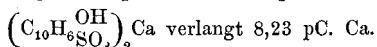
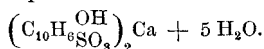


*β* Naphtolsulfosaures Calcium. Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde die freie Säure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren rein erhalten. Das auf diese Art dargestellte Calciumsalz bildet farblose, schön seideglänzende, sehr leichte Krystallblättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Bei 100° zersetzt es sich unter Bräunung. Der Krystallwassergehalt wurde deshalb durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure ermittelt.

Bei der Analyse des trockenen Salzes gaben 0,2554 Grm. 0,0709 SO<sub>4</sub>Ca, entsprechend 8,16 pC. Calcium; die Formel



Nach 32 stündigem Trocknen im Vacuum hatten 0,2982 Grm. 0,0455 H<sub>2</sub>O, entsprechend 15,26 pC. verloren. 5 Mol. Krystallwasser verlangen 15,62 pC., und ist demnach die Formel des krystallisirten *β* naphtolsulfosauren Calciums



Die Verschiedenheit der beiden Naphtole bleibt demnach in allen beschriebenen Derivaten erhalten, und tritt in den einen mehr, in den anderen weniger deutlich hervor. Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dafs hierdurch zwei parallel nebeneinander fortlaufende Reihen isomerer Abkömmlinge des Naphtalins begründet sind.

#### IV. Ueber Abkömmlinge des Naphtalins;

von *L. Darmstaedter* und *H. Wichelhaus*.

Die im Folgenden zu beschreibenden Abkömmlinge des Naphtalins sind theils directe Abkömmlinge des Naphtols und von dem letzteren ausgehend dargestellt; der gröfseren

Anzahl nach aber die Typen von Abkömmlingen des Naphthalins, die wir am Kürzesten unter dem Namen der *zweiwerthigen* zusammenfassen zu können glauben: solcher Abkömmlinge nämlich, die durch Veränderung zweier Wasserstoffatome im Naphthalin entstanden sind; so namentlich Bioxyl, Bicyanür und Bicarbonsäure. Zur Darstellung dieser letzteren haben wesentlich Monobromsulfosäuren des Naphthalins, nach verschiedenen Methoden dargestellt, sowie in einzelnen Fällen Bisulfosäure gedient.

*I. Binitronaphtol und Bichlornaphtochinon aus  $\alpha$  Naphtol.*

Die Versuche, Naphtol direct zu nitriren, die wir unter den mannigfachsten Bedingungen angestellt haben, sind resultatlos geblieben. Wenigstens sind die Resultate sehr unerfreulicher Natur, da bei Anwendung starker Salpetersäure stets harzartige Producte erhalten werden, aus denen man sich vergeblich bemüht, Nitroderivate des Naphtols zu isoliren. Dagegen verläuft der Nitrirungsproceß ausnehmend glatt und leicht unter Anwendung der von Schaeffer beschriebenen  $\alpha$  Naphtolsulfosäure.

Wenn eine Lösung dieser Säure in Salpetersäure eingetragen wird, tritt bereits in der Kälte nach kurzer Zeit Rothfärbung der Flüssigkeit und in deren Folge Ausscheidung eines gelben krystallinischen Körpers ein; durch gelindes Erwärmen kann man den Proceß zweckmäÙig beschleunigen und das Product compacter erhalten.

Der durch Filtration getrennte Körper stellt nach dem Umkrystallisiren schwefelgelbe Krystalle dar, die namentlich bei Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel wohl ausgebildet und glänzend erhalten werden.

Die Substanz schmilzt bei  $138^{\circ}$  und hat die Zusammen-

setzung des Binitronaphtols, welches schon früher von Martius \*) aus Naphtylamin erhalten wurde.

Eine besondere Vergleichung hat gezeigt, daß ein in allen Eigenschaften identischer Körper vorliegt.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung, die der Formel  $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$  entspricht :

0,3160 Grm. gaben 0,6001 Kohlensäure und 0,0780 Wasser.

|   | berechnet | gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 51,28     | 51,74    |
| H | 2,56      | 2,75.    |

Die Analyse des Calciumsalzes bestätigte die von Martius gegebene Formel  $(C_{10}H_5(NO_2)_2O)_2Ca + 6H_2O$  :

0,2931 Grm. verloren bei  $120^\circ$  0,0523 Wasser.

|        | berechnet | gefunden |
|--------|-----------|----------|
| $H_2O$ | 17,6      | 17,8.    |

0,2338 bei  $120^\circ$  getrocknete Substanz gaben 0,0614 schwefelsaures Calcium.

|    | berechnet | gefunden |
|----|-----------|----------|
| Ca | 7,90      | 7,53.    |

Es dürfte schwer sein, für diese Reaction eine genau zutreffende Gleichung zu geben; offenbar wird der Schwefelsäurerest der Naphtolsulfosäure durch eine Nitrogruppe verdrängt und tritt außerdem noch eine Substitution von Wasserstoff durch eine Nitrogruppe ein. Immerhin scheint es bemerkenswerth, daß das Naphtol auch bei diesem Processe nur zwei Nitrogruppen eintreten läßt, während das Phenol bei derselben Reaction nur Pikrinsäure liefert. Beim Naphtol scheint die Darstellung anderer nitrirter Abkömmlinge ganz besondere Schwierigkeiten zu bieten.

Bei dem  $\beta$  Naphtol führt das analoge Verfahren auch nicht einmal zu einem nitrirten Producte. Zwar deutet die charakteristische Rothfärbung, welche  $\beta$  Naphtolsulfosäure

---

\*) Zeitschrift für Chemie, N. F., IV, 80.

auf Zusatz von Salpetersäure erleidet, das Vorgehen einer Veränderung an; doch gelingt es nicht, ein bestimmtes Product zu erhalten.

Diese Unfähigkeit des  $\beta$  Naphtols, die für die Phenole charakteristischen Umwandlungen einzugehen, zeigt sich auch bei Behandlung desselben mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure. Aus  $\alpha$  Naphtol erhält man bei dieser Behandlung unter ziemlich stürmischer Reaction gelbe Krystalle, die nach zweckmäßiger Reinigung bald als der von Laurent und nach ihm von Graebe \*) beschriebene Körper erkannt wurden, welcher dem Chloranil entspricht und von letzterem Chemiker den Namen Bichlornaphtochinon erhalten hat.

Wir fanden den Schmelzpunkt bei  $190^{\circ}$  (corr.), während Graebe  $189^{\circ}$  angiebt. Die übrigen Eigenschaften entsprechen vollkommen den genauen Angaben dieses Chemikers.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dafs die Darstellung aus Naphtol die rationellste und ergiebigste ist.

Die öligen Beimengungen, die bei dem Processe stets entstehen, werden am besten durch Kochen mit Thierkohle beseitigt.

## II. *Dinitronaphtalin*.

Bei der Darstellung des Dinitronaphtalins nach der Troost'schen Methode \*\*) entstehen, wie diefs nicht verwundern kann, stets isomere Producte, von denen ein bisher unbekanntes unsere Aufmerksamkeit durch seine Schönheit auf sich gezogen hat. Wenn man das Rohproduct der Einwirkung von Salpetersäure auf Nitronaphtalin mit heifsem Alkohol auszieht, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der unter dem Mikroskop deutlich ver-

---

\*) Diese Annalen CXLIX, 1.

\*\*) Bull. soc. chim. 1861, S. 74.

schiedene Formen erkennen läßt. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform isolirt man daraus die erwähnte neue Modification des Dinitronaphtalins und erhält grofse rhombische Tafeln von glänzend gelber Farbe, die eine eigenthümliche Streifung, den Prismenflächen parallel gehend, zeigen. Man sieht diese Krystalle bei allmählichem Erkalten der Lösung deutlich wachsen, indem sich Schichte an Schichte lagert.

Die Krystalle zeigen die Form  $\infty P \cdot \infty \check{P} \cdot \infty OP$  mit den Prismenwinkeln  $137^\circ$  und  $43^\circ$ . Der Körper ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, Benzol, sehr wenig löslich in heifsem Aether und Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in heifsem Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $170^\circ$ , sein Erstarrungspunkt bei  $157$  bis  $156^\circ$ . Die Analyse bestätigte die Formel  $C_{10}H_6(NO_2)_2$ .

0,3795 Grm. gaben 0,7666 Kohlensäure und 0,1039 Wasser.

|   | berechnet | gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 55,04     | 55,09    |
| H | 2,75      | 3,03.    |

Dieses isomere Dinitronaphtalin hat ähnliche Eigenschaften, wie die bereits bekannte Modification; es verpufft beim Erhitzen unter Verkohlung der ganzen Masse und löst sich in alkoholischem Kali mit rother Farbe. Dieses Resultat ist nach dem Erscheinen einer vorläufigen Notiz von unserer Seite von d' Aguiar, der früher mit Lautemann die Umwandlung des Naphtalins in Dinitronaphtalin beschrieben hatte, bestätigt worden \*).

### III. Bromsulfosäuren des Naphtalins.

Die Darstellung der Bromsulfosäuren des Naphtalins hatte wesentlich den Zweck, uns reicheres Material zur Darstellung der Eingangs erwähnten zweiwerthigen Abkömmlinge des Naphtalins an die Hand zu geben. Da sich gezeigt hat, dafs

---

\*) Berichte d. d. chem. Ges. II, 220.

die aus  $\alpha$  und  $\beta$  Naphtalinsulfosäure durch Bromirung erhaltenen Producte sowohl unter sich, als von der aus Monobromnaphtalin durch Einwirkung von Schwefelsäure zu erhaltenden Säure verschieden sind, so erscheint es zweckmäßig, hier zunächst eine Beschreibung der drei Monobromsulfosäuren, soweit dieselbe zu deren Characterisirung nothwendig ist, folgen zu lassen.

1) *Monobromnaphtalinsulfosäure*. — Durch Behandlung des Monobromnaphtalins mit 2 Gewichtstheilen rauchender Schwefelsäure erhält man, namentlich wenn gelinde erwärmt wird, binnen wenigen Minuten eine klare Lösung, welche wesentlich aus der von Laurent \*), nachher von Otto und Möries \*\*) beschriebeneu Bromnaphtalinsulfosäure besteht. Zur Reinigung derselben wendet man am Besten nach Laurent kohlensaures Kalium an, da das von den letztgenannten Chemikern empfohlene Bleisalz sehr schwer löslich ist und die Ausbeute sehr beeinträchtigt.

Die freie Säure krystallisirt in breiten glatten Nadeln, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether sich lösen. Sie schmilzt bei 138 bis 139°.

2) *gebromte  $\alpha$  Naphtalinsulfosäure*. — Eine Lösung von  $\alpha$  Naphtalinsulfosäure erwärmt sich bei Zusatz von Brom und scheidet ein Oel ab, das allmähig zu einem Krystallkuchen erstarrt. Dieser besteht zum größten Theil aus Bibromnaphtalin in zwei isomeren Modificationen, welches der Einwirkung der bei der Reaction entstehenden Bromwasserstoffsäure auf die zuerst gebildete Bromsulfosäure seine Entstehung verdankt. Die letztere bleibt in Lösung und wird durch Filtration von den Bibromiden befreit. Vermittelst des Kaliumsalzes gereinigt stellt dieselbe einen stets dunkel gefärbten

---

\*) Compt. rend. 1849, S. 390.

\*\*) Diese Annalen CXLVII, 184.

Syrup dar, der nur sehr allmählig unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunkt  $104^{\circ}$  zeigt. Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether.

Als Beleg für ihre Zusammensetzung mögen die folgenden Analysen des Kaliumsalzes dienen :

1) 0,3207 Grm. gaben 0,0838  $K_2SO_4$ .

2) 0,3356 Grm. gaben 0,0872  $K_2SO_4$ .

|   | berechnet | gefunden |        |
|---|-----------|----------|--------|
|   |           | I        | II     |
| K | 12,02     | 11,72    | 11,65. |

Dieses Salz ist in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet schwach gelb gefärbte, sternförmig gruppirte Spiefse, bläht sich beim Erhitzen stark auf und enthält, wie das monobromnaphtalinsulfosaure Kalium, kein Krystallwasser.

Das Blei- und Baryumsalz sind schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Niederschläge.

Die wie oben erwähnt bei der Reaction entstehenden Bibromide des Naphtalins sind mit den von Glaser beschriebenen nicht identisch. Man erhält zunächst in nur geringen Mengen, aber in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol sich bald ausscheidend ein in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Product, dessen Schmelzpunkt bei  $126$  bis  $127^{\circ}$  liegt. Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,1622 Grm. gaben 0,2492 Kohlensäure und 0,0353  $H_2O$ .

|   | berechnet für $C_{10}H_6Br_2$ | gefunden |
|---|-------------------------------|----------|
| C | 41,95                         | 41,89    |
| H | 2,10                          | 2,40.    |

Aus der Mutterlauge erhält man, ebenfalls sehr bald sich ausscheidend, eine Krystallisation von schönen, glänzenden, farblosen Nadeln, die einen constanten Schmelzpunkt von  $76$  bis  $77^{\circ}$  zeigen und unzersetzt destillirbar sind.

Die Siedetemperatur ist sehr hoch, vermittelt des Quecksilberthermometers nicht mehr meßbar. Dieses Bibrom-

naphtalin ist nur in heissem Alkohol löslich, daher nicht für identisch anzusehen mit dem von Glaser \*) beschriebenen, welches ausserdem der Form nach ganz verschieden ist. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung :

0,2225 Grm. gaben 0,3393 Kohlensäure und 0,0456 Wasser.

|   | berechnet | gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 41,95     | 41,59    |
| H | 2,10      | 2,27.    |

3) gebromte  $\beta$  Naphthalinsulfosäure. —  $\beta$  Naphthalinsulfosäure zeigt bei der Bromirung eine gröfsere Beständigkeit ihres Moleculs, in so fern kein Bibromnaphtalin bei diesem Prozesse gebildet wird, die Sulfogruppe mithin der Einwirkung des Bromwasserstoffs widersteht.

Man erhält daher weit bessere Ausbeute an gebromter Säure, die wiederum mittelst des Kaliumsalzes gereinigt wurde.

Dieses Salz bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Täfelchen, deren Zusammensetzung durch die Formel  $C_{10}H_6BrSO_3K$  ausgedrückt wird, die also kein Krystallwasser enthalten.

0,3087 Grm. gaben 0,0830  $K_2SO_4$ .

|   | berechnet | gefunden |
|---|-----------|----------|
| K | 12,02     | 12,05.   |

Das Baryum-, Calcium- und Bleisalz sind schwer lösliche Niederschläge; die freie Säure ist eine mikroskopisch krystallinische Masse, die bei  $62^\circ$  schmilzt, von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen wird und sich namentlich durch ihre Löslichkeit in Aether, welche sogar zum Entziehen aus wässriger Lösung benutzt werden kann, von den beiden oben erwähnten Säuren unterscheidet.

---

\*) Diese Annalen CXXXV, 43.



*IV. Naphtobioxyl.*

Zur Darstellung von Naphtobioxylen durch Schmelzen mit Kali haben sich die gebromten Sulfosäuren als wenig günstiges Material erwiesen. Zwar haben unsere Versuche dargethan, daß diese Processe sich ausführen lassen; doch sind die Producte immer stark verunreinigt und ihrer Menge nach gering. Wir haben uns daher bald der Bisulfosäure zugewandt, welche günstigere Resultate liefert, und beschreiben zunächst das daraus erhaltene Naphtobioxyl.

Der Schmelzproceß verläuft mit dieser Säure sehr glatt, und man erhält durch Fälln der Kaliumverbindung mit Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, dem die Analyse die Formel  $C_{10}H_6(OH)_2$  zugewiesen hat.

0,2399 Grm. gaben 0,6607 Kohlensäure und 0,1091 Wasser.

|   | berechnet | gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 75,00     | 75,11    |
| H | 5,00      | 5,04.    |

Dieses Naphtobioxyl ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Die sich ausscheidenden Nadeln fallen beim Trocknen zu einem silberglänzenden Pulver zusammen, können aber durch Sublimation in consistenterer Form erhalten werden. Sie ertragen das Licht nicht ohne Veränderung, sondern färben sich bei einigem Stehen an den Conturen violett.

Wir wollen hier gleich einer Eigenthümlichkeit erwähnen, die bei all den weiter zu beschreibenden Producten wiederkehrt. Die Lösungen des Naphtobioxyls sowohl, wie des Bicyannaphtalins und der Bicarbonsäure, fluoresciren sämmtlich in auffallender Weise in Farben, die jedem der Producte eigenthümlich sind.

Merz hat diese Fluorescenz schon bei dem Cyannaphtalin\*)

\*) Zeitschrift für Chemie 1868, S. 35.

bemerkt, und sie ist vor Allem auffallend bei dem in neuerer Zeit im Handel vorkommenden rothen Farbstoff aus Naphtylamin, wie Hofmann \*) hervorgehoben hat.

Die Farben der Lösung des Naphtobioxyls sind Blaugrün zu Braun; sie verschwinden bei längerem Stehen.

Wir haben versucht, das Naphtobioxyl ebenso wie das Naphtol \*\*) durch Behandlung mit Natrium und Kohlensäure in eine Oxyssäure des Naphtalins überzuführen, und gleichzeitig einen analogen Versuch mit Pyrogallussäure angestellt.

Nach den rein negativen Resultaten dieser Versuche scheint jene interessante Reaction nur einer beschränkten Anwendung fähig zu sein.

Die Producte, welche durch Schmelzen der Bromsulfosäuren mit Kali erhalten werden, zeigen im Allgemeinen dieselben Charactere, namentlich auch die Fluorescenzerscheinungen, wurden aber bisher nicht in genügenden Mengen erhalten, um weiter untersucht zu werden. Das Verhalten der Bioxyle, die wir unter den Händen hatten, macht es nicht wahrscheinlich, daß durch einen dieser Processe das dem Hydrochinon entsprechende Derivat des Naphtalins erhalten wird.

#### V. *Bicyannaphtalin*.

Bicyannaphtalin kann in verschiedenen Modificationen durch Destillation der oben beschriebenen Bromsulfosäuren und der Bisulfosäure des Naphtalins mit Cyankalium erhalten werden; intermediäre Producte scheinen bei diesen Processen nicht zu entstehen, dagegen verkohlt viel Substanz, ein Uebelstand, der durch mannigfache Abänderung des Verfahrens bisher nicht vermieden werden konnte. Wir haben zwar

---

\*) Berichte d. d. chem. Ges. II, 376.

\*\*) Siehe Eller's vorhergehende Abhandlung.

die Ausbeute durch Zusatz von Sand oder Magneteisensand bei der Destillation etwas erhöht, aber durchaus nicht zu einer befriedigenden machen können.

Wir haben zunächst unser Augenmerk darauf gerichtet, die Identität oder Verschiedenheit der aus den vier erwähnten Säuren zu erhaltenden Cyanüre festzustellen, und dann vor der Hand nur eines der aus den Monobromsulfosäuren entstehenden Cyanüre näher untersucht, um so mehr, als sich Merz die Ueberführung der Bisulfosäure in die entsprechende Bicarbonsäure des Naphtalins vorbehalten hat.

Die Lösungen der Cyanüre zeigen sämmtlich gelbgrüne Fluorescenz; wir sind jedoch geneigt, diese Erscheinung auf eine anhaftende, ihrer Menge nach sehr geringe Verunreinigung zurückzuführen; wenigstens läßt sich diese Eigenschaft wesentlich verringern durch weiteres Umkrystallisiren und Reinigen, selbst wenn die Analyse bereits vollkommen befriedigende Resultate giebt. Die Reinigung geschieht zweckmäfsig durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Man erhält so aus den Anfangs etwas schmierig erscheinenden Destillationsproducten gelblich gefärbte Nadeln, und zwar unter Anwendung der vier Säuren vier verschiedene Bicyannaphtaline, deren Charactere sich kurz in Folgendem zusammenfassen lassen.

*Das Bicyannaphtalin* aus gebromter  $\alpha$  Naphtalinsulfosäure ist eine in kleinen gelblich gefärbten Nadeln krystallisirende Substanz, die leicht löslich ist in Alkohol und den Schmelzpunkt  $236^{\circ}$  hat, während das aus gebromter  $\beta$  Säure erhaltene Product schon bei  $170^{\circ}$  schmilzt, ebenfalls leicht löslich in Alkohol ist und kleine Nadeln bildet.

*Bicyannaphtalin* aus Bisulfosäure, das, wie erwähnt, nur zur Feststellung der Identität oder Verschiedenheit dargestellt wurde, unterscheidet sich wesentlich von den beiden obigen.

Die im äufsern Ansehen sehr ähnlichen gelben Nadeln schmelzen bei  $262^{\circ}$  und sind schwer löslich in Alkohol.

In etwas gröfserer Menge wurde nur das aus Monobromnaphthalinsulfosäure zu erhaltende Bicyannaphthalin gewonnen, weil diese Säure am Einfachsten darstellbar ist. Wir wollen nur erwähnen, dafs circa 2 Pfunde Kaliumsalz nothwendig gewesen sind, um etwa 3 Grm. reinen Bicyanürs zu erhalten. Dieser Körper tritt als viertes Isomeres den drei erwähnten an die Seite. Er bildet dünne, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, ist schwer löslich in Aether und Alkohol und zeigt den Schmelzpunkt  $204^{\circ}$ .

Die Analyse gab folgende Resultate, welche die Formel  $C_{10}H_6(CN)_2$  bestätigen.

0,2360 Grm. gaben 0,7022 Kohlensäure und 0,0742 Wasser.

|   | berechnet | gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 80,90     | 81,10    |
| H | 3,31      | 3,47.    |

#### VI. Bicarbonaphthalinsäure.

Bicyannaphthalin (das aus Monobromnaphthalinsulfosäure erhaltene wurde zu diesen Versuchen verwendet) löst sich bei gelindem Erwärmen in starker Kalilauge auf, und giebt wenn die Flüssigkeit ins Kochen gekommen ist, Ammoniak aus. Wenn diese Entwicklung beendet ist, fällt durch Zusatz von Salzsäure zn der verdünnten Lauge eine weifse, kaum krystallinische Masse, welche die gesuchte zweibasische Säure des Naphthalins darstellt. Dieselbe ist in Wasser, selbst in kochendem, so gut wie unlöslich, läfst sich aber unter Anwendung von Alkohol leicht reinigen. Hierbei beobachtet man wieder den bereits mehrfach erwähnten optischen Effect; namentlich, wenn die alkoholische Lösung in Wasser gegossen wird, zeigt sich eine sehr schöne blaue Fluorescenz, welche lebhaft an die der Chininlösungen erinnert. Hierbei scheidet

sich die Säure nicht wie man erwarten sollte aus, sondern bleibt auch noch in sehr dünnem Alkohol gelöst.

Die reine Substanz bildet kleine, nur unter dem Mikroskop erkennbare, kaum gefärbte Nadeln, und schmilzt nicht bei Temperaturen bis zu 240°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2649 Grm. gaben 0,6497 Kohlensäure und 0,0950 Wasser.

|   | Berechnet für $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} COOH \\ COOH \end{smallmatrix}$ | gefunden |
|---|---|----------|
| C | 66,66   | 66,88    |
| H | 3,70  | 3,98.    |

Hierzu fügen wir noch Analysen eines Baryumsalzes, aus welchen die erwartete Bibasicität der Säure erhellt.

1) 0,2250 Grm. gaben 0,1352 BaSO<sub>4</sub>.

2) 0,6090 Grm. gaben 0,3682 BaSO<sub>4</sub>.

|    | Berechnet für $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix}Ba + 2H_2O$ | gefunden |        |
|----|---|----------|--------|
|    |   | 1)       | 2)     |
| Ba | 35,40   | 35,33    | 35,54. |

Das Salz bildet kleine körnige Krystalle, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Der Krystallwassergehalt liefs sich nicht direct bestimmen, weil das Salz sich beim Erhitzen zersetzt; so erleidet auch die freie Säure beim Erhitzen eine Veränderung, man erhält geringe Mengen eines Sublimates, welches nicht in die ursprüngliche Substanz zurückzuverwandeln ist, also nicht als Anhydrid, wie wir Anfangs glaubten, aufgefaßt werden kann. Die Eigenschaften desselben sowie der Schmelzpunkt nähern sich auffallend denen der Menaphtoxylsäure, so dafs vielleicht nur eine Abspaltung von Kohlensäure vorliegt.

Als charakteristisch für die Bicarbonaphtalinsäure sind folgende Salzreactionen anzusehen. Beim Vermischen einer Lösung des Baryumsalzes mit Eisenchlorid scheidet sich ein hellgelbes, in heifsem Wasser kaum lösliches Eisensalz aus; das in gleicher Weise ausgeschiedene Kupfersalz besteht aus Aggregaten von grünen Nadeln; das Blei- und das Silbersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Indem wir diese Ergebnisse unserer Untersuchungen mittheilen, hoffen wir, dafs es gelingen wird, die Ausbeute bei der Destillation auf die eine oder andere Weise zu vermehren, damit dann auch die Darstellung des zweiwerthigen Alkohols  $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{smallmatrix}$  in Angriff genommen werden könnte. Mit Bezug darauf sei schliesslich noch bemerkt, dafs die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff keine Auflösung der Cyangruppen im Bicyannaphtalin zu bewirken scheint, dafs also der erste Schritt zur Erreichung des erwähnten Zieles wohl die Anwendung von Schwefelwasserstoff nach Hofmann's Angaben sein dürfte.

---

V. Zur Kenntniß der Constitution der Naptalin-  
derivate;  
von H. Wichelhaus.

Das in den vorhergehenden Abhandlungen gegebene experimentelle Material gestattet die Ableitung einiger allgemeinen Anhaltspunkte bezüglich der Constitution der Naphthalinderivate, von denen namentlich einer hervorgehoben zu werden verdient.

Ich gehe dabei von der Annahme aus, dafs das Naphtalin aus den Resten zweier Benzolmolecule bestehe, welche durch zwei Kohlenstoffatome verbunden sind. Graebe hat diese Auffassung durch seine wichtige Arbeit über Naphtalin\*) sehr wahrscheinlich gemacht, und Merz \*\*) erklärt daraus die Existenz der Isomerieen unter denjenigen Abkömmlingen

---

\*) Diese Annalen CXLIX, 1.

\*\*) Zeitschrift für Chemie, N. F. IV, 399.