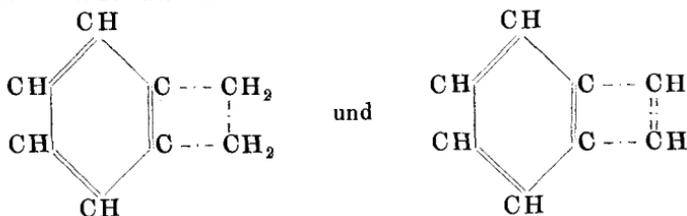


6. Die wahrscheinliche Existenz zweier Perchlornaphtaline findet in den Formeln I und II ihren Ausdruck. Der Körper von Laurent (Gerhardt-Traité, III, 445), welcher von Aetzkali nicht angegriffen wird, könnte nach Formel II constituirt sein, während dem gegen Aetzkali nicht beständigen Körper von Berthelot 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 Berzelius<sup>1)</sup> 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 Dusart<sup>2)</sup> hat eine Naphtalindisulfosäure dargestellt. Er erhitzte Naphtalin mit so vieler concentrirter Schwefelsäure, dass schliesslich nur noch Disulfosäure vorlag; die in Wasser aufge-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 28, 9.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 64, 859. Zeitschr. f. Chem. 1867, 301.

nommene Reactionsmasse wurde mit Alkalimetallcarbonat abgestumpft, worauf Dusart die Lösung, um das entstandene Metallsulfat (von der unveränderten Schwefelsäure her) zu beseitigen, eindampfte, auskrystallisiren liess und schliesslich mit Weingeist fällte; aus der weingeistigen Mutterlauge krystallisirte das von ihm benutzte Disulfonaphtalat.

Berücksichtigt man, dass beim Berzelius'schen Verfahren gerade solche Lösungsfraktionen wegfallen, welche Dusart benutzt und umgekehrt, so ist ersichtlich, dass die beiden Forscher recht wohl isomere Disulfonaphtalate in den Händen haben konnten. Dies war nun, wie unsere Versuche zeigen, in der That der Fall.

Eine Disulfosäure des Naphtalins ist ferner von Armstrong<sup>1)</sup> durch die Einwirkung des Sulfurylhydratchlorürs auf den obigen Kohlenwasserstoff erhalten, indessen nicht weiter beschrieben worden.

Dass die Wechselwirkung von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Disulfosäuren mit sich bringt, ist zuerst durch eine Beobachtung von Baltzer und Merz<sup>2)</sup> in hohem Grade wahrscheinlich geworden; sie erhielten nämlich durch Destillation von rohem Dikaliumdisulfonaphtalat mit Cyankalium statt des erwarteten einen, zwei isomere Dicyanüre.

Wir haben die Arbeit von Baltzer und Merz wieder aufgenommen. Zunächst handelte es sich um ein passendes Verfahren der Darstellung, dann insbesondere der Scheidung der vermutheten zwei Disulfosäuren.

Wiederholte Versuche zeigten, dass man zur vollständigen Ueberführung des Naphtalins in Disulfosäure sein mehrfaches Gewicht an concentrirter Schwefelsäure anwenden und zudem stark erhitzen muss, dass ferner wirklich isomere Disulfosäuren entstehen und unter Anderem in Form ihrer Sulfochloride getrennt werden können.

Erhitzt man Naphtalin und concentrirte Schwefelsäure im Verhältniss wie 1 : 5 auf 160—180°, so löst sich das Naphtalin, zumal beim Umschwenken, leicht und vollständig auf, die Flüssigkeit wird immer dunkler und schliesslich ganz schwarz, zugleich entweicht sehr merklich Schwefeldioxyd. Vermischt man die erkaltete Reactionsmasse mit Wasser, so löst sie sich so zu sagen ohne irgend welchen Rückstand auf.

Wir hofften die isomeren Disulfosäuren in Form eines Metallsalzes, etwa der Calciumverbindungen, auseinander bringen zu können. Dem bezüglich wurde die heisse wässrige Lösung einer Reactionsmasse, welche 14 Stunden lang bei 170° gestanden war, mit Kalkmilch und zuletzt mit Kreide abgesättigt, worauf man vom gebildeten

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, 321.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1869, 614.

Gyps (von der überschüssigen Schwefelsäure her) abfiltrirte, diesen auswusch und abpresste und dann die vereinigten Lösungen fractionirt krystallisiren liess. Obschon die isomeren Calciumdisulfonaphtalate, wie sich später ergeben wird, leicht zu trennen sind, so zeigen sie doch namentlich im nicht ganz reinen Zustande ein sehr ähnliches Verhalten und krystallisiren beide in körnigen bis warzigen Bildungen. Gleich wenig schienen auch andere Metallsalze, welche aus den Calciumverbindungen erhalten worden waren, zur Trennung der isomeren Säuren geeignet zu sein.

Wir versuchten nunmehr die Trennung der Disulfosäuren in Form ihrer Chloride. Zu diesem Behufe wurde zuerst aus rohem, d. i. nicht fractionirt krystallisirtem Calciumdisulfonaphtalat durch Pottaschelösung das Kaliumsalz erzeugt, welches man, um eventuell eine vorläufige Trennung erzielt zu haben, in vier Portionen anschliessen liess. Die einzelnen Portionen wurden scharf getrocknet, hierauf mit der theoretischen Menge von Phosphorpentachlorid zerrieben und dann, da keine Reaction eintrat, im Oelbad erhitzt, bis auf circa 140° (Oelbadtemperatur). Bei dieser Temperatur entstehen die gewünschten Chloride sehr leicht neben Phosphoroxychlorid und Chlorkalium. (Reaktionsgleichung siehe später.) Sie wurden vom grössten Theil des erstern durch Abdestilliren, vom letztern durch Eintragen in Wasser und gutes Auswaschen befreit.

Die Sulfochloride aus den verschiedenen Fractionen des Kaliumsalzes zeigten eine verschiedene Löslichkeit; sie krystallisirten insgesammt leicht aus siedendem Benzol und wurden durch Umkrystallisiren, am besten mit Thierkohle, ganz farblos erhalten. Es waren übrigens nur zwei Arten von Krystallen zu erkennen. Die erste Fraction gab ausschliesslich schwer lösliche, zu Büscheln gestellte und mitunter verbreiterte, jedoch stets kleine Nadeln; aus den mittlern und namentlich aus der letzten Fraction wurden durchsichtige, farblose und um vieles leichter lösliche Platten erhalten. Beide Krystallarten hatten die Zusammensetzung des Chlorids einer Disulfosäure:  $C_{10}H_6(SO_2ClC_2)_2$ , doch soll dessen wie ihrer Eigenschaften a. a. O. mehr gedacht werden.

Wir werden übrigens künftighin, um der Kürze willen, die leichter lösliche von den zwei isomeren Chlorverbindungen  $\alpha$ -, die andere  $\beta$ -Naphthalindisulfochlorid heissen; dieselbe Unterscheidungsweise ist selbstverständlich auch für alle strukturanalogen Naphthalinbiderivate festzuhalten. Die Epitheta  $\alpha$  und  $\beta$  besagen allerdings nichts von der Constitution, involviren jedoch eine gewisse Beziehung zu den gleichnamigen zwei Reihen der monosubstituirten Naphthalinderivate, indem die  $\alpha$ -Verbindungen für gewöhnlich beiderorts leichter, die  $\beta$ -Verbindungen schwerer wie schmelzen so auch sich lösen.

Wir haben nun untersucht, ob nicht Bedingungen zu treffen sind,

wo nur eine einzige Disulfosäure entsteht. Dem ist wenigstens für die  $\beta$ -Säure so. Wird die bekannte Mischung von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure (1 : 5) sehr lange und hoch erhitzt, etwa während 24 Stunden auf  $180^{\circ}$ , so verschwindet fast alle  $\alpha$ -Disulfosäure und war auf sehr viel  $\beta$ -Sulfochlorid kaum noch eine Spur der  $\alpha$ -Verbindung zu erhalten. Der Uebergang der  $\alpha$ -Säure in  $\beta$ -Säure ist zudem an reinem Barium- $\alpha$ -Disulfonaphtalat dargethan worden. Dieses lieferte, beim anhaltenden Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf  $180^{\circ}$  und der weitem üblichen Verarbeitung, massenhaft  $\beta$ -Sulfochlorid;  $\alpha$ -Chlorid konnte nur aus den letzten Mutterlaugen und in ganz wenigen Krystallen erhalten werden. Die  $\alpha$ -Disulfosäure des Naphtalins geht ganz nach Art der  $\alpha$ -Monosulfosäure in  $\beta$ -Säure über.

Es war nunmehr ersichtlich, dass die  $\alpha$ -Disulfosäure am reichlichsten entstehen dürfte, wenn die Mischung von Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure möglichst kurze Zeit und nicht zu hoch erhitzt würde. Dabei kam zunächst in Betracht, unter welchen Umständen alles Naphtalin gerade in Disulfosäure übergegangen ist. So war natürlich am meisten  $\alpha$ -Disulfosäure zu erwarten, ohne dass ihre Isolirung schwieriger wurde.

Versuche mit der Naphtalin-Schwefelsäuremischung 1 : 5 bei  $100^{\circ}$  ergaben, dass auch bei sehr langem Erhitzen nur Mischungen der isomeren Monosulfosäuren mit den beiden Disulfosäuren entstehen. Ueberhaupt scheint sich die  $\alpha$ -Disulfosäure (wie wahrscheinlich auch die  $\alpha$ -Monosulfosäure) nicht ohne die isomere  $\beta$ -Säure bilden zu können. Erhitzt man eine Mischung, welche dreimal soviel Schwefelsäure wie Naphtalin enthält, circa achtstündig auf  $140$ — $160^{\circ}$ , so ist noch ziemlich viel  $\beta$ -Monosulfosäure vorhanden, nicht aber nach 14 Stunden, dagegen war jetzt sehr viele  $\beta$ -Disulfosäure entstanden. (Die  $\beta$ -Monosulfosäure wurde als Calciumsalz isolirt und zunächst in harten Körnern, durch Umkrystallisiren in den charakteristischen, blendend weissen Blättern erhalten. (Gef. 8.70 pCt. Calcium, ber. 8.81 pCt.) Weitere Versuche zeigten, dass ein Ueberschuss an concentrirter Schwefelsäure vortheilhaft ist; so geht die Umwandlung des Naphtalins in Disulfosäure rascher vor sich und ist die Ausbeute an der gewünschten  $\alpha$ -Disulfosäure eine relativ gute. Wir empfehlen als beste Vorschrift: 1 Theil Naphtalin und 5 Theile concentrirte Schwefelsäure vier Stunden lang auf  $160^{\circ}$  zu erhitzen. Man erhält hierbei ungefähr gleiche Mengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Disulfosäure; Monosulfosäure war nicht zu entdecken.

Um die unter zuvoriger Darstellung der Disulfochloride getrennten Säuren directer trennen zu können, haben wir ihre Salze näher untersucht und die gewünschte Methode ohne Mühe gefunden.

Das  $\beta$ -Calciumsalz ist nämlich schon an und für sich weniger

löslich wie die  $\alpha$ -Verbindung, zudem wird es von siedendem Wasser nicht mehr gelöst wie von kaltem, und ferner ist es abweichend von  $\alpha$ -Salz sehr zähe, d. h. sehr langsam löslich.

Unter solchen Umständen kann die Trennung keine Schwierigkeiten machen.

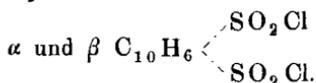
Man bereitet, wie vordem beschrieben wurde, die Disulfosäuren und daraus die rohen Calciumsalze. Ein Theil des  $\beta$ -Calciumsalzes bleibt, wenn nicht sehr viel Wasser gewonnen wurde, beim Gyps zurück; der heisse wässerige Auszug wird eingedampft, hierbei entstehen aufschwimmende Krusten der  $\beta$ -Verbindung, welche das Verdampfen hindern und zeitweise abgekrückt werden; zuletzt filtrirt oder colirt man die concentrirte Lösung siedend heiss ab und verdampft zur völligen Trockne. Wird der so erhaltene Rückstand in siedendes Wasser eingetragen, so löst sich das gesammte  $\alpha$ -Calciumsalz sofort auf, vom zählösllichen  $\beta$ -Salz ein nur sehr kleiner Theil, die Hauptmenge hinterbleibt als ein weisses Pulver; man filtrirt rasch davon ab und lässt das Filtrat im bedeckten Gefässe erkalten, um nämlich das Verdampfen von Wasser, bez. eine mögliche Abscheidung von Krusten der  $\beta$ -Verbindung zu verhindern. Das Filtrat secernirt beim Erkalten reichliche Mengen von nahezu reinem  $\alpha$ -Salz, welches durch Absaugen, scharfes Abpressen der Mutterlauge und Umkrystallisiren ohne Mühe ganz rein und schneeweiss erhalten wird. Aus der Mutterlauge erhält man neue Mengen von gewöhnlich etwas gefärbtem  $\alpha$ -Salz, dessen weitere völlige Reinigung sich nach dem vorhin Gesagten von selbst versteht.

Um das  $\beta$ -Calciumsalz rein zu erhalten, wird zunächst der daran noch reiche Gypsbrei mit vielem Wasser und sehr anhaltend ausgekocht, worauf man die Lösung zur Trockne verdampft und das rückständige  $\beta$ -Salz mit den anderweitigen Rückständen mit dieser Verbindung vereinigt. Das Ganze wird nun mit Wasser zerrieben, dann sorgfältig abgewaschen, wobei alles noch anhängende  $\alpha$ -Salz weggeht und bis auf etwas Gyps ganz reine  $\beta$ -Verbindung zurückbleibt. Der Gyps ist für die meisten Verwendungen ohne Belang. Durch Pottasche- oder Sodalösung gehen die Calciumsalze in die Alkalimetallverbindungen über<sup>1)</sup>, welche zur Darstellung der meisten Derivate, z. B. der Disulfochloride, Dicyanüre u. s. w. am besten geeignet sind.

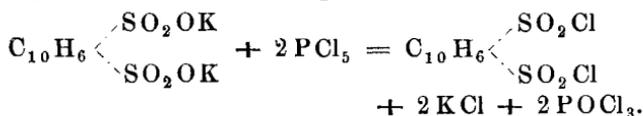
Wurde mit einiger Sorgfalt gearbeitet, so sind die Alkalimetallsalze so rein, dass die daraus gewonnenen Sulfochloride bis zum letzten Tropfen der Mutterlaugen nur einheitliche Substanzen liefern.

<sup>1)</sup> Die Umsetzung ist bemerkenswerther Weise auch in der Hitze nicht vollständig, denn wird das klare Filtrat vom Calciumcarbonat eingedampft, so scheidet sich wiederum Calciumcarbonat aus und zwar in nicht gerade unbedeutender Menge.

## Naphthalindisulfochloride:



Wie schon erwähnt wurde, entstehen diese Chloride, wenn man die Calciumsalze der Naphthalindisulfosäuren mit fünffachem Chlorphosphor vermischt und im Oelbad bis auf 140° (Oelbadtemperatur) erhitzt. Am besten werden schon nahezu reine und scharf getrocknete Kaliumsalze genommen; die Reaction verläuft in diesem Falle fast theoretisch genau nach der Gleichung:



Destillirt man das entstandene Phosphoroxychlorid ab und erschöpft den Rückstand mit Wasser, so hinterbleibt das  $\alpha$ - resp. das  $\beta$ -Chlorid als eine feste, krümlige und schön weisse Masse. Man erhält daraus durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren am besten aus siedendem Benzol die farblosen und ganz reinen Chloride.

Die Analyse a) des  $\alpha$ -, b) des  $\beta$ -Chlorids ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
	a.	b.	
Chlor	21.76	21.87	21.85
Schwefel	19.36	19.84	19.84

Die  $\alpha$ -Verbindung krystallisirt aus heissem Benzol in prachtvollen, durchsichtigen, farblosen, vier- oder sechsseitigen Platten, welche durch langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels sehr anwachsen können und dann an Krystalle des Epidots erinnern. Aus Aether erhält man nicht selten scharfe Nadeln oder auch linealartige Blättchen; die Krystallisationen aus Eisessig sind in der Regel nur wenig deutlich ausgebildet.

Die aus Aether oder Eisessig erhaltenen Krystalle bleiben an der Luft vollkommen farblos und hell, wogegen die Krystalle aus Benzollösungen sich trüben, undurchsichtig und porzellanartig werden. Die Trübung tritt gewöhnlich sofort, mitunter erst nach längerer Zeit ein, in zwei oder drei Fällen blieb sie ganz aus, erschien aber an den umkrystallisirten Krystallen. Sie ist keine Verwitterungserscheinung und also nicht auf den Verlust von allfälligem Krystallisationsbenzol zurückzuführen, da zunächst blanke, dann trüb gewordene und schliesslich noch erhitzte Krystalle so zu sagen unverändert dasselbe Gewicht hatten. Möglicher Weise ist Dimorphismus in Spiel.

Das Chlorid der  $\beta$ -Disulfosäure krystallisirt aus den heiss gesättigten Lösungen in kleinen, höchstens 3—5<sup>mm</sup> langen Büscheln bis strauhelförmig gruppirten, weissen Nadeln. Aus langsam abdunsten-

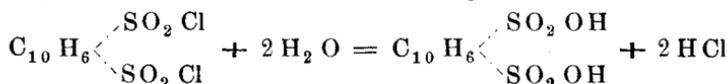
dem Toluol hinterbleibt das Chlorid gewöhnlich in grossen aber ganz dünnen Platten von oft grotesker, z. B. fischschwanzartiger Umrandung. Die Krystalle bleiben an der Luft blank und glänzend.

Mit Bezug auf den Grad der Löslichkeit stehen die isomeren Chloride weit auseinander. Das  $\alpha$ -Chlorid löst sich bei  $14^\circ$  in 7.5, das  $\beta$ -Chlorid dagegen in 220.7 Thln. Benzol; ersteres wird von Eisessig sehr leicht, von Aether mässig leicht gelöst, während das letztere in diesen Flüssigkeiten nur wenig resp. fast gar nicht löslich ist. Noch am meisten löst sich das  $\beta$ -Chlorid in siedendem Eisessig.

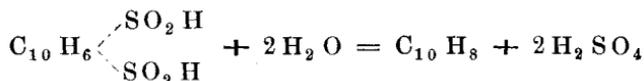
Vergleicht man die so ganz verschiedene Löslichkeit der isomeren Chloride zumal in Benzol, so sollte man meinen, eine Mischung wäre mit leichter Mühe fast quantitativ zu trennen, dies ist indessen keineswegs der Fall und daher muss das  $\beta$ -Chlorid, was auch der Augenschein lehrt, in einer benzolischen Lösung von  $\alpha$ -Chlorid weit löslicher sein, wie in reinem Benzol.

Das  $\alpha$ -Chlorid schmilzt bei  $157-158^\circ$ , das  $\beta$ -Chlorid um circa  $60^\circ$  höher, nämlich bei  $226^\circ$ . Erhitzt man die Chloride, so verkohlen beide und entwickeln Ströme von Schwefeldioxyd.

Gegen Wasser sind das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid sehr beständig. Auch kochendes Wasser wirkt nur sehr langsam zersetzend ein, rascher Wasser von  $150^\circ$  (im zugeschmolzenen Glasrohr), wobei ungemein glatt Salzsäure und die jeweilige Disulfosäure entsteht. Die Umsetzung war nach 3—4 Stunden vollständig.

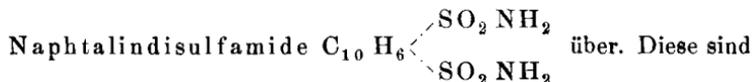


Wird die Temperatur auf  $200^\circ$  erhöht, so zerfallen die isomeren Disulfosäuren glatt auf in Schwefelsäure und Naphtalin.



Das Naphtalin wurde in beiden Fällen mit Wasserdämpfen überdestillirt, und konnte an den charakteristischen Eigenschaften, Schmelzpunkt  $79^\circ$ , leicht als solches erkannt werden. — Naphtalinmonosulfosäuren als intermediäre Zersetzungsprodukte waren nicht zu constataren, was übrigens nicht auffallen kann, da die  $\alpha$ -Monosulfosäure relativ wenig beständig ist und die Zersetzungstemperatur auch der isomeren  $\beta$ -Säure zu nahe an derjenigen der Disulfosäuren liegt.

Werden die Sulfochloride mit Ammoniumcarbonat zerrieben und schliesslich oder auch von vorneherein mit concentrirtem Salmiakgeist erwärmt, so gehen sie vollständig in die entsprechenden:



fast ohne weiteres rein; auch kann das  $\alpha$ -Amid leicht umkrystallisirt werden.

Die Analyse: a) das  $\alpha$ -, b) das  $\beta$ -Disulfamid ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
	a.	b.	
Schwefel	22.50	22.03	22.38
Stickstoff	9.79	9.62	9.79

Das  $\alpha$ -Amid löst sich ziemlich leicht in heissem, namentlich ammoniakalischem Wasser oder in Weingeist, während das  $\beta$ -Amid in der ersten Flüssigkeit sehr wenig, in der zweiten und ebenso in Aether, Benzol und Toluol fast unlöslich ist. Aus ihrer heiss gesättigten Lösung krystallisirt die  $\alpha$ -Verbindung in zierlichen, wenn trocken, silberglänzenden Nadeln, die  $\beta$ -Verbindung wird noch am besten aus siedendem Amylalkohol in hübschen Nadelchen erhalten. Das  $\alpha$ -Diamid schmilzt bei 242—243<sup>o</sup>, das  $\beta$ -Diamid war bei 305<sup>o</sup> noch ungeschmolzen.

#### Naphtalindisulfosäuren.

Die reinen Säuren werden am besten durch Zersetzung der Sulfochloride mit Wasser bei 150<sup>o</sup> dargestellt, lassen sich übrigens auch aus ihren Bleisalzen durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhalten. Dunsten die wässerigen Lösungen der Säuren im Vacuum oder über Schwefelsäure ab, so erhält man die  $\alpha$ -Säure in atlasglänzenden, ziemlich zugespitzten Nadeln, die  $\beta$ -Säure bildet kleine, glänzende, weisse Blättchen, welche oft nadelartig verschmälert und kreuzweise gruppiert sind. Wird zur Zersetzung des  $\alpha$ -Sulfochlorides nur sein gleiches Gewicht Wasser genommen, so krystallisirt die  $\alpha$ -Säure schon in der Versuchsröhre aus und zwar in zolllangen, blendend weissen Nadeln.  $\beta$ -Sulfochlorid giebt unter diesen Umständen keine Krystalle, denn es bleibt auch bei vielstündigem Erhitzen mit seinem gleichen Gewicht Wasser auf 150—160<sup>o</sup> zum Theil unverändert; nimmt man mehr Wasser, so ist die Zersetzung in 3—4 Stunden vollständig, aber alle Säure bleibt gelöst. Die beiden isomeren Säuren sind in reinem Wasser ungemein leicht löslich und zerfliessen sogar an gewöhnlicher Luft, die  $\beta$ -Säure nur sehr langsam, die  $\alpha$ -Säure dagegen rasch. Von concentrirter Salzsäure werden die isomeren Säuren in der Kälte nur wenig gelöst, heiss gesättigte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem Brei, von namentlich bei der  $\alpha$ -Säure sehr schönen und langen Nadeln.

Die Disulfosäuren des Naphtalins sollten als zweibasische Säuren auch 2 Reihen von Salzen liefern, indessen waren nur die neutralen Salze zu erhalten. Wird nämlich von zwei gleichen Säurehälften die eine abgestumpft und dann mit der andern vereinigt und abgedampft, so krystallisirt ausschliesslich neutrales Salz heraus, während freie Säure in Lösung bleibt. Derart erhielten wir an Stelle des theoretisch

zu gewärtigenden sauren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Natriumsalzes, sowie des  $\alpha$ -Calciumsalzes nur neutrale Salze, wie die bei folgenden Metallbestimmungen zeigen:

	Gefunden.	Berechnet.	
		Neutrales	Saures Salz.
$\alpha$ -Natriumsalz	13.66	13.85	7.42
$\beta$ -Natriumsalz	13.74		
$\alpha$ -Calciumsalz	11.80	12.27	6.51

Die Salze der isomeren Disulfosäuren sind ausnehmend beständig; sie bleiben, auch wenn man sie Stunden lang auf 300° und darüber erhitzt, durchaus unverändert, und werden erst in der Glühhitze zerstört, wobei reichlich Naphtalin und Schwefeldioxyd entstehen, manche von ihnen verglimmen wie Zunder. Die  $\alpha$ -Salze enthalten durchweg mehr Krystallwasser wie die  $\beta$ -Salze, welche zum Theil auch anhydrisch vorkommen, das letzte Krystallwasser ist fest gebunden und wird zumeist erst oberhalb 200° ausgetrieben.

Wie die  $\alpha$ -Monosulfonaphtalate, so unterscheiden sich auch die  $\alpha$ -Disulfonaphtalate von den jeweiligen correspondirenden  $\beta$ -Salzen durch eine weit grössere Löslichkeit, sowie durch ihre beträchtliche Neigung übersättigte Lösungen zu bilden; dergleichen wurden in der  $\beta$ -Reihe nur für die Alkalimetallsalze und das Zinksalz beobachtet. Wässerige Lösungen der  $\alpha$ -Salze werden nur bei starker Concentration und durch sehr vielen absoluten Alkohol gefällt, während die Fällung der  $\beta$ -Verbindungen leicht erfolgt; Aether vervollständigt beiderorts die Ausscheidung. Zu erwähnen und bezeichnend für das Isomerieverhältniss ist der Umstand, dass ein leicht lösliches Salz (z. B. Alkalimetallsalz) der  $\beta$ -Säure mit einem schwer löslichem Salz (etwa Bariumsalz) der  $\alpha$ -Säure einen Niederschlag von noch schwerer löslichem  $\beta$ -Salz giebt.

Die  $\alpha$ -Salze haben ein durchschnittlich viel grösseres Krystallisationsbestreben wie die  $\beta$ -Verbindungen, sie werden beim Erkalten ihrer heiss gesättigten wässerigen oder alkoholischen Lösungen in schönen, wohl ausgebildeten Nadeln erhalten. Dampft man Lösungen der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Disulfonaphtalate ein oder lässt sie freiwillig abdunsten, so scheiden sich fast alle diese Salze ab in gleichartigen körnigen bis warzigen und zusammenhängenden Massen, welche mehrentheils stark an den Gefässwandungen hinaufkriechen. Charakteristisch für manche  $\beta$ -Salze ist ihre zähe Löslichkeit, die  $\alpha$ -Salze lösen sich rasch.

Uebersieht man die allerdings nicht ausführlichen Angaben von Berzelius über die Salze seiner Dinaphtalinsulfosäure (Naphtinunterschwefelsäure), wonach sie schwierig krystallisiren, körnige Massen bilden, auch theilweise zäh löslich sind, so erscheint ziemlich sicher, dass die Säure von Berzelius unsere  $\beta$ -Disulfosäure war.

Die Löslichkeitsbestimmungen der isomeren Disulfonaphtalate

hatten ein grösseres Interesse. Um hier vergleichbare Werthe zu erlangen, wurden die Salzlösungen siedend heiss gesättigt — eventuell durch Eindampfen bis zur beginnenden Salzbut, worauf sie bei öfterem Durchschütteln für 24 Stunden in einen Raum kamen, dessen Temperatur innerhalb wehrerer Wochen um nur 2—3° variirte. Die Rückstände bei den Löslichkeitsbestimmungen wurden, um alles Krystallwasser sicher auszutreiben, bei 200—250° getrocknet. Demgemäss beziehen sich die Löslichkeitsangaben, was hier ein für alle Mal gesagt sein soll, auf wasserfreies Salz.

$\alpha$ -Kaliumsalz  $C_{10}H_6(SO_2OK)_2 + 2H_2O$ . — Kaliumgehalt der entwässerten Substanz gef. 21.47, ber. 21.17 pCt. Wassergehalt der lufttrockenen Substanz gef. 9.20 und 8.61 pCt., ber. für obige Formel 8.99 pCt. — Krystallisirt aus heiss gesättigten Lösungen in schönen, farblosen, durchsichtigen Nadeln. Löst sich in 1.4 Thln. Wasser von 18°.

$\beta$ -Kaliumsalz  $C_{10}H_6(SO_2OK)_2$ . — Gef. 21.43, ber. 21.47 pCt. Kalium. — Weisse, büschlich gruppirte, anhydrische Nadeln. Lösen sich in 19.2 Thln. Wasser von 18°.

$\alpha$ -Natriumsalz  $C_{10}H_6(SO_2ON)_2 + 6H_2O$ . — Natriumgehalt der entwässerten Verbindung gef. und ber. 13.85 pCt. Krystallwasser gef. 24.61, ber. 24.54 pCt. Silberglänzende, grosse Nadeln, verlieren ihr Krystallwasser zum kleinern Theil an der Luft, zur Hälfte (3 Molek.) über Schwefelsäure. Löslich in 2.2 Thln. Wasser von 18°.

$\beta$ -Natriumsalz  $C_{10}H_6(SO_2ON)_2 + H_2O$ . — Metallgehalt der wasserfreien Substanz gef. 13.90, ber. 13.85 pCt. Krystallwasser gef. 5.14, ber. 5.13 pCt. — Warzen, zusammengesetzt aus mikroskopischen und doch gut ausgebildeten Prismen. Löst sich in 8.4 Thln. Wasser von 19°.

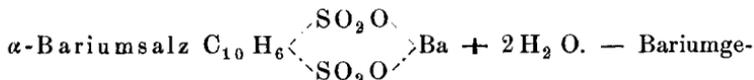
$\alpha$ -Calciumsalz  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup SO_2 O \\ \diagdown SO_2 O \end{matrix} Ca + 6H_2O$ . — Calciumgehalt des entwässerten Salzes gef. 12.09, ber. 12.27 pCt. — Der Krystallwassergehalt des  $\alpha$ -Disulfonaphtalats variirt leicht; derart liefern heiss gesättigte Lösungen beim langsamen Erkalten ein sechsfach, beim raschen Erkalten ein dreifach gewässertes Salz. Es waren immer Nadeln. Gef. im ersten Fall 24.00 und 24.01, im zweiten Fall 14.23 pCt. Wasser, ber. 24.80 und 14.21 pCt. Das sechsfach gewässerte Salz verwittert an der Luft und enthielt nach 4 Wochen nur noch 4 Mol. Wasser. Gef. 17.67, ber. 18 pCt. Wasser. Am schönsten in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt das  $\alpha$ -Salz aus wässrigem Weingeist. Löst sich in 6.2 Thln. Wasser von 18°.

$\beta$ -Calciumsalz  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup SO_2 O \\ \diagdown SO_2 O \end{matrix} Ca$ . — Gef. 12.48 und

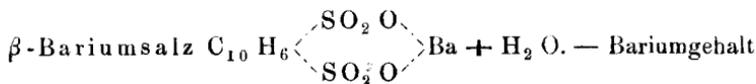
12.17 pCt. Calcium, ber. 12.27 pCt. Die lufttrockene Verbindung enthielt zwischen 1 bis  $1\frac{1}{2}$  pCt. Wasser, woraus eine Formel nicht abzuleiten ist. — Das  $\beta$ -Calciumdisulfonaphtalat krystallisirt nur schwierig; wird seine Lösung durch aufgeschichteten, beziehungsweise langsam eingemischten Alkohol gefällt, so entstehen doch nur wenig krystallinische, weisse, pulverige Niederschläge. Wässerige Lösungen des  $\beta$ -Salzes, welche eindunsten, secerniren blos krystallinische Häutchen, die scheinbar aus kleinen Blättchen bestehen. Durch Fällung eines leicht löslichen  $\beta$ -Disulfonaphtalats mit Chlorcalcium erhält man kleine Schüppchen, die indessen auch unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform erkennen liessen.

Das einmal getrocknete  $\beta$ -Calciumsalz ist ungemein zäh löslich und sind gesättigte Lösungen durch blosses Kochen oder häufiges Schütteln mit Wasser wohl kaum herzustellen. Derart war ein Theil des Salzes nach 2- und 10stündigem Kochen gelöst in 101 und 87.8 Theil Wasser, nach 24stündigem, achtägigem und vierwöchentlichem Stehen unter häufigem Durchschütteln bei ca.  $20^{\circ}$  in jeweiligen 101, 93.1 und 30.88 Thln. Wasser. Dampft man aber eine Salzlösung bis zur Krustenbildung ein und lässt sie unter den gewöhnlichen Cautelen 24 Stunden lang bei  $18^{\circ}$  stehen, so ist nur 1 Thl. des Disulfonaphtalates gelöst in 16.2 Thln. Wasser. Das  $\beta$ -Calciumsalz gehört somit nicht einmal zu den schwer löslichen Salzen; übrigens ist es, wie so zahlreiche andere Calciumsalze, in der Siedhitze nicht löslicher als in der Kälte, daher secerniren siedend heiss gesättigte und ebenso filtrirte Lösungen selbst bei längerem Stehen auch nicht eine Spur von Salz.

Gerade diese Eigenschaft macht die Calciumsalze für die Trennung der isomeren Disulfosäuren so werthvoll. Das  $\beta$ -Calciumsalz scheint sich übrigens in einer Lösung des  $\alpha$ -Salzes weit leichter zu lösen, wie in reinem Wasser. Es ist daher bei der Trennung der isomeren Calciumsalze (wie schon früher angegeben wurde) gerathen, ihre Lösung erst einmal zur vollständigen Trockne einzudampfen; wird der Rückstand in siedendes Wasser eingetragen, so gelangt die Zählöslichkeit des  $\beta$ -Salzes zur vollen günstigen Wirkung.



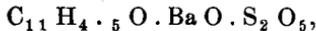
des entwässerten Salzes gef. 32.09, ber. 32.38 pCt. Krystallwasser gef. 7.94, ber. 7.84 pCt. — Lange, breite dem  $\alpha$ -Calciumsalz sehr ähnliche Nadeln. Löslich in 82.2 Thln. Wasser von  $19^{\circ}$  C.



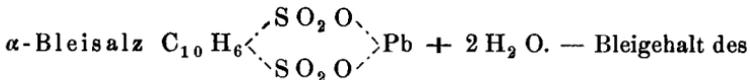
des entwässerten Salzes, gef. 32.23 pCt., ber. s. o. — Dampft man eine Lösung des Salzes ein, so bilden sich krystallinische Krusten;

eine heissgesättigte Lösung secernirt kleine Würzchen. Durch doppelte Zersetzung eines leicht löslichen  $\beta$ -Disulfonaphtalats mit Chlorbarium erhält man das Bariumsalz als weissen, dichten, scheinbar kleinblättrigen Niederschlag, indessen zeigt das Mikroskop nur ein Haufwerk von einzelnen krystallischen Körnern ohne deutlichere Gestalt. Der Wassergehalt des gefällten, sowie des beim Abdampfen erhaltenen Salzes ist derselbe, nämlich 1 Mol. Gef. 4.40 und 4.36 pCt. Wasser, ber. 4.09 pCt. Dieselbe Zählöslichkeit sogar in kochendem Wasser, wie das  $\beta$ -Calciumsalz zeigt auch die Bariumverbindung, doch ist sie unterschiedlich von jenem, in der Hitze löslicher wie bei gewöhnlicher Temperatur.

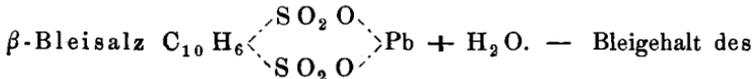
Das  $\beta$ -Bariumdisulfonaphtalat ist schon von Berzelius dargestellt worden, auch stimmen die von ihm und die hier angegebenen Eigenschaften genügend überein, dagegen ist seine Formel



nicht umzuschreiben und offenbar nicht richtig.



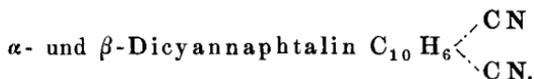
entwässerten Salzes, gef. 41.51, ber. 41.98 pCt. Krystallwasser, gef. 6.95, ber. 6.80 pCt. — Krystallisirt von allen untersuchten Disulfonaphtalaten am schönsten in glänzenden Nadeln, die oft 6—8<sup>mm</sup> lang werden. Leicht löslich in Wasser.



entwässerten Salzes, gef. 41.75, ber. 41.98 pCt. Krystallwasser, gef. 3.97, ber. 3.52 pCt.

$\beta$ -Bleidisulfonaphtalat ist dem  $\beta$ -Bariumsalz sehr ähnlich. Durch Abdampfen seiner wässrigen Lösungen wird es ebenfalls in krystallinischen Krusten, durch Fällung in denselben in mikrokrystallinischen Körnern erhalten, auch theilt es mit dem  $\beta$ -Barium- und  $\beta$ -Calciumsalz die zähe Löslichkeit. Die  $\beta$ -Bleiverbindung ist in Wasser viel weniger löslich wie die  $\alpha$ -Verbindung; heisse gesättigte Lösungen secerniren beim Erkalten einzelne kuglige oder auf einer Seite abgeplattete Bildungen, welche aus radialen Schichten bestehen, bis erbsengross werden und im Aussehen an Muscheln mit gekerbter Schale erinnern.

Nicht genauer untersucht wurden die leicht löslichen Zink- und Kupferdisulfonaphtalate. Sie krystallisiren aus ihren wässrigen Lösungen in warzig körnigen Bildungen, auf Zugabe von Weingeist in farblosen resp. blauschwarzen und zu Büscheln gestellten Nadeln.



Man kennt bis jetzt fünf Dicyannaphtaline, davon sind drei aus isomeren Bromsulfonylnaphtalaten und zwei aus rohem Disulfonylnaphtalat<sup>1)</sup> dargestellt worden. Die Untersuchung dieser Körper, so namentlich auch der Dicyanüre aus den Disulfonylnaphtalaten ist noch sehr unvollständig, wir haben uns daher näher mit ihnen beschäftigt.

Wir destillirten zunächst, wie Baltzer und Merz gethan hatten, ohne weiteres rohes Dikaliumdisulfonylnaphtalat mit Cyankalium und suchten die erlangten Dicyanüre durch partielles Auflösen und Umkrystallisiren direct zu trennen. Die Hauptfractionen schmolzen bei 156 und 254°; ersterer Schmelzpunkt stieg sehr langsam bei wiederholtem Umkrystallisiren, der letztere blieb constant. Baltzer und Merz führen als Schmelzpunkte 181 und 260° an; das Wichelhaus-Darmstädter'sche Präparat schmolz bei 262°. Die Unterschiede von 254, 260 und 262° sind wohl Thermometerfehler; ungeachtet dessen schmelzen die Dicyanüre aus den völlig reinen Disulfonylnaphtalaten anders, nämlich bei constant 267 und 296°.

Es war denkbar, dass die reinen Dicyanüre untereinander molekulare und relativ niedrig schmelzende Verbindungen eingehen. Beläufige Versuche hierüber führten nicht zum Ziele. Eine Mischung aus gleichen Theilen der reinen Dicyanüre zerfiel durch fractionirtes Lösen und Umkrystallisiren, wengleich nur äusserst langsam, in ihre Componenten; so schmolz die am wenigsten lösliche Fraction nach circa zehnmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist gegen 280°. Es bleibe vor der Hand dahingestellt, ob molekulare Verbindungen nicht trotzdem unter anderen Umständen, wie sie etwa die Destillation mit sich bringt, entstehen können; zur Erlangung der reinen Dicyanüre sind so wie so reine Disulfonylnaphtalate nicht zu entbehren.

Wir verfahren so, dass das scharf getrocknete Kalium- oder Natriumsalz einer Disulfosäure mit überschüssigem Cyankalium (circa 1.5fache Gewicht) innig gemischt und destillirt wurde. Hat man auch Sand eingemischt, so unterbleibt das sonstige Schäumen und Steigen der Reactionsmasse. Die Ausbeute an rohem Dicyanür betrug, wenn 30 bis 40 Grm. Disulfonylnaphtalat destillirt wurden, circa 27 pCt. der theoretischen Menge, stieg jedoch bei bloß 10 Grm. des Disulfonylnaphtalats und der entsprechend kleinen Retorte bis auf 40 pCt. Destillationen aus grösseren eisernen Retorten oder aus kleinen Gefässen doch hier mit Blutlaugensalz gaben nur geringe Ausbeute, nämlich 10 und 14 pCt. der theoretischen Menge. Das heisse Eisen scheint schon gebildetes

<sup>1)</sup> Darmstädter und Wichelhaus, Ann. Chem. u. Pharm. 152, 302. Baltzer und Merz, Zeitschr. Chem. 1869, 614.

Dicyanür leicht zu zersetzen. Destillation im Vacuum erhöhte die Ausbeute nicht.

Man darf hiernach bei der Darstellung der Dicyannaphtaline nur kleinere Sätze destilliren und ist kein Blutlaugensalz, sondern Cyankalium anzuwenden.

Das rohe  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dicyanür erstarrt zum grössten Theil schon im Retortenhalse und zwar theils als compacte eigelbe Masse, theils in Form schöner weisser, oder hellgelber, glänzender, und bis zollanger Nadeln. Die so erlangte Substanz wurde mit Wasser von mitentstandem Ammoniumcarbonat, Cyanammonium u. s. w. befreit, dann getrocknet, zerrieben und, um gelben Farbstoff zu entfernen, mit heissem Ligroin oder Aether extrahirt. Der Farbstoff hängt sehr hartnäckig an; Umkrystallisiren mit Thierkohle, Sublimiren u. s. w. nützten wenig, das Extrahiren war noch das beste Mittel. Die in erwähnter Weise vorbereiteten Dicyanüre wurden aus siedendem Eisessig um- und auch rein krystallisirt, wie die beifolgenden zum Ausdruck:  $C_{10}H_6(CN)_2$  stimmenden Analysen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
	$\alpha$ .	$\beta$ .	
Kohlenstoff	81.15	80.58	80.90
Wasserstoff	3.56	3.85	3.37.

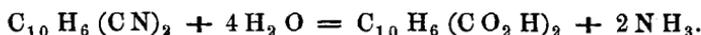
Das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dicyanür sind einander äusserlich sehr ähnlich; sie sublimiren leicht und fast ohne Rückstand in langen, weissen, glänzenden Nadeln und werden auch aus Lösungsmitteln, namentlich aus Eisessig, in denselben Formen erhalten, dagegen sind die Schmelzpunkts- und Lösungsverhältnisse verschiedene. Die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei 267—268<sup>o</sup>, ihr Isomeres bei 296—297<sup>o</sup>; sie ist im Allgemeinen zwar nicht leicht löslich, aber doch weit mehr wie die  $\beta$ -Verbindung. Diese wird von siedendem Aether, Weingeist und Benzol fast gar nicht gelöst, die  $\alpha$ -Verbindung ist wenigstens in siedendem Alkohol nicht unbedeutend löslich; relativ am leichtesten löst sich die  $\beta$ -Verbindung in siedendem Eisessig und schiesst daraus beim Erkalten auch weitaus am besten und fast vollständig in hübschen langen Nadeln an.

Wir erwähnen noch, dass bei der Destillation der einzelnen Disulfonaphtalate mit Cyankalium Umgruppirungen nicht stattfinden und nur ein einziges Dicyannaphtalin entsteht. Dasselbe Dicyanür geht jeweilen durch alle Krystallisationsfractionen hindurch; immerhin muss bemerkt werden, dass der Aetherauszug des rohen Dicyanürs, abgesehen vom Farbstoff, auch kleine Mengen eines Körpers enthielt, welcher nach allen Eigenschaften  $\beta$ -Cyannaphtalin war. Schmelzpunkt wie normal ca. 66<sup>o</sup>. Das Entstehen eines Monocyanürs unter den obigen Umständen steht nicht vereinzelt da und kann nicht befremden.

Werden die isomeren Dicyanüre mit Salzsäure mehrstündig auf 200 bis 210° erhitzt oder kocht man sie mit amyalkoholischer Kalilauge (wegen des höheren Siedepunkts der weingeistigen Kalilauge hier und für manche anderen Zwecke vorzuziehen), so gehen sie beide glatt, doch die  $\beta$ -Verbindung um vieles verzögerter, in die



über.



Man kennt übrigens schon zwei Dicarbonsäuren des Naphtalins, die eine ist aus Acenaphten<sup>1)</sup>, die andere aus demjenigen Dicyanür erhalten worden, welches von der gewöhnlichen Monobromnaphtalinsulfosäure<sup>2)</sup> derivirt und bei 204° schmilzt. Erstere Säure schliesst sich mit Bezug auf Löslichkeit, leichte Anhydritbildung u. s. w. an die Phtalsäure an, während die zweite Säure an die Terephtalsäure erinnert. Dies thun auch unsere Dicarbonsäuren; sie konnten indessen schon wegen des verschiedenen Ausgangsmaterials doch nur isomeriren.

Die Dicarbonsäuren, welche man unter Benutzung von Salzsäure erlangt hat, sind, wenn sie sich in Ammoniakflüssigkeit vollständig lösen, auch ohne weiteres rein und hat man sie nur durch Abwaschen von noch anhängendem Salmiak zu befreien. — Diente zur Verseifung der Cyanüre amyalkoholische Kalilauge, so wird der Amylalkohol durch Abdestilliren und Kochen mit Wasser entfernt, worauf man zur siedenden Flüssigkeit überschüssige Salzsäure setzt; derart entsteht ein gallartiger, voluminöser, mehr oder minder weisser Niederschlag, welcher ausgewaschen wird. Bei kalter Fällung ist das Präcipitat noch weit voluminöser. Die beiden Dicarbonsäuren sind zu wenig löslich, um umkrystallisirt zu werden; man reinigt sie durch erneutes Lösen in alkalischem Wasser und Kochen mit Thierkohle, worauf wiederum mit Salzsäure gefällt und tüchtig ausgewaschen wurde. So behandelt und getrocknet, bilden die Carbonsäuren eine weisse, cohärente, scheinbar amorphe Masse.

Die Analyse a) der  $\alpha$ -, b) der  $\beta$ -Naphtalincarbonsäure ergab die folgenden zur Formel  $C_{10}H_6(CO_2H)_2$  stimmenden Werthe:

	Gefunden.			Berechnet.
	a.	b.		
Kohlenstoff	66.65	66.81	66.69	66.67
Wasserstoff	3.74	4.00	—	3.70

Durch Wasser oder verdünnte Salzsäure werden die beiden Dicarbonsäuren und namentlich die  $\beta$ -Säure auch bei 200° nur wenig

<sup>1)</sup> Behr u. v. Dorp, diese Ber. VI, 60.

<sup>2)</sup> Darmstädter u. Wichelhaus, Ann. Chem. Pharm. 152, 309.

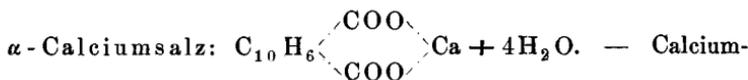
gelöst, ihre Lösungen scheiden beim Erkalten Flocken aus feinen Nadeln ab. Bemerkenswerther Weise erhält man grössere Krystalle bei der Zersetzung der Dicyanüre durch Salzsäure; die  $\alpha$ -Säure bildet centimeterlange, spiessige, durchsichtige und farblose Nadeln, die  $\beta$ -Säure nur kurze, farblose Nadelchen. Von siedendem Benzol, Toluol und Eisessig wird die  $\alpha$ -Säure sehr wenig, die  $\beta$ -Säure so gut wie gar nicht gelöst; etwas mehr, doch unter einander verschieden, lösen sich die beiden Säuren in siedendem Alkohol und in heisser concentrirter Schwefelsäure, woraus sie dort beim Erkalten hier auf Zusatz von Wasser in feinen Nadeln anschiessen. Die isomeren Säuren schmelzen erst hoch über  $300^{\circ}$ , jedoch unter kohliger Zersetzung und Entwicklung von Naphtalin; erhitzt man die Säuren vorsichtig zwischen Uhrgläsern, so effloresciren sie auf einem geringen, kohligen Untergrunde; die  $\alpha$ -Säure bildet kleine, glänzende, blumenkohlähnliche, die  $\beta$ -Säure mehr farrenwedelartig vereinigte Nadelchen; die letztern Formen sind nicht selten nur mikroskopisch zu erkennen. Der Schmelzpunkt der Efflorescenzen war scheinbar unverändert und oberhalb  $300^{\circ}$  gelegen.

Die Salze der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dicarbonsäure sind mit Ausnahme der Alkalimetallsalze und der Ammoniumverbindungen nur wenig löslich; man benutzt diese letztern Verbindungen um die andern auf dem Wege der doppelten Umsetzung zu erlangen. Saure Salze scheinen nicht zu bestehen, wenigstens wirken Lösungen der neutralen Salze und die freien Säuren nicht auf einander ein.

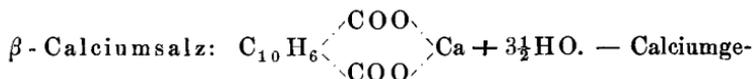
Ihr Krystallwasser halten die Salze der beiden Dicarbonsäuren sehr hartnäckig zurück und verlieren es manchmal erst vollständig bei  $300^{\circ}$ ; sie vertragen übrigens auch noch höhere Temperaturen ohne Zersetzung, beim starken Glühen verglimmen die meisten wie Zunder. Die  $\alpha$ -Salze sind durchweg löslicher als die  $\beta$ -Verbindungen; wie bei den Disulfonaphtalaten, so giebt auch hier ein leicht lösliches  $\beta$ -Salz mit einem schwer löslichen  $\alpha$ -Salz einen Niederschlag von noch weniger löslichem  $\beta$ -Salz.

$\alpha$ -Kaliumsalz. — Dargestellt durch Aufnahme der freien Dicarbonsäure in Pottaschelösung; krystallisirte nicht, hinterblieb beim Abdunsten seiner wässerigen Lösung als hornartige Masse. Wird durch Weingeist gelatinös gefällt.

Kaliumsalz  $C_{10}H_6(COOK)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . — Kaliumgehalt der entwässerten Verbindung gef. 26.54, ber. 26.76 pCt. Krystallwasser der lufttrocknen Substanz gef. 2.53, ber. 2.98 pCt. — Das Salz krystallisirt über Schwefelsäure in schönen, grossen, büschlig gruppirten Nadeln, ist in Wasser sehr leicht löslich.



gehalt des wasserfreien Salzes gef. 15.43, ber. 15.75 pCt. Krystallwasser gef. 21.80, ber. 22.08 pCt. — Wird auf Zusatz von Chlorcalcium zur vollkommen neutralen Lösung der Ammoniumverbindung in kleinen, oft nur mikroskopischen Nadelchen abgeschieden. Wenig löslich in Wasser, fällt durch Weingeist gelatinös heraus.



halt der entw. Verbdg. gef. 15.44 pCt., ber. 15.75 Krystallwasser der frisch lufttrocknen Verbdg. 19.43, nach 8tägigem Liegen 19.14 pCt., ber. 19.87 pCt. — Weisser, aus mikroskopischen Nadeln gebildeter, in Wasser fast ganz unlöslicher Niederschlag. Wie bei der  $\alpha$ -Verbindung, so entweicht auch hier das letzte Krystallwasser erst gegen 300°.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Silbersalz:  $C_{10}H_6(COOAg)_2$ . — Anhydrische Salze. Silbergehalt a) der  $\alpha$ -, b) der  $\beta$ -Verbindung gef. a) 50.23, b) 50.00 und 50.20 pCt., ber. 50.23 pCt. — Weisse, lichtbeständige, amorphe und in Wasser unlösliche Pulver, bleiben bei 150—160° noch unverändert.

Barium- und Zinksalze werden durch lösliche Salze der Naphtalindicarbonsäuren gelatinös und weiss gefällt, Kupfersalze geben einen bläulichen, Ferridsalze einen hellgelben Niederschlag. — Noch sei beiläufig erwähnt, dass der Aethyläther der  $\alpha$ -Dicarbonsäure aus ihrem Silbersalz mit Jodäthyl erhalten wurde; er krystallisirt aus Schwefeläther in hübschen, farblosen Nadeln, ist indessen sehr leicht zersetzlich.

Es hatte Interesse, das Verhalten der Naphtalindicarbonsäuren zu Oxydationsmitteln zu studiren, da möglicher Weise Benzoltetracarbonsäuren entstehen konnten. Die beiden Dicarbonsäuren werden indessen durch Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure kaum angegriffen; auch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt auf dem Wasserbade nur wenig ein; lässt man die Mischung anhaltend sieden, so erfolgt eine nahezu vollständige Verbrennung. Durch Verarbeitung der Reaktionsmasse nach bekannten Methoden, schliesslich unter Ausschütteln mit Aether, wurden in beiden Fällen geringe Mengen eines Oxydationsproduktes erhalten, welches nach den wesentlichsten Eigenschaften unzweifelhaft Phtalsäure war.

Versuche, um die Dicarbonsäuren durch Abspaltung zunächst blos einer Carboxylgruppe in Naphtoösauren überzuführen, blieben fruchtlos. Die mit überschüssigem gelöschten Kalk innig gemischten Calciumsalze der beiden Säuren waren nach vielstündigen Erhitzen auf 350° und sogar auf 400 bis 450° (angenäherte Schätzung) so gut wie

unverändert. Beim Oeffnen des Rohrs mit dem  $\alpha$ -Salz zeigte sich ein schwacher doch deutlicher Naphtalingeruch, bei dem  $\beta$ -Salz war ein solcher nicht wahrzunehmen. Die aus ihren Calciumsalzen abgescchiedenen und in den Silbersalzen untersuchten Säuren erwiesen sich als durchaus einheitliche Dicarbonsäuren, indem das  $\alpha$ -Salz 49.69, das  $\beta$ -Salz 50 pCt. Silber enthielt, während die Theorie 50.23 pCt. verlangt.

Werden die Dicarbonsäuren mit überschüssigem Calciumdihydrat geglüht, so zerfallen sie glatt auf in Naphtalin und Kohlendixyd. Das übergegangene Naphtalin war sofort rein und schmolz bei  $79^{\circ}$ .

#### $\alpha$ - Dioxynaphtalin und $\beta$ - Naphtolsulfosäure.

Ein Dioxynaphtalin aus Naphtalindisulfosäure ist von Herrn Dusart und später von den Herren Darmstädter und Wichelhaus dargestellt worden.

Wie wir gefunden haben, verhalten sich die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure in der Kalischmelze ganz verschieden, die  $\alpha$ -Säure geht sehr leicht in ein Dioxynaphtalin über, die Säure liefert blos eine Naphtolsulfosäure, indem ihr zweiter Schwefelsäurerest sehr energisch zurückgehalten und sogar bei  $300^{\circ}$  nicht ausgetauscht wird.

Dusart hatte wahrscheinlich von vornherein nahezu reines  $\alpha$ -Disulfonaphtalat (wie die Zusammenstellung seiner Darstellungsmethode mit den voraus angeführten Eigenschaften der Disulfonaphtalate zeigt) und darum auch solches Dioxynaphtalin; übrigens dürfte selbst ein Gemenge der isomeren Disulfoverbindungen sofort brauchbar sein, da das Kaliumsalz der Oxynaphtalinsulfosäure der Salzsäure widersteht und von Weingeist, Aether oder Benzol nicht gelöst wird, während das Dioxynaphtalin sich löst und somit die Methode seiner Reindarstellung ganz von selbst gegeben ist. Die Eigenschaften, welche die vorangeführten Chemiker an ihren Dioxynaphtalinen fanden, stimmen im Allgemeinen mit unsern Beobachtungen überein.

Zur Erlangung des  $\alpha$ -Dioxynaphtalins ist ein eigentliches Schmelzen mit Aetzkali nicht einmal nöthig. Man nimmt auf 1 Theil des  $\alpha$ -Dikaliumdisulfonaphtalats etwa  $2 - 2\frac{1}{2}$  Theil Aetzkali und so viel Wasser, dass ein dicker Brei entsteht; diese Mischung wird am besten in einem Kolben und im Oelbad zuletzt auf  $250^{\circ}$  und so lange erhitzt, bis eine feste und trockene Masse vorliegt. Im Anfang schäumte die Mischung durch ausbrechenden Wasserdampf in sehr lästiger Weise; dies ist indessen leicht vermieden, wenn man durch den Kolben einen Luftstrom leitet, allenfalls durch die Wasserluftpumpe saugen lässt.

Die weisse oder doch nur wenig gelbe Reaktionsmasse wurde in überschüssige, verdünnte, heisse Salzsäure eingetragen, hiebei scheidet sich Kieselsäure ab, aus dem Filtrat schoss das Dioxynaphtalin beim Erkalten in nadligen oder auch blätterigen Formen an, welche schwach phenolartig rochen und, wenn trocken, lebhaften Silberglanz zeigten.

Durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol wurde das Dioxynaphtalin in schönen, langen, farblosen Nadeln und ganz rein erhalten, wie die folgenden zur Formel:  $C_{10}H_6(OH)_2$ , stimmende Analysen zeigen.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	75.38	74.84	75.00
Wasserstoff	4.94	5.18	5.00

Das Dioxynaphtalin löst sich leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Aether und Weingeist, nur mässig in Benzol, Toluol, Chloroform, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die Krystalle aus Benzol bleiben an Luft und Licht vollkommen farblos, während solche aus Wasser nach längerer Zeit, wie schon früher beobachtet worden ist, sich nicht selten violett färbten. Alkalische Lösungen des Dioxynaphtalins dunkeln sofort an der Luft und werden in kurzer Zeit ganz schwarz. Ganz ähnlich verhalten sich auch ätherische Lösungen und ist daher der Aether nicht, was sonst oft bequem wäre, zum Ausschütteln anderer Lösungen zu verwenden. Sein Verdampfungsrückstand ist immer dunkel, hinterlässt in heissem Wasser viel Harz, aus der Lösung krystallisirt sehr unreines Dioxynaphtalin, das auch durch Thierkohle nur schwer zu entfärben ist.

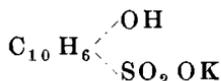
Das reine Dioxynaphtalin schmilzt bei constant  $186^{\circ}$  (frühere Angaben lassen es auch bei  $230^{\circ}$  noch ungeschmolzen sein), sublimirt indessen schon früher von  $160-170^{\circ}$  an. Durch vorsichtiges Erhitzen zwischen Uhrengläsern erhält man das Dioxynaphtalin, freilich nicht ohne etwas Verkohlungen, in sehr schönen, breiten, gezahnten und das Licht stark brechenden Blättern (Schmelzpunkt  $186^{\circ}$ ). Mit Wasserdämpfen verpflichtigt sich das Dioxynaphtalin blos spurweise und nur wenig mehr, wenn man die Dämpfe zuvor auf  $150-160^{\circ}$  erhitzt hat. Die wässerige Lösung des Dioxynaphtalins wird durch Chlorkalk vorübergehend durch Salpetersäure aber ziemlich anhaltend dunkelroth gefärbt. Eisenchlorid bringt keine besondere Farbenercheinung hervor.

Wir erwähnen noch, dass beim Verschmelzen von  $\alpha$ -Disulfonaphtalat mit Aetzkali nur ein einziges Dioxynaphtalin entsteht. Durch partielles Extrahiren des gesammten Dioxynaphtalins, welches eine Darstellung ergeben hatte, wurde dasselbe in mehrere Fractionen getheilt, welche indessen nach allen Eigenschaften, Schmelzpunkt überall  $186^{\circ}$ , durchaus identisch waren.

Wie schon beiläufig gesagt wurde, gelingt es nicht, die  $\beta$ -Naphthalindisulfosäure durch Erhitzen mit Aetzkali in ein Dioxynaphtalin überzuführen. Man erhält eine Naphtolsulfosäure, welche selbst durch anhaltendes Schmelzen mit überschüssigem, kaustischen Kali in einer Silberschale nicht weiter verändert wird. Das Kaliumsalz dieser

Naphtolsulfosäure ist leicht zu isoliren. Es krystallisirt aus der siedend heissen Lösung der Reaktionsmasse in verdünnter Salzsäure direct heraus — entweder in verbreiterten, langen, farblosen Nadeln, oder in silberglänzenden Blättern. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sich der Körper leicht löst, erhält man ihn völlig rein. Kochende Salzsäure ist ohne Einfluss auf das Kaliumsalz. Es löst sich weder in Weingeist noch in Aether und bleibt bei circa 250° durchbaus unverändert.

Die Analyse der entwässerten Verbindung gab zur Formel:



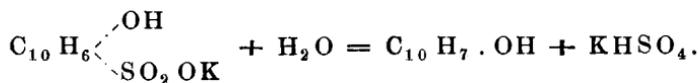
stimmende Werthe

	Gefunden.		Berechnet.
Kalium	15.04	15.07	14.92
Schwefel	11.97	—	14.20.

Der Krystallwassergehalt des Salzes variirt leicht; so zeigten Präparate, welche bei 6° bei 17° getrocknet waren und endlich längere Zeit bei circa 12° gelagertes Salz 5, 1 und 2 Molek. Krystallwasser. Ueber Schwefelsäure hinterbleibt stets anhydrisches Salz.

Unsere Naphtolschwefelsäure ist identisch mit einer Säure, welche Hr. Schäfer<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphtol mit Schwefelsäure erhalten und demgemäss  $\beta$ -Naphtolsulfosäure geheissen hat. Die Lösung unseres Kaliumsalzes erlitt durch Salpetersäure die für die  $\beta$ -Säure charakteristische Roth-, durch Eisenchlorid die schwache Grünfärbung; wurde mit letzterm erwärmt, so schieden sich auch hier braune Flocken ab. Durch Bleiessig fiel ein schwer lösliches, wahrscheinlich basisches Bleisalz heraus; daraus wurde unter Anwendung zunächst von Salzsäure, dann von Schwefelwasserstoff die freie Säure abgeschieden; sie hinterblieb beim Eindunsten über Schwefelsäure in weissen, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslichen Blättchen, welche bei 122° unter Rothfärbung schmolzen. Hr. Schäfer erhielt ebenfalls Blättchen und giebt ihren Schmelzpunkt zu 125° an. Hiernach ist an der Identität der Schäfer'schen und unserer Säure wohl nicht zu zweifeln.

Erhitzt man übrigens das vorerwähnte Kaliumsalz mit wässriger Salzsäure auf 200—210°, so zerfällt es quantitativ glatt in  $\beta$ -Naphtol und Kaliumhydrosulfat.



Das  $\beta$ -Naphtol wurde in glänzenden, weissen Blättchen erhalten, es schmolz bei 121° und versiedete bei 285—286°, während Hr.

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Pharm. 152, 293; diese Berichte II, 90.

Schäfer für das Oxynaphtalin aus  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure  $122^{\circ}$  bez.  $285-290^{\circ}$  angiebt. Die Verbrennung unserer Substanz ergab zur Formel  $C_{10}H_8O$  stimmende Werthe:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	83.50	83.33
Wasserstoff	5.64	5.55.

Es wäre von Interesse gewesen, eine Naphtolsulfosäure auch aus der  $\alpha$ -Disulfosäure zu erlangen. Die vielfach abgeänderten und auch mit Aetznatron vorgenommenen Versuche zeigten indessen, dass von vornherein (schon bei  $150-160^{\circ}$ ) Dioxynaphtalin entstanden war, d. h. unter Umständen, wo das meiste Disulfonaphtalat noch unverändert vorlag: Beweis genug, dass die beiden Sulfogruppen zugleich austreten.

Das Dioxynaphtalin soll im hiesigen Universitätslaboratorium einer einlässlichen Untersuchung unterzogen werden.

Zürich, April 1876.

### 168. E. Priwoznik: Nachträgliche Bemerkungen über die in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle.

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

Im 25. Bande der „Chemical News“<sup>1)</sup> findet sich eine von George E. Davis ausgeführte, chemische Untersuchung der in Leclanché-Elementen gebildeten Krystalle veröffentlicht, die mit einer von mir bereits früher über denselben Gegenstand publicirten Arbeit, von welcher Davis keine Kenntniss zu haben schien, nicht übereinstimmt<sup>2)</sup>.

Auf mein Ersuchen war Hr. Schwanda in Wien, welcher Batterien aus solchen Elementen schon seit Beginn des Jahres 1869 zu electrotherapeutischen Zwecken verwendet, vor Kurzem so gütig, mir eine genügende Menge von diesen Krystallen zu überlassen, wodurch es mir möglich wurde, dieselben neuerdings zu prüfen. Die von Schwanda benützten Elemente besitzen nach seiner eigenen Beschreibung<sup>3)</sup> folgende Einrichtung. Als Scheidewand zwischen dem negativen und positiven Electromotor dient kein Thonbecher, sondern eine Thonplatte, durch welche der Gefässraum in zwei Abtheilungen, eine von circa 6, die andere von circa 30 Quadrat-Cm. Querschnitt

<sup>1)</sup> Jahrg. 1872, S. 265; auch Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem. 1872, S. 250.

<sup>2)</sup> Poggendorff, Ann. Bd. 142, S. 467; auch Dingler's polytechn. Journ. Bd. 200, S. 389.

<sup>3)</sup> Wiener Medizin. Presse 1873, Jahrg. 14, No. 20, 22, 23 u. 24.