

zu entsenden. In der nächsten Zeit gedenke ich, das stänglich kry-  
stallisirte Zinn, welches doch wohl eine eigenthümliche allotropische  
Modification darstellt, einer genauen Untersuchung von chemischer  
und physikalischer Seite zu unterwerfen, und behalte mir vor, darüber  
weitere Mittheilungen zu machen.

#### 44. L. Darmstädter und H. Wichelhaus: Ueber einige Abkömmlinge des Naphtols und ein Naphtobioxyd.

Wir haben schon seit einiger Zeit Versuche angestellt, Nitro-  
Derivate des Naphtols darzustellen, und sind dabei auf unerwartete  
Schwierigkeiten gestossen.

Bei Behandlung des Naphtols mit Salpetersäure von verschieden-  
ster Concentration und unter mannigfacher Abänderung der Bedin-  
gungen, ist es bisher nicht gelungen, charakterisirte Producte zu erhalten.

Dagegen bot sich ein anderer Weg, zu den gesuchten Körpern  
zu gelangen, der sich bei dem ersten Versuche als sehr glatt erwies,  
nämlich die Anwendung der Naphtolsulfosäure, die inzwischen von  
Schäffer \*) beschrieben wurde.

Wird eine Lösung dieser Säure in Salpetersäure eingetragen, so  
tritt nach kurzer Zeit Rothfärbung und in deren Folge Ausscheidung  
eines gelben Körpers ein, der sich leicht durch Filtration trennen und  
durch Umkrystallisiren rein erhalten läßt.

Dieser Körper ist das von Martius beschriebene \*) Binitronaphtol  
mit allen Eigenschaften, die der genannte Chemiker beobachtete.

Wir fügen hinzu, daß der Schmelzpunkt desselben (verglichen  
mit einem Präparat von Martius) bei 138° liegt und daß der Körper  
namentlich aus einer heißen Chloroform-Lösung in wohl ausgebildeten  
gelb durchscheinenden Prismen krystallisirt.

Wir sind durch die Bereitwilligkeit der HH. Martius und Men-  
delssohn in den Stand gesetzt, diese Darstellung in größerem Maas-  
stabe zu versuchen und zweifeln nicht, daß sich dieselbe mit Vortheil  
verwenden lassen wird.

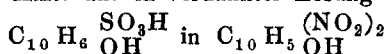
Auch verdient die Reaction als solche Interesse: die Verdrängung  
des Schwefelsäure-Restes durch die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$ , die vor Kurzem  
auch von Schmitt und Glutz an der Nitrophenolschwefelsäure bei  
Behandlung mit concentrirter Salpetersäure beobachtet wurde\*), geht in  
unserm Falle mit ausnehmender Leichtigkeit vor sich.

\*) Diese Berichte Jahrg. II, S. 90.

\*\*) Zeitschrift f. Chemie. N. F. Bd. 4. S. 80.

\*\*\*) Diese Berichte Jahrg. II, S. 52.

Schon in der Kälte und in verdünnter Lösung verwandelt sich:



Die Angaben beziehen sich ausschliesslich auf  $\alpha$  Naphtol; mit dem von Schäffer (l. c.) beschriebenen  $\beta$  Naphtol lässt sich auch auf diesem Wege kein bestimmtes Product erhalten.

Diese Verschiedenheit der beiden Naphtole, die sich kurz als Aehnlichkeit des  $\alpha$  Naphtols mit dem Phenol und abweichendes Verhalten des  $\beta$  Naphtols bezeichnen lässt, tritt auſser in den von Schäffer beschriebenen Umwandlungen auch noch in dem Prozesse hervor, der zu dem Chloranil entsprechenden Producten führt.

Aus dem  $\alpha$  Naphtol erhält man durch Behandlung mit chloresurem Kalium und Salzsäure nach zweckmäſsiger Reinigung den von Laurent beschriebenen Körper, den kürzlich Gräbe als Bichlornaphtochinon charakterisirt hat. Wir fanden den Schmelzpunkt bei  $190^{\circ}$  (corr.), während Gräbe  $189^{\circ}$  angiebt. Die Eigenschaften entsprechen vollkommen den genauen Angaben des letzteren Chemikers. Die Darstellung aus Naphtol ist nicht nur die rationellste, sondern auch sehr einfach und ergiebig. Man entfernt die öligen Beimengungen, die bei dem Prozesse entstehen, am Besten durch Kochen mit Thierkohle.

Bei Anwendung von  $\beta$  Naphtol wurden nur ölige und harzige Producte erhalten.

Von den verschiedenen Wegen, die sich zur Darstellung von Bioxyl-Derivaten des Naphtalins andeuten, ist bisher nur einer von Erfolg gewesen.

Durch Schmelzen der Naphtalinbisulfosäure mit Kali, Auflösen in Wasser und Fällern mit Salzsäure erhält man ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Product, welches die der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})_2$  entsprechende Zusammensetzung hat.

Gefunden 75,11% C und 5,04% H.

Berechnet 75,00% C und 5,00% H.

Das Naphtobioxyl ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in heifsem Wasser. Die aus diesen Lösungsmitteln erhaltenen Nadeln fallen beim Trocknen zu einem silberglänzenden Pulver zusammen, können aber durch Sublimation in consistenterer Form erhalten werden.

Die nicht ganz reinen Lösungen zeigen auffallenden Dichroismus von Blau und Braun.

Beim Erhitzen im Röhrchen färbt sich das Bioxyl bei  $230^{\circ}$  gelb, dann braun, ohne zu schmelzen.

Da die bisher alleinstehende Umwandlung des Phenols in Salicylsäure vermittelt Natrium und Kohlensäure in der Darstellung der

\*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Jahrg. CXLIX, S. 4.

Carbonaphtolsäure aus  $\alpha$  Naphthol\*) eine Analogie gefunden hat, so haben wir versucht, dieser interessanten Reaction durch Anwendung des Naphthobioxyls als zweiwerthigen und der Pyrogallussäure als dreiwertigen Phenols weitere Ausdehnung zu geben.

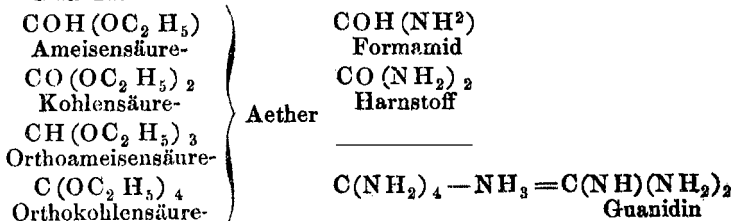
Die rein negativen Resultate dieser Versuche scheinen der erwähnten Reaction eine nur beschränkte Anwendung zu lassen.

Das Naphthobioxyllöst sich dagegen mit Leichtigkeit in einfache Abkömmlinge, Aether u. s. w. überführen, auf die wir später zurückkommen werden.

#### 45. H. Wichelhaus: Ueber Umwandlungen des Orthoameisensäure-Aethers.

Wenn man neben die Reihe der Aether von 1 Atom C., welche die theoretisch wichtiger, aber der Mehrzahl nach hypothetischen Hydrate des Kohlenstoffs repräsentiren, eine zweite hinzustellen versucht, welche dasselbe Element in Verbindung mit Ammoniak-Resten zeigt, so bleibt in der letzteren eine Lücke: es fehlt, damit sie vollständig sei, der Körper, welcher dem sogenannten dreibasischen Ameisensäure-Aether entspricht. Ich nenne den letzteren „Orthoameisensäure-Aether“, im Anschluss an Odling's Bezeichnung „Orthokohlensäure-Aether“ für die von Bassett dargestellte vierbasische Verbindung.

Man hat:



Da es nun A. W. Hofmann gelungen ist, den Orthokohlensäure-Aether mittelst Ammoniak in Guanidin überzuführen, ebenso wie Ameisensäure- und Kohlensäure-Aether sich in Formamid und Harnstoff verwandeln, schien es nicht schwer, die erwähnte Lücke auszufüllen.

In der That wird der Orthoameisensäure-Aether in gleicher Weise durch Erhitzen mit wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren innerhalb weniger Stunden umgewandelt; man erhält beim Abdampfen der Lösung Krystalle, die Anfangs neutral und nach kurzer Zeit sauer reagiren: ameisen-saures Ammoniak.

\*) Eller, diese Berichte Jahrg. I, S. 248.