sich bekanntlich nach längerem Stehen Naphtalin als ein fester Körper von krystallinischem Gefüge ab. Die Rohsubstanz, aus welcher das zu den folgenden Versuchen hergestellte Naphtalin in grösseren Mengen gewonnen worden war, — aus der Dachpappefabrik des Herrn P. v. Beck bezogen, — stellt grosse zusammenhängende Stücke dar von lockerer Consistenz, braunröthlicher Farbe und starkem Theergeruche, leichter als Wasser, in Aether und Alkohol leicht löslich. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Produkt mit unverändert rother Farbe, aus der alkoholischen Lösung etwas weisser, jedoch ist auf diese Art der rothe Farbstoff nicht vollständig oder doch nur durch häufiges Umkrystallisiren zu entfernen. Der Einwirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt wird die Farbe nach und nach dunkler.

Aus diesem Rohprodukte ist nach der von Dr. Muth vor einiger Zeit in meinem Laboratorium angegebenen einfachen Methode¹⁾ durch Sublimation chemisch reines Naphtalin in grossen wasserhellen Blättern dargestellt worden. Die wasserhellen glänzenden Blätter sind beinahe geruchlos, lösen sich in Schwefelsäure mit rother Farbe, später schwärzt sich die Masse, durch Zusatz von Wasser entsteht keine Fällung der Lösung. Längere Zeit dem Sonnen- oder auch nur dem Tageslichte ausgesetzt, färben sich die ursprünglich farblosen Blätter des sublimirten Naphtalin's rosenroth, eine Farbenveränderung, die auch beobachtet wird, wenn

1) Neues Repertorium der Pharmacie. B. 11 S. 356.

das Naphtalin in Glasflaschen sich aufbewahrt befindet an der dem Lichte zugewendeten Seite der Flasche.

Es ist bis jetzt schon eine grosse Anzahl von Derivaten des Naphtalin's bekannt. Durch Mittheilung der folgenden in meinem Laboratorium ausgeführten Versuche glaube ich einige andere Substitutionsprodukte des Naphtalin's, welche bis jetzt noch nicht dargestellt waren, den bisherigen anfügen zu können.

Erhitzt man Naphtalin mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, so entsteht alsbald eine heftige Reaction; nach dem Eintritt derselben wird die Schaale sogleich von der Flamme entfernt. Sobald die Reaction beendigt, verdünnt man mit Wasser, bringt das Gemisch zum Kochen und filtrirt. Hierauf wird, nachdem vollständiges Auswaschen der Schwefelsäure stattgefunden, der Rückstand des Filtrum's, welcher zum grossen Theil aus Manganhyperoxyd besteht, wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Man filtrirt noch warm und wäscht mehrmals mit heissem Alkohol nach. Das Filtrat besitzt eine dunkelrothgelbe Farbe und aus der concentrirten Lösung setzen sich zahlreiche gelbe, ins bräunlich neigende Krystallnadeln ab. Löst man die auf solche Weise erhaltenen Krystalle wiederholt in Alkohol und lässt die Auflösung allmählig abrauchen, so bemerkt man, dass sich am Boden der Schaale eine dunkelroth gefärbte, fettähnliche Masse absetzt, welche beim Erkalten der alkoholischen Flüssigkeit alsbald erstarrt, während sich aus dem Alkohol eine Menge hellergefärbter Krystalle abscheiden. Giesst man Wasser hinzu, so gewinnt das Ganze ein milchiges Ansehen von hellgelber Farbe. Der Geruch des so erhaltenen Körpers erinnert noch an Naphtalin, derselbe besitzt keinen charakteristischen Geschmack. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol löslich, leichter löslich in Aether.

Die Elementaranalyse in bekannter Weise mit Kupfer-

oxyd ausgeführt ergab folgende Resultate, 0,2 Grmm. der Substanz enthielt:

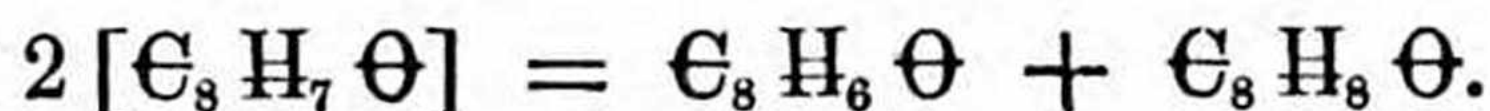
	Gefunden	Berechnet
C 0,1617	80,85	80,67
H 0,0117	5,85	5,88
Θ 0,0266	13,30	12,45

Die hieraus berechnete Formel würde sich in folgender Weise darstellen:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_8 & = & 96 \\ \text{H}_7 & = & 7 \\ \Theta & = & 16 \\ \hline & & 119 \end{array}$$

Vom Salicoyl unterscheidet sich dieser Körper der Zusammensetzung nach nur um 2 C. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz verkohlt. Sie schmilzt leicht, ohne sich zu verflüchtigen.

Beim Erhitzen mit kaustischem Ammoniak zerfallen die Krystalle in eine grüne harzartige und in eine bräunliche Substanz, wahrscheinlich nach dem Vorgange:



Denn 0,2308 Grmm. der grüngefärbten Substanz ergaben nach der damit ausgeführten Elementaranalyse:

	Gefunden	Berechnet
C 0,2304	80,84	81,36
H 0,0136	5,47	5,08
Θ 0,0390	13,69	13,56

Hieraus ergibt sich die Formel:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_8 & = & 96 \\ \text{H}_6 & = & 6 \\ \Theta & = & 16 \\ \hline & & 118 \end{array}$$

Lässt man diesen grünen Körper sich aus dem Ammoniak absetzen, so steht er dem äussern Ansehen nach dem Chromoxyde sehr nahe, so dass er, was die äussere Erscheinung betrifft, von demselben schwer zu unterscheiden sein dürfte. Er ist geruch- und geschmacklos, in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol kaum löslich. Von concentrirter deutscher Schwefelsäure wird er zerstört; er schmilzt leicht und ist dann grünlich braun, erstarrt jedoch beim Erkalten krystallinisch, wobei eine dunkelgrüne Färbung eintritt. In englischer Schwefelsäure löst er sich anfangs mit grüner Farbe, wird jedoch ebenfalls bald zerstört.

Erhitzt man Naphtalin mit Salpetersäure bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten und fügt dann Ammoniak im Ueberschusse hinzu, so setzt sich, nachdem man noch einige Zeit das Ganze erwärmt, beim Erkalten eine compacte, rothbraune Masse ab. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und die feste Masse mit gepulvertem Braunstein und Schwefelsäure unter Zusatz von Wasser noch einige Zeit erhitzt. Hierauf bringt man Alles auf das Filtrum und wäscht gut aus. Nach gelindem Trocknen des Filtrum's zieht man den Rückstand mit Aether aus, welcher die in solcher Weise gebildete Substanz leicht aufnimmt. Die Lösung von weinrother Farbe wird klar abgegossen. Nach dem Verdunsten des Aethers bedecken die Schaaale reichliche Krystallgruppen, welche zusammenhängen und von sammtartigem Aussehen sind. Ihre Farbe ist rothgelb, der Geruch eigenthümlich aromatisch und erinnert an Cumarin. Der Geschmack ist gleichfalls aromatisch, aber äusserst brennend. In Wasser ist der Körper unlöslich, in Aether und kochendem Weingeist aber leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird bei Zusatz von Wasser milchig. Die Substanz schmilzt leicht und sublimirt in gelblichen Nadeln von demselben Geruche und Geschmacke, wie solches bei den aus der Lösung erhaltenen Krystallen beobachtet worden ist.

Nach der vorgenommenen Elementaranalyse ergaben 0,25 Grmm.:

	Gefunden	Berechnet
C 0,1690	67,60	68,42
H 0,0556	22,24	21,05
N 0,0148	5,90	6,14
H 0,0106	4,14	4,39

Die Formel berechnet sich hieraus, wie folgt:

$$C_{13} H_{10} N O_3 = 372 + 10 + 14 + 48 = 434.$$

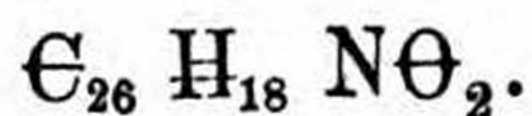
Sie ist isomer mit der Formel des Nitrophenylbenzamides.

Kaustische Alkalien und Ammoniak bringen in ihrer Einwirkung auf diesen Körper keine charakteristischen Veränderungen hervor. Die alkoholische Lösung ändert die gleichfalls alkoholischen Lösungen der Eisen-, Kupfer- und Platinsalze nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit sehr schöner rother Farbe; mit Chlorkalk wird dieselbe beim Eindampfen ganz schwach rosenroth gefärbt, Salzsäure und Salpetersäure ändern sie nicht.

Mit kaustischem Kali geschmolzen scheidet sich Kohle ab und es sublimirt in braunen Krystallen eine eigenthümlich riechende Substanz. 0,245 Grmm. derselben ergaben bei der Elementaranalyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C 0,2026	82,70	82,96
H 0,0221	9,02	8,51
H 0,0114	4,65	4,78
N 0,0089	3,63	3,75

Hieraus folgt die Formel:



Dieser Körper schmilzt leicht und ist in Wasser unlöslich. Alkalien verändern ihn anscheinend nicht, ebensowenig Chlorkalk. Von concentrirter Schwefelsäure wird er anfangs

mit blauer, dann mit blutrother Farbe gelöst, welche nach längerem Stehen in's Grünlichgelbe übergeht.

Erhitzt man den krystallisirten aromatischen Körper mit Salzsäure und metallischem Eisen auf ungefähr 210° C, so nimmt die Lösung auf hinreichenden Zusatz von Wasser eine rothe Färbung an. Mit kohlensaurem Natron fällt man das Eisenoxydul vollständig, zugleich schlägt sich auch der Farbstoff nieder. Das Filtrat ist jedoch bei aller Sorgfalt immer etwas gefärbt, wie auch das Waschwasser, woraus hervorgeht, dass der Farbstoff in diesem Zustande nicht ganz unlöslich in Wasser ist. Den gesammelten Niederschlag digerirt man nach dem Trocknen mit Alkohol, wodurch ein schmutzig violetter Farbstoff ausgezogen wird. Raucht man den Alkohol bei ganz gelinder Wärme bis zum Trocknen ab, so bleibt ein braun violetter in Alkohol leicht wieder löslicher Rückstand. Weder Alkalien, noch verdünnte Säuren bringen augenblicklich eine merkliche Aenderung in der Alkoholischen Lösung hervor. Auf Zusatz von etwas Eisenchlorid jedoch wird die Lösung alsbald dunkel gefärbt und setzt sich ein prachtvoll blauer Farbstoff ab, welcher auf dem Filtrum gesammelt, dem äusseren Ansehen nach dem Indigo ganz nahesteht. Da dieser Farbstoff in Wasser unlöslich ist, so kann er durch Wasser ausgewaschen und rein dargestellt werden. In Alkohol löst er sich mit dunkler Amethystfarbe; ein Tropfen Eisenchlorid bewirkt jedesmal in dieser Lösung eine sehr schöne blaue Färbung. Alkalien ändern den Farbstoff in roth, Säuren in veilchenblau um, aber zerstört wird er von keinem derselben, vielmehr kann er nach dem Zusatz von Alkalien durch Säuren und nach dem Zusatz von Säuren durch Alkalien wieder gewonnen werden. Concentrirte deutsche Schwefelsäure löst denselben augenblicklich mit schmutzig rother Farbe und die mit Wasser verdünnte Lösung wird durch Alkalien orangefarben gefällt. Englische Schwefelsäure löst den Farbstoff mit

meergrüner Farbe, ähnlich dem Farbenton des Indigo bei seiner anfänglichen Lösung in Schwefelsäure. Ich behalte mir vor, auf diesen Farbstoff in der Folge noch ausführlicher zurückzukommen.

Herr Voit theilt die Resultate einer von Herrn Dr. med. Franz Hofmann ausgeführten Untersuchung:

„Ueber das Verhalten der Cellulose in dem Darm der fleischfressenden Thiere und des Menschen“

mit.

In dem Darmkanale einiger Pflanzenfresser wird bekanntlich ein ansehnlicher Theil der Pflanzenfaser der Nahrung verdaut.

Es vermuthete Mulder, dass die Grasfresser von der Cellulose des Futters auflösen, da sich darin nur wenig andere Kohlehydrate vorfinden. Frerichs stellte zuerst Versuche über das Verhalten der Pflanzenfaser am Hunde an, wornach ältere Faser weder im Magen, noch im Darm dieses Thieres verändert wird; er liess reine Cellulose, aus Hollundermark bereitet, in einem Tüllbeutel 12—48 Stunden in dem Magen eines Hundes verweilen, oder er digerirte rohen Weisskohl, Gurken oder andere grüne Pflanzentheile mit Speichel, Magensaft oder Galle, ohne irgend eine Abnahme zu bemerken. Ganz andere Resultate ergaben aber die Pflanzenfresser. Nach Donders wird von den letzteren die Schichte der eiweissreichen, dickwandigen Zellen der Kleie völlig verdaut, bei dem Hunde geschieht dies nach ihm allerdings nicht und beim Menschen finden sich jene Zellen im Allge-