

425. A. Weber: Beiträge zur Kenntniss des Dioxynaphthalins.
 (Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie Ebert und Merz¹⁾ gefunden haben, entstehen beim Erhitzen von Naphtalin mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zwei isomere Disulfosäuren; sie sind als α - und β -Naphtalindisulfosäure unterschieden worden. Die α -Säure geht beim Schmelzen mit Aetzkali in ein gut charakterisiertes Dioxynaphthalin über.

Ich habe schon vor mehreren Jahren beobachtet, dass diese Dioxyverbindung farbige Condensationsprodukte liefern kann; sie schienen damals in tinctorieller Beziehung Beachtung zu verdienen, was indessen nach der Entdeckung des Xylidinroths nicht mehr der Fall war, weshalb ich von der Fortsetzung der begonnenen Versuche abgestanden bin; doch dürften einige bei dem obigen Anlasse über die Darstellung sowie über die Eigenschaften des Dioxynaphthalins gewonnene Erfahrungen nicht ohne Interesse sein und will ich dieselben, da auch Armstrong²⁾ mit der Untersuchung von Dioxy-naphthalinen beschäftigt ist, nicht länger zurückhalten.

Die α -Naphtalindisulfosäure habe ich bei genauer Befolgung der von Ebert und Merz gegebenen Vorschrift (l. c. s.), ohne irgend welche Ausnahme durchaus regelmässig erhalten; auch entsprach die Ausbeute den gemachten Mittheilungen.

Da übrigens das Calciumsalz der α -Säure rasch, dasjenige der β -Säure ganz langsam sich löst, so bietet die Trennung dieser Säuren keine Schwierigkeiten. Das rohe α -Calciumsalz schoß auch bei meinen Versuchen für gewöhnlich zuerst, wie angegeben wird, nur in körnigen Bildungen an, andere Male entstanden jedoch sofort lange dünne Nadeln. Letzteres scheint namentlich dann der Fall zu sein, wenn das angewandte Naphtalin sehr rein war und dessen Reaktion mit der Schwefelsäure glatt verlaufen ist. Bekanntlich krystallisiert das reine α -Calciumsalz stets in feinen, weissen Nadeln.

Ebert und Merz haben bei der Darstellung des Dioxynaphthalins die Kaliumverbindung der α -Naphtalindisulfosäure und Aetzkali benutzt; wie sich jedoch zeigte, kann man statt dessen ohne Nachtheil das Natrium- oder Calciumsalz, sowie Aetznatron anwenden. Um über die günstigsten Verhältnisse bei der Darstellung des Dioxynaphthalins Aufschluss zu erhalten, habe ich einige Versuche vorgenommen.

Das Natrium- oder Calciumsalz der α -Naphtalindisulfosäure wurde in einem ziemlich geräumigen Kolben in möglichst wenig Wasser

¹⁾ Diese Berichte IV, 609.

²⁾ Chem. N. 48, 288, 24. (16.) Juli.

gelöst, dann mit der $\frac{1}{2}$ fachen Menge an Aetznatron versetzt und im Oelbad erhitzt. Hierbei ist Vorsicht angezeigt, weil die Mischung, so lange noch Wasserdampf auftritt, stark schäumt und dabei auch leicht übersteigt. Die Temperatur des Oelbades wurde bei den ersten Versuchen auf 250° erhalten; es hat sich dann aber in der Folge gezeigt, dass man zur Beschleunigung der Umsetzung, ohne eine weitergehende Zersetzung befürchten zu müssen, auf $290-300^{\circ}$ erhitzen darf. Bei Anwendung von kleinen Mengen des Calciumsalzes, einigen Gramm, war die Reaktion nach 2—3 Stunden vollständig, während bei grösseren Mengen die Umsetzung in Folge der schlechten Wärmeleitung der Reaktionsmasse erheblich mehr Zeit erforderte. Als bei einem grösseren Versuche mehrere Kilo α -naphtalinsulfosaures Calcium mit Aetznatron im entsprechenden Verhältniss geschmolzen wurden, war nach 48 Stunden die Masse in der Mitte des Kessels nur höchst unvollständig verändert, wogegen die näher an der Kesselwand liegenden Theile eine sehr schöne Ausbeute an Dioxynaphtalin ergaben. Der ungleichmässigen Reaktion wird wohl durch eine passende Rührvorrichtung abzuhelpfen sein. Während des Schmelzens färbt sich die Masse meistens bräunlich und es ist dann das daraus abgeschiedene Produkt auch mehr oder weniger gefärbt. Wird dagegen während des Schmelzens die Luft durch eine Wasserstoffatmosphäre verdrängt, so bleibt die ganze Masse weiss, oder sie färbt sich doch nur schwach gelblich und liefert dann ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Versetzt man die erhaltene Schmelze mit überschüssiger Salzsäure, so scheidet sich der grösste Theil des entstandenen Dioxynapthalins aus, die noch gelöste Substanz lässt sich leicht mit Aether oder Essigäther ausziehen. Uebrigens wird speciell die ätherische Lösung an der Luft bald dunkel; sie hinterlässt dann beim Abdunsten durch harzige Einmischung stark verunreinigte Substanz, deren Reinigung bedeutende Schwierigkeiten bietet. Destillirt man dagegen den Aether gleich ab und krystallisiert den Rückstand sofort um, so kann eine solche Zersetzung in der Regel vermieden werden.

Beim Schmelzen nicht zu grosser Mengen der α -Naphtalindisulfäsäure mit Aetznatron unter Abschluss der Luft durch Wasserstoff, war die Ausbeute an Dioxyverbindung eine sehr günstige. Ich erhielt bis 95 pCt. des theoretischen Betrags.

In heissem Wasser löst sich das Dioxynaphtalin sehr leicht auf und schiesst beim Erkalten meistens in feinen, weissen Nadelchen an, doch wurden auch in einigen Fällen rautenförmige Blättchen beobachtet. Aether und Alkohol lösen es sehr leicht, während Ligroin und Benzol verhältnismässig nur wenig davon aufnehmen. Reines, namentlich aus Benzol umkrystallisiertes Dioxynaphtalin verändert sich an der Luft nicht, während etwas verunreinigtes Produkt mit der Zeit eine langsame Zersetzung erleidet.

Der Schmelzpunkt des Dioxynaphtalins von verschiedener Darstellung wurde zwischen 184—185° gefunden. Obwohl die Verbindung schon bei 170° anfängt zusammenzuschrumpfen und dunkel zu werden, erfolgt das Schmelzen bei der oben erwähnten Temperatur dennoch auf einmal. — Uebrigens kann man dem Dunkelwerden durch rasches Erhitzen namentlich etwas grösserer Portionen nahezu, und wenn in einer Wasserstoffatmosphäre operirt wird, vollständig begegnen. Ich erhielt unter solchen Umständen ein schön weisses Sublimat, welches wiederum bei 184—185° schmolz. Nach den obigen Erfahrungen muss wohl die Luft auf das erhitzte Naphtol zersetzend einwirken.

Die alkalischen Lösungen des Dioxynaphtalins verschiedener Darstellung verhielten sich an der Luft nicht immer gleich, während die einen erst nach längerer Zeit sich färbten, trat die Färbung in andern Fällen ans noch nicht genauer bekannten Gründen weit rascher ein und ist wohl dieses verschiedene Verhalten auf spurweise Einmengungen zurückzuführen.

Wird Dioxynaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 120° erhitzt, so entsteht eine Sulfosäure, deren Calciumsalz in Wasser sehr leicht löslich ist, aber aus einer concentrirten Lösung nach längerem Stehen in feinen Nadelchen krystallisiert. Erhitzt man dagegen mit Schwefelsäure auf 160—180°, so entweicht Schwefeldioxyd und es hinterbleibt eine dunkle Masse, die je nach dem Grade der Einwirkung sich entweder schon in Wasser oder aber nur in Alkalien und zwar normal immer schön kirsroth löst. Das nur in Alkalien lösliche Produkt fällt auf Zusatz einer Säure aus seinen Lösungen in rothen Flocken aus. Seide und Wolle werden von diesem Körper roth eingiert.

Aehnlich gefärbte Körper entstehen auch beim Erhitzen des Dioxynaphtalins mit Chlorzink oder indem man ersteres mit concentrirter Salzsäure unter Verschluss während ein Paar Stunden bei 160—180° erhält. Die letztere Bildungsweise erinnert an die Bereitung des von Barth¹⁾ durch Erhitzen von Resorcin mit Salzsäure dargestellten, ebenfalls roth gefärbten Körpers, welchen er als einen Aether des Resorcins betrachtet. Es ist anzunehmen, dass man es hier mit einem analog zusammengesetzten Dioxynaphtalinderivat zu thun hat.

Der Hydroxylwasserstoff des Dioxynaphtalins lässt sich leicht durch Alkohol- und Säureradicale ersetzen und habe ich in dieser Weise den Methyl-, Acetyl- und Benzoyläther erhalten.

¹⁾ Diese Berichte IX, 308.

Methyläther des Dioxynaphthalins, $C_{10}H_6 < \frac{OCH_3}{OCH_3}$.

Es wurden die theoretisch verlangten Mengen von Dioxynaphthalin, Jodmethyl und Kalibhydrat mit Methylalkohol versetzt und dann einige Zeit in zugeschmolzenen Röhren bis über 100° erhitzt, wobei eine schmutzig grün bis braun gefärbte Masse entstand. Ich habe schliesslich den Methylalkohol abgedampft, dann den Rückstand mit Wasser destillirt; hierbei ging ein weisser Körper über, der zunächst fein suspendirt war und das Destillat blos milchig trübte, sich jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch absetzte. Er ist in Alkohol sowie in Eisessig leicht löslich und schiesst aus diesen Lösungen in weissen Blättchen an, auch sublimirt er leicht. Sowohl die aus Alkohol umkrystallisierte wie auch die sublimirte Substanz schmolz bei 134° .

Ihre Analyse ergab die, für die Formel: $C_{10}H_6 < \frac{OCH_3}{OCH_3}$, verlangten Werthe.

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff . . .	76.37	76.59 pCt.
Wasserstoff . . .	6.49	6.38 -

Diacetyldioxynaphthalin: $C_{10}H_6 < \frac{OC_2H_3O}{OC_2H_3O}$.

Chloracetyl wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dioxynaphthalin ein und bei gelinder Erwärmung wird die Chlorwasserstoffentwicklung sehr lebhaft. Das Reaktionsprodukt lässt sich durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol leicht in weissen, glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 129° schmelzen. Ihre Analyse bestätigte die erwartete Formel: $C_{10}H_6 < \frac{OC_2H_3O}{OC_2H_3O}$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff . . .	68.84	68.84 pCt.
Wasserstoff . . .	4.96	4.92 -

Dibenzoyldioxynaphthalin.

Wird Dioxynaphthalin mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt plötzlich eine sehr lebhafte Salzsäureentwicklung ein, zugleich verflüssigt sich die Masse, indem sie bald darauf eine teigartige Beschaffenheit an. Entfernt man das überschüssige Benzoylchlorid durch verdünnte Sodalösung, so bleibt ein weisser Körper zurück, der sich leicht ans Alkohol in Blättchen ankristallisiren lässt. Die mehrmals umkristallisierte Substanz schmilzt bei $138-139^{\circ}$ und ergab bei der Verbrennung Werthe, wie sie die Formel: $C_{10}H_6 < \frac{OC_7H_5O}{OC_7H_5O}$ verlangt.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff . . .	77.92	78.26 pCt.
Wasserstoff . . .	4.39	4.12 -

Schliesslich sei noch erwähnt, dass bei Versuchen, aus der β -Naphtalindisulfosäure ein dem besprochenen Dioxynaphthalin correspondirendes Naphtol darzustellen, nur Spuren eines krystallinischen Körpers erhalten wurden.

Zürich, Universitätslaboratorium, 1. October 1881.

426. K. Heumann: Die Ursachen des Nichtleuchtens der Bunsen'schen Flamme.

(Eingegangen am 13. October.)

Im letzten Heft dieser Berichte (S. 1925) behandelte Herr R. Blochmann nochmals die Frage nach der entleuchtenden Wirkung der Luft im Bunsen'schen Brenner und zwar in einer mit meiner Anschauung nicht ganz übereinstimmenden Weise; doch scheinen die zwischen uns obwaltenden Differenzen weit eher in der Ausdrucksweise als in prinzipiell verschiedener Auffassung der Processe zu beruhen. Indem ich mich begnügen, um die Diskussion nicht in die Länge zu ziehen, bezüglich meiner durchaus ablehnenden Kritik des sogenannten Wibel'schen Versuches und der daraus gezogenen Schlüsse nochmals auf das früher¹⁾ von mir Gesagte zu verweisen, muss ich auf den Hauptpunkt der Blochmann'schen Erörterungen — die bei der Entleuchtung mit Luft stattfindenden Vorgänge — kurz zurückkommen.

Als feststehend nehmen wir Beide an, dass der in reichlicher Menge in die Flamme eintretende Sauerstoff durch sofortige Oxydation des Kohlenstoffs entleuchtend wirkt, und ferner, dass durch Beimischung von Stickstoff zum Leuchtgas in Folge von Wärmebindung und Verdünnung der Flammengase ebenfalls Entleuchtung herbeigeführt wird. Den fast selbstverständlichen Schluss, bei gleichzeitiger Beimischung von Sauerstoff und Stickstoff (Luft) seien sowohl Oxydation, als auch Verdünnung und Wärmebindung gemeinschaftlich als Entleuchtungsursachen wirksam, weigert sich Hr. Blochmann anzuerkennen und will nur den eintretenden Sauerstoff als Ursache gelten lassen.

Wenn Hr. Blochmann die Flamme des Bunsen'schen Brenners bei geöffnetem und geschlossenem Luftschieber hinsichtlich ihres

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1250. Ann. Chem. Pharm. 181, 129 ff.