

Arsensäure davon getrennt wird und nebst dem Eisenoxyd in Lösung geht. Das Gemenge von oxalsaurem Nickel und Kobalt wird vollkommen ausgewaschen; beide können dann nach Langier's Verfahren durch Ammoniak getrennt werden.

Enthielt das Erz Kupfer, so könnte dieses, vor der Fällung mit kohlensaurem Natron, durch mit Wasserstoffgas reducirtes, fein vertheiltes Eisen gefällt werden, worauf freilich die aufgelösten Eisenmassen höher oxydirt werden müssen.

Speiskobalt kann vorher geschmolzen und dadurch ein grosser Theil des Arsens entfernt werden.

140. Albert Atterberg: Zur Kenntniss der α -Derivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 26. März.)

In einem früheren Aufsatz (d. Ber. IX, 1734) habe ich über die Constitution der mit β , γ und ζ bezeichneten Dichlornaphtaline meine Auffassung mitgetheilt. Für die Richtigkeit der da selbst gezogenen Schlüsse kann ich jetzt noch einige Thatsachen als Beweise anführen.

Für das in Nadeln krystallisirende, bei $67-68^{\circ}$ schmelzende β -Dichlornaphtalin habe ich, seiner Darstellung aus α -Nitronaphtol zufolge, den Schluss gezogen, dass es seine beiden Chloratome in derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls enthalten muss. Es ist mir jetzt gelungen, einen mehr directen Beweis dafür zu geben, durch Ueberführung des β -Dichlornaphtalins in eine Dichlorphtalsäure. Das β -Dichlornaphtalin wurde zu diesem Zweck mit Salpetersäure von 1.3 Volumg. längere Zeit gekocht. Nach Verdampfen der Salpetersäure wurde aus dem öligen Rückstand die entstandene Dichlorphtalsäure durch Wasser extrahirt. Zur Reinigung wurde sie dann umkrystallisirt und endlich sublimirt. Das resultirende Anhydrid bildete hübsche, glänzende Nadeln von dem Schmelzpunkt $185-186^{\circ}$. Die Analyse desselben ergab: Cl = 32,39; C = 43,50; H = 1,61 (ber. Cl = 32,72; C = 44,24; H = 0,92). Wahrscheinlich ist die Säure mit der von mir aus δ -Trichlornaphtalin gewonnenen Dichlorphtalsäure identisch.

Von dem in Schuppen krystallisirenden, bei 107° schmelzenden γ -Dichlornaphtalin habe ich in dem genannten Aufsatz gefolgert, dass es die beiden Chloratome in verschiedenen Naphtalinhälften enthalten muss. Ich habe jetzt versucht, auch dieses Dichlornaphtalin wie das vorige in eine Phtalsäure überzuführen. Ich bekam aber so eine Nitrochlorphtalsäure $C_8H_2ClNO_2(CO \cdot OH)_2$, welche ich in ihr Anhydrid und Kaliumsalz übergeführt habe. Das Anhydrid zer setzte sich bei erneuerter Sublimation. Das Kaliumsalz war sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirte bei langsamem Verdunsten in grossen

Krystallen, die beim Erhitzen über 300° explodirten. Bei der Analyse desselben wurde erhalten: K = 24.47; Cl = 10.97; N = 4.18, was der Formel $C_6 H_2 Cl N O_2 (CO \cdot OK)_2$ entspricht (ber. K = 24.37; Cl = 11.03; N = 4.35). Dieselbe Säure scheint beim Kochen des (noch nicht genauer untersuchten) Tetrachlorids des γ -Dichlornaphtalins mit Salpetersäure, wie auch aus dem flüssigen α -Monochlornaphtalin zu entstehen. Eine stickstofffreie Monochlorphtalsäure konnte ich nicht erhalten. Die Entstehung der Nitromonochlorphtalsäure, also einer nur einfach chlosubstituirtten Phtalsäure aus dem γ -Dichlornaphtalin beweist die Richtigkeit meines Schlusses über die Constitution des letzteren.

In dem vorigen Jahrgange der Berichte (S. 1731) habe ich ein Amidochlornaphtalin beschrieben, das ich dargestellt habe, um dasselbe, wenn möglich, in das rhomboëdrische ζ -Dichlornaphtalin (Schmelzp. 83°) überzuführen. Dieses Amidochlornaphtalin wurde aus Nitro- γ -Dichlornaphtalin erhalten. Da letzteres in das bei 131° schmelzende Trichlornaphtalin übergeführt werden kann, und das Trichlornaphtalin allen drei γ -, β - und ζ -Dichlornaphtalinen entspricht (Ber. IX, 1734), so kann gefolgert werden, dass die fragliche Amidoverbindung entweder dem β -Dichlornaphtalin oder dem ζ -Dichlornaphtalin entsprechen muss. Um diese Frage klarzustellen, habe ich das dem β -Dichlornaphtalin wirklich entsprechende Amidochlornaphtalin dargestellt.

Dieses Amidochlornaphtalin wurde bereitete durch Reduction der entsprechenden, bei 85° schmelzenden Nitroverbindung, welche ich in β -Dichlornaphtalin übergeführt habe. Als Reduktionsmittel wurde Zinn und Salzsäure angewandt. Es wurde so ein schwerlösliches Salz erhalten, das sich als zinnfrei erwies und bei der Analyse folgende Zahlen ergab: C = 55.95; H = 4.49; direct fällbares Cl = 16.67 (berechnet C = 56.08; H = 4.21; Cl = 16.58). Hieraus berechnet sich die Formel $C_{10} H_6 Cl NH_2 + H Cl$. Aus der Lösung des Salzes wurde durch Ammon die freie Base abgeschieden. Diese zeigte den Geruch des α -Naphtylamins, oxydirte sich schnell an der Luft und besass den Schmelzpunkt 85—86°.

Aus den genannten Eigenschaften geht hervor, dass dieses neue Amidochlornaphtalin mit dem aus Nitro- γ -Dichlornaphtalin gewonnenen nicht identisch, sondern nur isomer ist, denn das letztere zeigte den Schmelzp. 91° und gab ein leicht lösliches Hydrochlorat.

Es musste demnach die bei 91° schmelzende Base ihrer Constitution nach dem ζ -Dichlornaphtalin entsprechen. Bei Behandlung des Hydrochlorats der Base mit Kaliumnitrit und Salzsäure ist es mir auch gelungen, eine kleine Quantität von den so charakteristischen, rhomboëdrischen Krystalle des ζ -Dichlornaphtalins zu gewinnen, ein neuer Beweis für die Richtigkeit meiner Schlüsse über die Constitution der fraglichen Chlornaphtaline.

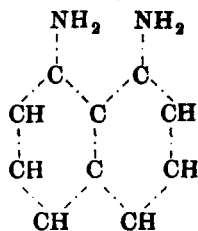
In dem genannten Aufsatz (S. 1736) habe ich übrigens versucht einen Beweis für die Existenz von vier α -Stellungen in dem Naphtalinmolekül zu geben. Ein schäferer Beweis aber als der dort angeführte lässt sich leicht liefern.

Wie Koninck und Marquardt (1872) und ich später (1876) gefunden haben, lässt sich nämlich Nitronaphtalin in α -Monochlornaphtalin überführen. Es nehmen also bei diesen Verbindungen die Nitrogruppe und die Chlorgruppe ganz dieselbe Stellungen ein. Das Monochlornaphtalin aber lässt sich in eine Nitroverbindung überführen und diese dann in β -Dichlornaphtalin (d. Ber. IX, 1187). Das Nitronaphtalin lässt sich seinerseits in zwei verschiedene Dinitronaphtaline überführen und diese in zwei verschiedene Dichlornaphtaline, γ und ζ . Alle drei Dichlornaphtaline, β , γ und ζ enthalten also ein Chloratom in der Stellung der Nitrogruppe des Nitronaphtalins. Die drei übrigen Chloratome der drei Verbindungen müssen zu jenem ersten Chloratom verschiedenartige Plätze einnehmen, weil sonst die drei Verbindungen nicht verschieden sein könnten. Ich habe aber kürzlich bewiesen, dass alle Chloratome der fraglichen Verbindungen die α -Stellung besitzen. Es geht dadurch deutlich hervor, dass sich im Naphtalinmolekül nicht weniger als vier α -Stellungen vorfinden müssen. Das Naphtalin ist also ein sehr symmetrisch gebauter Kohlenwasserstoff, und für die Constitution desselben können nur solche Formeln einen richtigen Ausdruck geben, die wie die Formel Graebe's symmetrisch gebildet sind.

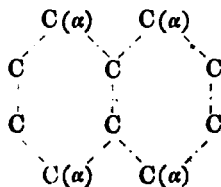
Ueber die gegenseitige Stellung der vier mit α bezeichneten Wasserstoffatome des Naphtalinmoleküls lässt sich bisher nichts mit vollständiger Sicherheit bestimmen. Wichelhaus (1870) und Liebermann (1873) hatten ursprünglich angenommen, dass zwei in demselben Benzolkern vorkommende Gruppen sich zu einander in Orthostellung befinden sollten. Nachdem es aber jetzt für das Chinon des Benzols sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, dass die Sauerstoffatome desselben die Parastellung einnehmen, hat Liebermann kürzlich auch für das Naphtochinon und nahestehende Verbindungen die Parastellung angenommen. Die Existenz des Phenanthrenchinons mit benachbarten Sauerstoffatomen zeigt jedoch, dass die Chinonbildung nicht als sicheres Kennzeichen der Parastellung angewandt werden kann. Ich habe dennoch gleichfalls ähnliche Formeln für die α -Verbindungen des Naphtalins angewandt, und zwar folgender Betrachtungen zufolge.

Aguiar hat bei seiner Untersuchung der aus den Dinitronaphtalinen gewonnenen Diamidonaphtaline gefunden, dass die aus β -Dinitronaphtalin dargestellte Aminbase mit Leichtigkeit condensirte Derivate ungewöhnlicher Art liefert. Unter den von ihm dargestellten mag die durch salpetrige Säure entstehende $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH \\ N \end{array} \right\} N$ genannt

werden Das β -Diamidonaphtalin gleicht also in dieser Hinsicht sehr dem Orthophenylendiamin und verhält sich wie die Orthoverbindungen des Benzols, da nach Ladenburg nur die Orthoverbindungen solche condensirte Derivate liefern. Indessen muss da. β -Diamidonaphtalin als aus β -Dinitronaphtalin entstehend die Amidogruppen in verschiedenen Hälften des Naphtalinmoleküls enthalten. Das Amin kann darum keine wirkliche Orthostellung besitzen; die Amidogruppen können trotzdem eine möglichst benachbarte Stellung einnehmen, und bei Anwendung der Graebe'schen Naphtalinformel kommt man dadurch auf folgende Formel für das β -Diamidonaphtalin:



Es sollte darum die α -Stellung folgende sein:



Um dies endgültig festzustellen, wäre es nöthig, α -Derivate des Naphtalins in Benzolderivate gekauanter Constitution überzuführen. Ich habe in dieser Hinsicht einige Versuche gemacht, die aber noch nicht endgültige Resultate geliefert haben.

Upsala, März 1877.

141. E. Schunck und H. Roemer: Zur Kenntniss des Purpurins. Verwandlung des Purpurins in Chinizarin.

(Eingegangen am 26. März.)

Das Purpurin, jetzt seit nahezu 50 Jahren bekannt, ist seiner interessanten Eigenschaften wegen, und in Folge seiner Bedeutung als Farbstoff Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen. Doch weichen die Resultate derselben zum Theil merklich von einander ab. Die Analysen deuten alle auf eine mehr oder minder grosse Beimengung an Alizarin hin, ausgenommen etwa die von Schützenberger und Schiffert. Erst Graebe und Liebermann beseitigten jeden