

Nachschrift.

Während des Drucks des vorliegenden Artikels erhielt ich das dritte Heft des Archivs für Pharmacie, woraus ich ersehe, dass Gänge denselben Gegenstand bearbeitet hat. Gänge führt an, dass der beim Erkalten verschwindende Streif α (Curve 1) der Indigoflüssigkeit durch Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ wiederkehre. Solches ist richtig, falls man Indigkarmin nur kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt. Beim Kochen mit conc. Lauge tritt jedoch diese Reaction nicht ein, weil Purpurinschwefelsäure, wie auch Gänge angiebt, dann zerstört wird; Blut hält jedoch das Kochen mit Kalilauge aus, ohne Schaden für die charakteristische Spectralreaction (Curve 4). Da Gänge verschiedene von mir erwähnte Reactionen nicht bespricht, so glaube ich, diese kurze Arbeit nicht von der Veröffentlichung zurückhalten zu dürfen.

D. O.

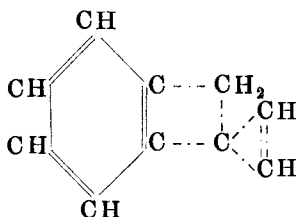
166. F. Wreden: Ueber die Constitution des Naphtalin.

(Eingegangen am 18. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Sitzung der Russischen Chem. Ges. vom 4./16. März 1876 wurde von mir eine Mittheilung verlesen, in welcher ich die gegenwärtig angenommene, symmetrische Structurformel des Naphtalin für unhaltbar erkläre¹⁾.

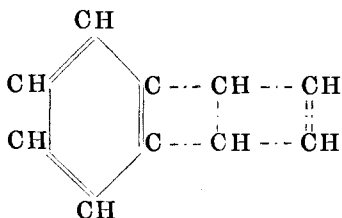
Ich schlage für das Naphtalin folgende Structurformel vor:

Formel I.



Dabei halte ich die Existenz eines isomeren Naphtalin für möglich, dessen Structur in folgender Formel einen Ausdruck finden dürfte:

Formel II.



¹⁾ Die ausführliche Abhandlung in russischer Sprache ist den 3./15. April 1876 an die Reaction des Jour. d. russ. Ch. Ges. abgesandt worden und wird ohne Aufenthalt in deutscher Sprache veröffentlicht werden.

Letztere Formel unterscheidet sich von der symmetrischen, wie leicht zu ersehen ist, nur in den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome.

Zu den angeführten Schlüssen halte ich mich durch folgende Facta berechtigt:

1. Die wichtigen von Berthelot (Jahresb. f. Ch. 1866, 516, 539) beobachteten Fälle von Pyrogenesis des Naphtalin, welche stets bei Gegenwart von Aethylen stattfindet, führen zu den unsymmetrischen Formeln I u. II. Die Bildung von Naphtalin aus Styrol und Aethylen muss analog der Bildung von Anthracen aus Styrol und Benzol verlaufen.

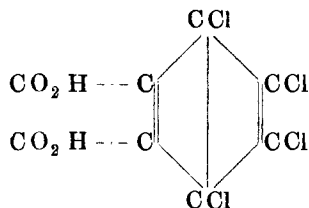
2. Der Zerfall des Naphtalinmoleküls bei der Oxydation und Reduction führt nach bekannten Analogien zu Formel I.

3. Die gleichzeitige Bildung von Decahydronaphtalin und Hexahydrocymol (Wreden und Znatowicz — diese Ber. IX, 278) bei der Reduction des Naphtalin führt desgleichen zu Formel I.

4. Nach Formel I und II sind vier Monosubstitutionsderivate des Naphtalin möglich, was in Einklang mit der Existenz dreier isomeren Monochlornaphtaline steht (Carius-Wurtz, Dictionnaire; Hausmann, diese Ber. VIII, 1505; Palm, Lagermark und Ramarenko, ibid. IX, 500; Atterberg, ibid. IX, 316).

5. Die Bildung von unsubstituierter Phtalsäure aus Dichlornaphtochinon (Graebe-Liebermann, Ann. 149, 1) und von Tetrachlorphtalsäure aus Pentachlornaphtalin ist in Anbetracht der exclusiven, nicht genügend untersuchten Reactionsbedingungen bei der Oxydation des Pentachlornaphtalin¹⁾ und der mangelhaften Kenntniss der Tetrachlorphtalsäure kein Beweis zu Gunsten der symmetrischen Formel.

Formel II führt zu einer Säure (nach Graebe),



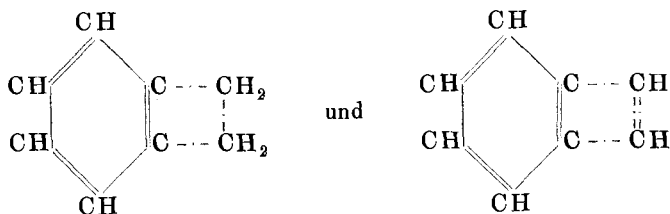
welche von der normalen Tetrachlorphtalsäure sich nur wenig unterscheiden dürfte.

Doch nehme ich an, im Sinne von Formel I, dass unter Druck sich die Gruppe C_4Cl_4 oxydirt und zugleich in der Gruppe $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}$ Substitution von Wasserstoff durch Chlor stattfindet.

¹⁾ Wie bekannt, liefert Hexachlornaphtalin Trichlorphtalsäure bei der Oxydation, statt Tetrachlorphtalsäure.

6. Die wahrscheinliche Existenz zweier Perchlornaphtaline findet in den Formeln I und II ihren Ausdruck. Der Körper von Laurent (Gerhardt-Traité, III, 445), welcher von Aetzkali nicht angegriffen wird, könnte nach Formel II constituirt sein, während dem gegen Aetzkali nicht beständigen Körper von Berthelot und Jungfleisch (Bull. de la Soc. ch. de Paris, 1868, IX, 446) die Formel I zukommen dürfte.

7. Es lässt sich die Existenz zweier mit Styrol und Acetylenbenzol isomeren Kohlenwasserstoffe voraussehen, welchen folgende Formeln zukommen werden:



Ersterer könnte Acebenzen, letztere Acebenzylen benannt werden. Pyrogenetisch werden dieselben aus Aethylbenzol, oder Benzol und Aethylen, oder Anthracen und Wasserstoff zu erhalten sein,

Warschau, 5./17. April 1876.

167. R. Ebert und V. Merz: Ueber zwei Disulfosäuren des Naphtalins und einige ihrer Derivate.

(Eingegangen am 22. April, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine Disulfosäure des Naphtalins ist zuerst von Berzelius¹⁾ untersucht worden. Er erhielt sie neben Naphtalinmonosulfosäure beim Erhitzen von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade. Um die beiden Säuren zu trennen, verfuhr Berzelius gewöhnlich so, dass er zur wässerigen Lösung ihrer Bariumsalze überschüssigen Weingeist setzte, dadurch wurde das meiste Bariumdisulfonaphtalat als Pulver abgeschieden, während das Monosulfonaphtalat gelöst blieb und später nach genügender Concentration der Lösung auskrystallisirte. Durch Vermischen der Mutterlauge von diesen Krystallen mit Weingeist erhielt Berzelius eine weitere Menge des schwer löslichen Disulfonaphtalats.

Auch Dusart²⁾ hat eine Naphtalindisulfosäure dargestellt. Er erhitzte Naphtalin mit so vieler concentrirter Schwefelsäure, dass schliesslich nur noch Disulfosäure vorlag; die in Wasser aufge-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. 28, 9.

²⁾ Compt. rend. 64, 859. Zeitschr. f. Chem. 1867, 301.