

Augenblicklich bin ich nicht in der Lage, eine Erklärung dieser Thatsachen geben zu können. Von sehr wenigen Elementen ist bisher die spezifische magnetische Kraft bestimmt worden, und wenn man nach den wenigen Fällen, in denen Angaben vorhanden sind, urtheilt, so scheinen die ungeraden Elemente einer Gruppe mehr und mehr diamagnetisch zu werden in dem Maasse wie das Atomgewicht wächst. Die folgende kleine Tabelle bringt dies zur Anschauung.

Specifische magnetische Kraft.

S = — 1.14 (Becquerel)	P = — 1.64 (Becquerel)	H = — 0.001 (Faraday)
Se = — 1.65	Sb = — 4.10        -	Cu = — 1.68 (Becquerel)
	Bi = — 22.67       -	Ag = — 2.32        -
		Au = — 3.47        -

In der achten Gruppe scheint sich der Paramagnetismus mit dem Wachsen des Atomgewichtes zu vermindern, denn Eisen, Nickel und Kobalt sind stark, Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium und Iridium nur schwach paramagnetisch.

Man sieht hieraus, dass die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften neu entdeckter oder wenig bekannter Elemente einen ganz erheblichen Vortheil für die Bestimmungen ihrer Stellungen in der allgemeinen Classification gewährt.

The Owens College, Manchester, 26. September 1879.

**495. Raphael Meldola: Zur Kenntniss der Di- und Triderivate des Naphtalins.**

(Eingegangen am 30. September.)

In einer der Gesellschaft im vorigen Jahre übersandten vorläufigen Notiz <sup>1)</sup> berichtete ich über die Darstellung des Dibromacetonaphtalids, welches durch weitere Einwirkung von Brom auf Bromacetonaphtalid erhalten wurde. Ich habe nun in letzter Zeit meine Untersuchungen über diesen Körper in der Absicht fortgeführt, einiges Licht auf die Constitution der Di- und Triderivate des Naphtalins zu werfen. Mit Hinweis auf spätere genauere Angaben theile ich im Voraus die Resultate meiner kürzlich angestellten Versuche mit.

$\alpha\beta$ -Dibromnaphtylamin.

Wird Dibromacetonaphtalid einige Zeit (5 bis 6 Stunden) lang mit starker Natronlauge auf eine Temperatur von etwa 140 — 150° C. erhitzt, so wird die Acetylgruppe abgespalten und Dibromnaphtylamin schwimmt in Gestalt einer öligen Schicht, die beim Erkalten erstarrt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1904.

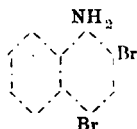
auf der Oberfläche des geschmolzenen Alkalis. Um das entstandene Dibromacetnaphtalid im Zustande der Reinheit zu erhalten, war es nöthig, dasselbe mehrmals aus einer Mischung von Benzol und Petroleum und schliesslich aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren.

0.608 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0.7605 g AgBr = 0.323 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_7Br_2N$	Gefunden
Br 53.15 pCt.	53.12 pCt.

Dibromnaphtylamin krystallisirt in grossen, weisslichen Nadeln, welche sich leicht in Benzol, Petroleum, Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Es besitzt keine basischen Eigenschaften; sein Schmelzpunkt liegt bei 118 bis 119° C. Fügt man wenige Tropfen einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu einer kalten Lösung des Körpers in demselben Lösungsmittel, so zeigt sich eine indigblaue Färberscheinung, welche jedoch bald verschwindet. Im trocknen Rohr auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt, entwickelt das Dibromnaphtylamin Salzsäure, und es entsteht eine gefärbte Masse, die sich mit schön rother Farbe in Alkohol löst.

Zur Feststellung der Constitution des Dibromnaphtylamins wurde es wiederholt mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand enthielt grosse Mengen von Phtalsäure, welche durch Sublimiren des den Schmelzpunkt 128° C. zeigenden Anhydrids und durch Ausführung der Fluoresceinreaction identificirt wurde. Die beiden Bromatome und die Amidgruppe befinden sich also in demselben Benzolring. Durch die Versuche von Rother und Liebermann wurde nun gezeigt, dass im Bromacetnaphtalid das Bromatom und die Gruppe  $NH \cdot C_2H_3O$  sich in der  $\alpha$ -Stellung (1:4) befinden, so dass also in dem neuen Dibromnaphtylamin das zweite Bromatom die  $\alpha\beta$ -Stellung haben und seine Constitution sehr wahrscheinlich die folgende sein muss:



#### $\alpha\beta$ -Dibromnaphtalin.

Dibromnaphtylamin wurde in starker Schwefelsäure aufgelöst, etwa ein gleiches Volum Wasser hinzugefügt und in die eiskalte Lösung Salpetersäureanhydrid bis zur Sättigung eingeleitet. Es schieden sich schöne, farnkrautähnliche Krystalle der Diazoverbindung in grosser Menge ab, so dass die Lösung bald nahezu erstarrte. Die teigige Masse wurde dann nach und nach in kleinen Portionen in ein grosses Volumen absoluten Alkohols eingetragen, wobei jedesmal eine heftige Entwicklung von Stickstoff stattfand. Der Inhalt des Gefässes wurde

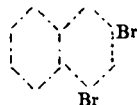
einige Stunden der Ruhe überlassen und alsdann erhitzt, wobei sich ein ferneres Entweichen von Stickstoff bemerklich machte, der Ueberschuss an Alkohol schliesslich abgedampft und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Es schied sich nun ein bräunlicher Theer aus, der nach einigen Stunden fest wurde und nach wiederholten Krystallisationen aus verdünntem Alkohol sich in schöne, weisse Nadeln verwandelte, welche eine von allen bisher gekannten Dibromnaphtalinen verschiedene Verbindung darzustellen schienen. Von den mir bekannten Körpern dieser Zusammensetzung gleicht das neue  $\alpha\beta$ -Dibromnaphtalin am meisten der von Glaser erwähnten  $\beta$ -Modification (Schmelzpunkt  $81^{\circ}$  C.), die später noch von Jolin <sup>1)</sup> beschrieben wurde. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $64^{\circ}$  C.

Mit Hinblick auf die Analogie der Benzolderivate möchte man, wie ich es bereits in meiner schon erwähnten Notiz angedeutet habe, dem  $\beta$ -Bromatom des Dibromnaphtalins in Bezug auf das  $\alpha$ -Bromatom eine Metastellung zuweisen. Bromirt man nach Körner <sup>2)</sup> Parabromacetanilid und verseift das entstandene Dibromacetanilid mit Kali, so erhält man Dibromanilin von der Stellung 1:2:4, welches bei der Einwirkung von Aethylnitrit Metadibrombenzol liefert. So hat von den drei Dibrombenzolen die Metaverbindung (wie dies im Allgemeinen bei allen Metaverbindungen der Fall ist) den niedrigsten Schmelzpunkt. Nach Körner ist:

Para (1:4), Schmp.  $89^{\circ}$ ; Meta (1:3) flüssig bei  $-20^{\circ}$ ;

Ortho (1:2) —  $1^{\circ}$ .

Der niedrige Schmelzpunkt des neuen  $\alpha\beta$ -Dibromnaphtalins bestätigt die Ansicht, dass es eine Metaverbindung ist, und es ist gerechtfertigt seine Constitution wie das folgende Schema zeigt anzunehmen:



Von den zehn theoreisch möglichen Körpern dieser Zusammensetzung sind das eben besprochene und das von Jolin durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Nitronaphtalin erhaltene die einzigen, deren Constitution mit einiger Sicherheit bekannt ist. Glaser und Jolin's  $\beta$ -Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt  $81^{\circ}$  C., welches sie bei der directen Bromirung des Naphtalins erhielten, hat je ein Bromatom in jedem Benzolring, wie man aus der Bildung von Bromnaphthalsäure bei seiner Oxydation schliessen muss. Ich habe dies noch weiter bestätigt, indem ich aus dem fraglichen Dibromnaphtalin Jolin's Dibromnitronaphtalin darstellte, dies durch Zink und Salzsäure in al-

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim, [2], XXVIII, 514—518.

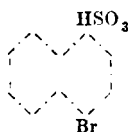
<sup>2)</sup> Gazz. Chim. Ital. IV, 329.

koholischer Lösung <sup>1)</sup> reducirte, den Alkohol verjagte, das Zink mit einem Ueberschuss von Kalilauge ausfällt und die theerige Base durch wiederholtes Abdampfen mit verdünnter Salpetersäure oxydirte. Es wurde auf diese Weise eine Bromphtalsäure erhalten, welche beim Erhitzen ein schönes, krystallinisches Sublimat des von Guareschi <sup>2)</sup> dargestellten Anhydrids vom Schmelzpunkt 207° gab.

Der oben gegebene Beweis für die Constitution des neuen Metadibromnaphtalins ist indirecter Natur und hauptsächlich von der Analogie mit den entsprechenden Benzolverbindungen hergeleitet. Ich beabsichtige weitere Versuche auszuführen, um eine mehr directe Stütze für meine Ansicht der Constitution dieser und der anderen Dibromnaphtaline zu haben und hoffe, auf einem anderen Wege zum Metaderivat zu gelangen, ohne die Diazoreaction benutzen zu müssen, welche Methode, wie bekannt, nur geringe Ausbeuten liefert.

#### Constitution der $\alpha$ -Bromnaphtalinsulfosäure.

Um meine Versuche auf andere Derivate des Naphtalins auszu dehnen, stellte ich mir die bereits von Laurent <sup>3)</sup>, Otto und Mories <sup>4)</sup> und Darmstädter und Wichelhaus <sup>5)</sup> durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Bromnaphtalin erhaltene Bromnaphtalinsulfosäure dar. Das Natriumsalz wurde durch wiederholte Krystallisationen <sup>6)</sup> gereinigt, dann in warmer, alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt und der Ueberschuss an Permanganat mit Eisensulfat zerstört. In der Lösung fand sich nach dem Filtriren Phtalsäure vor, welche durch den Schmelzpunkt ihres Anhydrids und die Fluoresceïnreaction identificirt wurde. Dies beweist, wie vorherzusehen war, dass die Sulfogruppe sich in demselben Benzolring wie das  $\alpha$ -Bromatom befindet und dass, übereinstimmend mit dem Gesetz, dass die  $\alpha$ -Wasserstoffatome in solchen Fällen gewöhnlich zuerst ersetzt werden, die obige Sulfosäure höchst wahrscheinlich eine Paraverbindung ist.



<sup>1)</sup> Reducirt man mit Zinnchlorid in alkoholischer Lösung, so erhält man ein Zinndoppelsalz, welches nicht durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Nitrodibromnaphtalin wird in alkoholischer Lösung nicht von Schwefelwasserstoff reducirt.

<sup>2)</sup> Gazz. Chim. Ital. VII, 24—25.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 1849.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 147, 164.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 152, 303.

<sup>6)</sup> Durch Hinzufügen von verdünnter Schwefelsäure zu den Mutterlaugen wurde ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, welcher weiter untersucht werden soll.

Diese Constitution ist eine fernere Bestätigung der Analogie zwischen den Naphtalin- und Benzolderivaten, da Couper<sup>1)</sup> und später Nölting<sup>2)</sup> fanden, dass die Substitution der Sulfogruppe für Wasserstoff im Brombenzol zu einer Parabrombenzolsulfosäure führt.

Beim Schmelzen des bromnaphtalinsulfosauren Natriums mit Aetznatron wurde kein Bromnaphtol, sondern nur harzige Zersetzungsprodukte erhalten. Durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung wurde es zum Theil zu Naphtalin reducirt. Kocht man die alkalische Lösung des Salzes mit Zinkstaub, filtrirt das Zink ab, verdampft die Lösung zur Trockne und schmilzt den erhaltenen Rückstand mit Aetzkali, so erhält man eine Schmelze, welche nach dem Auflösen und Ansäuern eine krystallinische Fällung von Nadeln einer phenolartigen, kein Brom mehr enthaltenden Substanz giebt, die weiter untersucht werden soll. Beim Behandeln mit Zinkstaub in saurer Lösung entsteht ein Körper, welcher aus dieser Lösung in schönen, glänzenden Schuppen krystallisirt und mit dessen Untersuchung ich soeben beschäftigt bin.

London, Atlas Works, Hackney Wick, den 22. September 1879.

#### 496. C. Loring Jackson und J. Fleming White: Ueber eine Synthese des Anthracens.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Harvard Universität.]  
(Eingegangen am 9. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Synthese des Anthracens ist schon sehr oft bewerkstelligt worden, aber niemals durch eine Methode, die die Constitution vollständig aufzuklären genügt, weil, während viele Versuche zeigen, dass die zwei Kohlenstoffatome an dem einen Kern in der Orthostellung anhaften, keiner über die Stellung im zweiten Kern Rechenschaft giebt ausser der Synthese eines Dioxyanthrachinons von Baeyer und Caro<sup>3)</sup> aus Phtalsäureanhydrid und Hydrochinon, die die Parastellung sehr unwahrscheinlich macht. Es schien uns daher wünschenswerth, die Einwirkung von Natrium auf Orthobrombenzylbromid zu untersuchen, weil, wenn Anthracen dadurch gebildet würde, die Orthostellung in beiden Kernen bewiesen wäre.

Wird mit Aether verdünntes Orthobrombenzylbromid mit einem Ueberschuss von Natriumscheiben gelinde erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein, und nach kurzer Zeit ist der Geruch des Ortho-

<sup>1)</sup> Compt. rend. XLVI, 230.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VIII, 352.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VII, 968.