

sie zwar geringer als die evakuierten Adsorbate, aber immer noch wesentlich heller als vergleichbare Tropfen. Vorausgesetzt ist natürlich, daß der Farbstoff des Adsorbates durch die Flüssigkeit nicht heruntergelöst wird. Bekanntlich haben wir in Lösungen außer dem fluorescenz-verniedrigenden Einfluß der Lösungsmittel-Moleküle einen zweiten, die Intensität stark herabsetzenden Einfluß durch die auslöschenden Zusammenstöße angeregter Farbstoff-Moleküle mit gleichartigen unangeregten. Zusammenstöße gleichartiger Moleküle scheinen, der Fluorescenz-Ausbeute bei hohen Konzentrationen nach zu schließen, durch die adsorptive Bindung an den Grenzflächen auch in Gegenwart von Wasser weitgehend vermieden zu sein. Dadurch wird die Frage aufgeworfen, in welcher Art die Farbstoff-Moleküle an die Grenzflächen gebunden sind, und wie weit sie in Gegenwart von Wasser in ihrer Beweglichkeit innerhalb der Grenzfläche gehemmt sind. Diese Frage ist wichtig in Hinblick auf die Bindung biologischer, fluoreszierender Farbstoffe an Grenzflächen, auf ihre Beziehung zu anderen, an dieselbe Grenzfläche gebundenen Molekülen, auf die Lebensdauer ihrer Anregungszustände und auf die Energie-Ausbeute des von ihnen absorbierten Lichtes. Wir haben deshalb eine Untersuchung in dieser Richtung angestellt. Sie ist der Inhalt einer folgenden Mitteilung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. In gleicher Weise auch der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg.

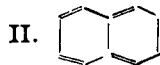
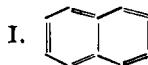
325. Nobuo Nakata:

Versuche zur Frage des Naphthalin-Modells.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Juli 1931.)

Über die Feinstruktur des Naphthalin-Systems besteht trotz zahlreicher, bisher schon diskutierter Vorschläge keine endgültige Klarheit. Aus den Untersuchungen von Bragg¹⁾ weiß man, daß das Naphthalin ein zentrosymmetrisches Gebilde ist; wie aber in diesem Gebilde die 5 vorhandenen Doppelbindungen verteilt sind, ist noch unentschieden. v. Auwers und seine Mitarbeiter²⁾ haben auf Grund ausgedehnter spektrochemischer Untersuchungen die Formel I bevorzugt, haben aber die Annahme hinzugefügt, daß sie kein statisches Modell darstellt, sondern mit Formel II äquivalent ist (in dem Sinne, wie die beiden nach der starren Kekulé'schen



¹⁾ W. H. u. W. L. Bragg, X-rays and crystal structure, 5. Aufl., S. 230ff. Vergl. E. Bergmann u. Mark, B. 62, 750 [1929]. Die Braggsche Auffassung hat Mack, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2468 [1925], durch Bestimmung der mittleren Querschnittsfläche des Moleküls bestätigt.

²⁾ v. Auwers u. Frühling, A. 422, 192 [1920]; v. Auwers u. Krollpfeiffer, A. 480, 230 [1923].

Benzol-Formel denkbaren *ortho*-Dichlor-benzole ineinander übergehen). Diese Auffassung läßt das vorliegende optische Material und auch viele chemische Eigenschaften des Naphthalins verstehen, aber gewisse Tatsachen fordern zu weiteren Untersuchungen heraus. Hierher gehört der Unterschied zwischen α - und β -Stellungen, der sich vor allem darin ausdrückt, daß zu jeder β -Stellung die benachbarte α -, nicht die benachbarte zweite β -Stellung sich als *ortho*-Stellung verhält, wie insbesondere aus dem Verlauf der Kupplung von Diazoverbindungen mit β -Oxy- und β -Amino-naphthalinen hervorgeht³⁾. Dazu kommt noch, daß nach den absorptionsspektroskopischen Untersuchungen von H. de László⁴⁾ zwei benachbarte β -Stellungen (2 und 3 oder 6 und 7) einander nicht ganz gleichwertig sind, daß aber 2 und 6, sowie 3 und 7 völlige Äquivalenz zeigen. Diese und ähnliche Befunde haben bekanntlich Obermiller⁵⁾ dazu geführt, zwischen den Stellungen 2 und 3, sowie 6 und 7 überhaupt keine „normalen“ Bindungen anzunehmen.

Es schien von Interesse, die wesentlichen zur Diskussion stehenden Punkte nach einer neuen Methode zu bearbeiten, und zwar mit Hilfe von Dipolmessungen, die schon in so vielen, insbesondere stereochemischen Fragen zu bemerkenswerten Erfolgen geführt haben. Die untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei die Werte der mit einem *) bezeichneten Substanzen von Höjendahl⁶⁾ stammen.

| Substanz | Dipolmoment $\times 10^{18}$ elektro- stat. Einheit. | Bemerkungen |
|---|--|--------------------------------|
| 1 α -Nitro-naphthalin | 3.88 | Højendahl ⁶⁾ : 3.62 |
| 2 α -Fluor-naphthalin | 1.42 | Parts ⁷⁾ : 1.41 |
| 3 α -Chlor-naphthalin | 1.50 | „: 1.59 |
| 4 α -Brom-naphthalin | 1.48 | „: 1.58 |
| 5 β -Fluor-naphthalin | 1.49 | „: 1.56 |
| 6 β -Chlor-naphthalin | 1.57 | „: 1.72 |
| 7 β -Brom-naphthalin | 1.69 | „: 1.71 |
| 8 2.6-Dichlor-naphthalin | 0.60 | |
| 9 1.4-Dichlor-naphthalin | 0 | |
| 10 2.8 (= 1.7)-Dichlor-naphthalin | 2.58 | |
| 11 .5-Difluor-naphthalin | ~ 0 | |
| 11a 1.5-Dinitro-naphthalin*) | 0.6 | |
| 12 1-Brom-5-nitro-naphthalin | 2.49 | |
| 13 1-Brom-2-fluor-naphthalin | 2.34 | |
| 14 1-Brom-2-jod-naphthalin | 1.80 | |
| 14a 1.8-Dinitro-naphthalin*) | 7.1 | |

³⁾ Weitere Angaben s. bei Obermiller⁵⁾. — Die Bildung von 2-Oxy-3-naphthoesäure aus β -Naphthol kann in diesem Zusammenhang nicht als Argument angeführt werden, weil der Reaktions-Mechanismus der Umlagerung des primär gebildeten Produktes $C_{10}H_7O.COONa$ noch keineswegs geklärt ist.

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 892 [1928].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **126**, 257 [1930]. ⁶⁾ Dissertation, Kopenhagen 1928.

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **10**, 264 [1930]. — Die Publikation von Parts erschien, nachdem die vorliegende Arbeit begonnen war. Seine Zahlen stimmen — bis auf den Wert für das β -Chlor-naphthalin, der bei meinen Messungen durch einen systematischen Fehler entsteht zu sein scheint — mit den obigen genügend überein; sie sind dadurch ein wenig ungenau, daß nur die Brechungsexponenten der α -Verbindungen bestimmt sind, die der β -Verbindungen ersteren gleichgesetzt worden sind, was nach

Aus den Messungen ergibt sich zunächst, daß nur die α -Stellungen im Naphthalin wirklich aromatisch sind, d. h. den Benzol-Kohlenstoffatomen entsprechen. Denn nur die α -monosubstituierten Naphthaline haben dasselbe Dipolmoment wie die entsprechenden monosubstituierten Benzole⁸⁾. Das Moment der β -monosubstituierten Naphthaline hingegen ist durchgehends etwas größer als das der α -Isomeren. Nun ist bekanntlich das Moment von Substituenten in aliphatischer Bindung größer als das in aromatischer, was E. Bergmann, Engel und Sándor⁹⁾ darauf zurückführten, daß der C—Cl-Abstand in aliphatischen Verbindungen größer ist als in aromatischen¹⁰⁾. Der Befund bei den β -substituierten Naphthalinen würde im Sinne dieser Anschauung bedeuten — worauf schon Parts hingewiesen hat —, daß die Substituenten in den β -Stellungen des Naphthalins aliphatisch gebunden sind oder doch weniger aromatisch als in den α -Stellungen. Hier liegt meines Erachtens auch der Grund für die wesentliche Verschiedenheit zwischen 2.3-Dioxy-naphthalin und anderen *ortho*-Dioxy-naphthalinen¹¹⁾; allerdings dürfte es schwierig sein, diese Sonderstellung der β -Kohlenstoffatome im Modell des Naphthalins zum Ausdruck zu bringen.

Daß das Naphthalin auch in Derivaten die Zentrosymmetrie besitzt, die dem unsubstituierten Kohlenwasserstoff, wie erwähnt, zugeschrieben wird, hat die Untersuchung der Substanzen 9—13 gezeigt. Höjendahl⁶⁾ hat zwar für das 1.5-Dinitro-naphthalin ein endliches, wenn auch kleines Moment gefunden, aber die außerordentlich geringe Löslichkeit der genannten Verbindung bringt hier einen recht großen Fehler mit sich. Beim 1.5-Difluor-naphthalin wurde in der Tat ein von 0 nicht zu unterscheidendes Moment gefunden, ebenso beim 1.4-Dichlor-naphthalin. In beiden Fällen bedingt das zentrosymmetrische Naphthalin-Modell, daß die beiden C—Cl-Bindungen und die mit ihnen zusammenfallenden Gruppenvektoren¹²⁾ entgegengesetzt gleich gerichtet sind; da letztere naturgemäß gleich groß sind, heben sie sich auf. Es liegt nun im Wesen der Meßmethodik begründet, daß sehr kleine Momente und solche, die genau 0 sind, nur schwer unterschieden werden können. Für die sichere Beantwortung der Frage, ob die Substituenten in 1- und 5-Stellung wirklich entgegengesetzt gerichtet sind, ist daher ein Molekül am geeignetsten, das zwar in 1.5-Stellung sub-

den Untersuchungen von Auwers³⁾ nicht streng erlaubt ist. In der vorliegenden Arbeit sind alle Brechungsexponenten experimentell bestimmt worden, überdies nicht — wie von Parts — an den reinen Substanzen, sondern in denselben verdünnten Lösungen, deren dielektrische Eigenschaften zur Bestimmung des Dipolmoments gemessen wurden. Es wird in unserem Laboratorium stets so verfahren, weil niemals die Molekularrefractionen (Elektronen-Polarisationen) gleich sind, wenn sie an verdünnten Lösungen oder den homogenen Substanzen bestimmt werden.

⁸⁾ E. Bergmann, Engel und Sándor⁹⁾: Fluor-benzol 1.45; Chlor-benzol 1.56; Brom-benzol 1.49. — Bezüglich des Nitro-benzols vergl. E. Bergmann, Engel u. Sándor, Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 397, u. zw. 405 [1930].

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 10, 106, u. zw. 109 [1930].

¹⁰⁾ So erklärt sich auch der sonst unverständliche — übrigens in unserem Laboratorium bestätigte — Befund von Smyth und Dorate, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 545 [1931], daß Triphenyl-chlor-methan das Moment 1.96 (statt des erwarteten Wertes 1.56) besitzt. Wie auch die chemischen Eigenschaften erkennen lassen, ist hier die C—Cl-Bindung gelockert, d. h. die beteiligten Atome sind auseinandergerückt.

¹¹⁾ vergl. R. Kuhn u. A. Wassermann, Helv. chim. Acta 11, 79, u. zw. 81 [1928].

¹²⁾ vergl. E. Bergmann u. Engel, Ztschr. physikal. Chem. (B) 8, 111 [1930].

stituiert ist, aber mit ungleichen Gruppen, so daß das Moment des Moleküls, das sich durch Subtraktion aus den Momenten der Liganden ergibt, von o verschieden bleibt. Die Untersuchung des 1-Brom-5-nitro-naphthalins hat die Richtigkeit der vorgetragenen Auffassung sichergestellt. Es ist genau gleich der Differenz des Moments 3.98 der Nitrogruppe und des Moments 1.49 des Broms in aromatischer Bindung.

Das Moment des 2.8(1.7)-Dichlor-naphthalins entspricht gleichfalls durchaus dem Modell. Setzt man nämlich das Moment des β -ständigen Chlors (1.72, nach Parts) mit dem des α -ständigen (1.56) zusammen unter dem durch das Modell vorgeschriebenen Winkel von 60° , so ergibt sich als Moment des Moleküls 2.70, was mit dem gefundenen Moment genügend übereinstimmt.

Daß für 1.5-Difluor- und 1.4-Dichlor-naphthalin recht genau das erwartete Moment o gefunden worden ist, hat noch in einem anderen Zusammenhang Interesse. Für Naphthalin ergibt sich nämlich nach den Messungen von Williams und Ogg¹³⁾ ein Dipolmoment von 0.7 und keineswegs der Wert o. Man pflegt kleine Dipolmomente in Fällen, wo sie der Erklärung Schwierigkeiten bereiten, darauf zurückzuführen, daß man die Atom-Polarisationen vernachlässigt hat, deren Berechnung oder auch nur Abschätzung bekanntlich bisher nicht möglich ist. Wenn sich aber für Verbindungen wie 1.5-Difluor- oder 1.4-Dichlor-naphthalin wirklich das Moment o ergibt, so sollte man dasselbe wohl für den unsubstituierten Kohlenwasserstoff erwarten dürfen¹⁴⁾.

Als besonders überraschend muß es nach den vorstehenden Ausführungen bezeichnet werden, daß 2.6-Dichlor-naphthalin nicht das erwartete Moment o, sondern ein endliches, wenn auch kleines Moment besitzt. Wenn der gefundene Wert reell ist — und im Gang befindliche Untersuchungen sollen darüber Aufschluß geben —, so heißt das, daß im 2.6-Dichlor-naphthalin das Ringsystem nicht zentrosymmetrisch, sondern um die beiden Ringen gemeinsame C—C-Bindung gewinkelt ist. Es wäre dann zugleich zu folgern, daß die Struktur der Naphthalin-Verbindungen nicht in allen Fällen identisch zu sein braucht^{14a)}.

Es war schließlich interessant, etwas über die gegenseitige Beeinflussung von *ortho*-ständigen Substituenten am Naphthalin zu erfahren, die von E. Bergmann, Engel und Sándor⁹⁾, sowie von Hassel und Naeshagen¹⁵⁾ am Benzolsystem eingehend studiert worden ist. Die für 1-Brom-2-fluor- und 1-Brom-2-jod-naphthalin gefundenen Dipolmomente lassen sich nicht so deuten, daß man die Einzelmomente der Substituenten unter dem für *o*-Verbindungen „normalen“ Winkel von 60° zusammensetzt.

¹³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 94 [1928].

¹⁴⁾ Nach neuesten Messungen von Williams und Fogelberg, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2096 [1931], ist das Moment des Naphthalins wirklich o.

^{14a)} Nach Williams und Fogelberg (l. c.) soll das Moment des 2.6-Dichlor-naphthalins nicht von o verschieden sein. Doch lassen sich sichere Aussagen, wie nochmals betont sei, bei Verbindungen mit kleinem Moment nicht machen. Es werden in unserem Laboratorium 2.6-disubstituierte Naphthaline mit ungleichen Substituenten geprüft. (Anm. bei der Korrektur.)

¹⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 79 [1931].

Im Sinne der für die *o*-Dihalogen-benzole von den genannten Autoren gemachten Ausführungen hat man auch hier anzunehmen, daß eine „Spreizung“ der *ortho*-Valenzen stattgefunden hat, die auf die Raum-Beanspruchung der Substituenten zurückzuführen ist. Rechnet man aus dem Moment des Moleküls und den Momenten der Substituenten α und β den Winkel ϵ zwischen letzteren aus, was nach der Formel $\mu = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 - 2\alpha\beta \cos(180 - \epsilon)}$ geschieht, so erhält man für 1-Brom-2-fluor- und 1-Brom-2-jod-naphthalin die Winkel 76° und 105° , während für die analogen Benzolderivate die Winkel 80° und 97° berechnet wurden. In Anbetracht der großen Empfindlichkeit dieser Winkelwerte gegen kleine Änderungen der in die Rechnung eingehenden Zahl ist die Übereinstimmung als befriedigend zu bezeichnen; es zeigt sich, daß die Spreizung von dem cyclischen System nicht beeinflusst wird, sondern wirklich nur von der Raum-Beanspruchung der Substituenten abhängt. Es ist zu erwarten, daß auch zwischen *peri*-Substituenten eine Spreizung statthat; weiß man doch, daß die *peri*-Stellung der *ortho*-Stellung nahe verwandt ist¹⁶⁾. Das von Höjendahl (l. c.) für 1.8-Dinitro-naphthalin angegebene Moment scheint dafür zu sprechen, denn ohne Spreizung müßte diese Verbindung das Moment 7.76 (das Doppelte des Nitro-naphthalin-Momentes) besitzen¹⁷⁾. Hier und in einigen anderen Fragen, die sich an die vorstehenden Ausführungen anschließen, sind noch weitere Untersuchungen nötig; sie werden in unserem Laboratorium ausgeführt.

Die Konstitution der untersuchten Verbindungen ergibt sich durchweg eindeutig aus den zu ihrem Aufbau verwandten Methoden; über sie ist im experimentellen Teil berichtet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. E. Bergmann für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit zu danken.

Beschreibung der Versuche.

I. Messungen.

Die Dipolmomente wurden in der von Williams¹⁸⁾ angegebenen, von E. Bergmann, Engel und Sándor⁹⁾ etwas modifizierten Weise bestimmt. Die folgenden Tabellen geben das Zahlenmaterial wieder; in ihnen bedeutet: *c* den Molenbruch, *M* das mittlere Molekulargewicht, ρ die Dichte, ϵ die Dielektrizitätskonstante, *n* den Brechungsexponenten, $P_{1/2}$ und $P_{E1/2}$ Gesamt- bzw. Elektronen-Polarisation der Lösung, *P* und P_E dasselbe für den gelösten Stoff; P_{A+0} ist die (Atom- und) Orientierungs-Polarisation des gelösten Stoffes, die graphisch auf unendliche Verdünnung extrapoliert wird. Aus dem so erhaltenen P_{A+0} errechnet sich das Dipolmoment nach der Gleichung $\mu = 1.273 \sqrt{P_{A+0} \times T_{obs}}$, wo *T* die Meßtemperatur darstellt.

¹⁶⁾ vergl. z. B. die Anhydridbildungs-Neigung der Naphthalsäure und als besonders anschauliches Beispiel die Zerlegung des *N*-Benzolsulfonyl-[γ -nitro-naphthyl-1]-glykokolls durch Mills, Journ. chem. Soc. London 1928, 1291.

¹⁷⁾ Mit dem von Höjendahl angegebenen Wert errechnet sich ein Winkel von ca. 50° zwischen den C—NO₂-Bindungen; doch ist auch hier infolge der geringen Löslichkeit der in Rede stehenden Verbindung die Berechnung noch unsicher.

¹⁸⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 20, Heft 5 [1930].

| <i>c</i> | <i>M</i> | ρ | ϵ | n^2 | $P_{1/2}$ | $PE_{1/2}$ | <i>P</i> | P_E | P_{A+0} |
|---|----------|---------|------------|--------|-----------|------------|----------|-------|-----------|
| 1. 1-Nitro-naphthalin. $t = 19.8^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87888 | 2.2844 | 2.2844 | 26.6050 | 26.6050 | — | — | → |
| 0.01250 | 79.197 | 0.88567 | 2.5713 | 2.2975 | 30.7364 | 26.9975 | 354.5 | 57.8 | 296.7 |
| 0.01626 | 79.544 | 0.88764 | 2.6597 | 2.3013 | 31.9185 | 27.1113 | 353.5 | 57.8 | 295.7 |
| 0.02458 | 80.335 | 0.89212 | 2.8488 | 2.3094 | 34.3362 | 27.3613 | 351.1 | 57.4 | 293.7 |
| 0.03638 | 81.456 | 0.89848 | 3.1242 | 2.3220 | 37.5809 | 27.7306 | 328.3 | 57.5 | 270.8 |

$$P_{A+0}^\infty = 318.0. \quad \mu = 3.88 \times 10^{-18} \text{ e.-st. Einh.}$$

| 2. 1-Fluor-naphthalin. $t = 20.0^\circ$. | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|---------|-------|-------|-------|
| 0 | 78 | 0.87865 | 2.2840 | 2.2840 | 26.6069 | 26.6069 | — | — | → |
| 0.01316 | 78.895 | 0.88470 | 2.3254 | 2.2912 | 27.3256 | 26.8331 | 81.24 | 43.80 | 37.44 |
| 0.02507 | 79.705 | 0.89017 | 2.3678 | 2.2979 | 28.0400 | 27.0413 | 83.77 | 43.94 | 39.83 |
| 0.02537 | 79.725 | 0.89031 | 2.3648 | 2.2975 | 28.0000 | 27.0356 | 81.52 | 43.51 | 38.01 |

$$P_{A+0}^\infty = 42.20. \quad \mu = 1.42 \times 10^{-18} \text{ e.-st. Einh.}$$

| 3. 1-Chlor-naphthalin. $t = 19.2^\circ$. | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|-------|
| 0 | 78 | 0.87959 | 2.2856 | 2.2856 | 26.6006 | 26.6006 | — | — | → |
| 0.02644 | 80.234 | 0.88312 | 2.3670 | 2.3065 | 28.4400 | 27.5631 | 96.17 | 63.00 | 33.17 |
| 0.04489 | 81.793 | 0.88558 | 2.4414 | 2.3217 | 29.9743 | 28.2469 | 101.76 | 63.28 | 38.48 |
| 0.05598 | 82.731 | 0.88707 | 2.4736 | 2.3306 | 30.7207 | 28.6556 | 100.20 | 63.31 | 36.89 |
| 0.06942 | 83.866 | 0.88886 | 2.5258 | 2.3407 | 31.8100 | 29.1427 | 101.64 | 63.22 | 38.42 |

$$P_{A+0}^\infty = 47.75. \quad \mu = 1.50 \times 10^{-18}.$$

| <i>c</i> | <i>M</i> | ρ | ϵ | n^2 | $P_{1/2}$ | $PE_{1/2}$ | <i>P</i> | P_E | P_{A+0} |
|--|----------|---------|------------|------------------|-----------|------------|----------|-------|-----------|
| 4. 1-Brom-naphthalin. $t = 19.5^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87924 | 2.2850 | 2.2850 | 26.6031 | 26.6031 | — | — | → |
| 0.02062 | 80.661 | 0.89151 | 2.3652 | 2.3048 | 28.2963 | 27.4238 | 108.70 | 66.39 | 42.31 |
| 0.02681 | 81.459 | 0.89519 | 2.3938 | 2.3103 | 28.8653 | 27.6619 | 110.96 | 66.08 | 44.88 |
| 0.03465 | 82.368 | 0.89985 | 2.4159 | 2.3179 | 29.3493 | 27.9388 | 105.86 | 65.15 | 40.71 |
| 0.06944 | 86.958 | 0.92054 | 2.5562 | — ¹⁹⁾ | 32.2657 | — | 108.15 | — | 42.28 |

$$P_{A+0}^\infty = 46.25. \quad \mu = 1.48 \times 10^{-18}.$$

| 5. 2-Fluor-naphthalin. $t = 18.6^\circ$. | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|---------|-------|-------|-------|
| 0 | 78 | 0.88030 | 2.2868 | 2.2868 | 26.5975 | 26.5975 | — | — | → |
| 0.02427 | 79.650 | 0.88861 | 2.3750 | 2.2995 | 28.1700 | 27.0913 | 91.40 | 46.95 | 44.45 |
| 0.03665 | 80.492 | 0.89284 | 2.4218 | 2.3063 | 28.9880 | 27.3475 | 91.83 | 47.07 | 44.76 |
| 0.04659 | 81.168 | 0.89624 | 2.4612 | 2.3105 | 29.6640 | 27.5347 | 92.42 | 46.72 | 45.70 |
| 0.06302 | 82.285 | 0.90187 | 2.5200 | 2.3197 | 30.6807 | 27.8783 | 91.39 | 46.84 | 44.55 |

$$P_{A+0}^\infty = 47.0. \quad \mu = 1.49 \times 10^{-18}.$$

| 6. 2-Chlor-naphthalin. $t = 19.5^\circ$. | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|-------|
| 0 | 78 | 0.87924 | 2.2850 | 2.2850 | 26.6031 | 26.6031 | — | — | → |
| 0.01881 | 79.590 | 0.88785 | 2.3644 | 2.2996 | 28.0247 | 27.0956 | 102.17 | 52.78 | 49.39 |
| 0.02597 | 80.195 | 0.89112 | 2.3994 | 2.3052 | 28.6260 | 27.2875 | 104.49 | 52.95 | 51.54 |
| 0.04460 | 81.769 | 0.89965 | 2.4824 | 2.3203 | 30.0587 | 27.7760 | 104.07 | 52.90 | 51.17 |

$$P_{A+0}^\infty = 51.75. \quad \mu = 1.57 \times 10^{-18}.$$

¹⁹⁾ Hier wurden die optischen Werte nicht bestimmt. Als P_E wurde das Mittel aus den drei anderen Werten (65.87) gewählt.

| c | M | ρ | ϵ | n^2 | $P_{1/2}$ | $P_{E1/2}$ | P | P_E | P_{A+0} |
|---|--------|---------|------------|--------|-----------|------------|--------|-------|-----------|
| 7. 2-Brom-naphthalin. $t = 18.5^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87995 | 2.2862 | 2.2862 | 26.6175 | 26.5175 | — | — | → |
| 0.02160 | 80.787 | 0.89972 | 2.3956 | 2.3074 | 28.5081 | 27.2538 | 118.67 | 60.60 | 58.07 |
| 0.02915 | 81.760 | 0.90662 | 2.4245 | 2.3142 | 29.0333 | 27.4713 | 112.84 | 59.25 | 53.59 |
| 0.04315 | 83.566 | 0.91943 | 2.4940 | 2.3284 | 30.2157 | 27.8940 | 112.24 | 58.42 | 53.82 |
| $P_{A+0}^\infty = 60.50$. $\mu = 1.69 \times 10^{-18}$. | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|--|--------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|------|
| 8. 2,6-Dichlor-naphthalin. $t = 14.0^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.88573 | 2.2972 | 2.2972 | 26.5829 | 26.5829 | — | — | → |
| 0.02099 | 80.498 | 0.90318 | 2.32714 | 2.31643 | 27.3350 | 27.1825 | 62.40 | 55.14 | 7.26 |
| 0.02253 | 80.682 | 0.90446 | 2.33073 | 2.31793 | 27.4100 | 27.2275 | 63.28 | 55.9 | 8.09 |
| $P_{A+0}^\infty = 7.68$. $\mu = 0.60 \times 10^{-18}$. | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|--|--------|---------|--------|--------|---------|---------|-------|-------|------|
| 9. 1,4-Dichlor-naphthalin. $t = 19.2^\circ$ ²⁰⁾ . | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87959 | 2.2856 | 2.2856 | 26.6006 | 26.6006 | — | — | → |
| 0.01377 | 79.638 | 0.88594 | — | 2.2981 | — | 27.1481 | — | 66.37 | — |
| 0.01872 | 80.228 | 0.88822 | — | 2.3029 | — | 27.3531 | — | 66.79 | — |
| 0.02816 | 81.351 | 0.89257 | 2.3078 | 2.3099 | 27.6694 | 27.7006 | 64.56 | 65.66 | 1.05 |
| 0.05867 | 84.982 | 0.90664 | 2.3463 | — | 29.0347 | — | 68.09 | — | 2.48 |
| 0.07799 | 87.280 | 0.91555 | 2.3693 | — | 29.8750 | — | 68.59 | — | 1.98 |
| 0.10625 | 90.644 | 0.92858 | 2.3950 | — | 30.9836 | — | 67.85 | — | 2.24 |
| $P_{A+0}^\infty = 0.59$. $\mu = 0$. | | | | | | | | | |

| c | M | ρ | ϵ | n^2 | $P_{1/2}$ | $P_{E1/2}$ | P | P_E | P_{A+0} |
|---|--------|---------|------------|--------|-----------|------------|-------|-------|-----------|
| 10. 2,8(=1,7)-Dichlor-naphthalin. $t = 19.5^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87924 | 2.2850 | 2.2850 | 26.6031 | 26.6031 | — | — | → |
| 0.01258 | 79.497 | 0.88952 | 2.4171 | 2.2960 | 28.6753 | 26.9613 | 191.3 | 55.1 | 136.2 |
| 0.01336 | 79.590 | 0.89016 | 2.4240 | 2.2968 | 28.7703 | 26.9844 | 189.5 | 55.1 | 134.4 |
| 0.02728 | 81.246 | 0.90153 | 2.5702 | 2.3105 | 30.9629 | 27.3988 | 186.4 | 55.8 | 130.6 |
| $P_{A+0}^\infty = 140.0$. $\mu = 2.58 \times 10^{-18}$. | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|--|--------|---------|--------|--------|---------|---------|-------|-------|------|
| 11. 1,5-Difluor-naphthalin. $t = 21.8^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87652 | 2.2803 | 2.2803 | 26.6177 | 26.6177 | — | — | → |
| 0.02686 | 80.310 | 0.89140 | 2.2971 | 2.2914 | 27.1950 | 27.1119 | 48.12 | 45.02 | 3.10 |
| 0.05627 | 82.839 | 0.90770 | 2.3122 | 2.3039 | 27.7713 | 27.6494 | 47.12 | 44.95 | 2.17 |
| $P_{A+0}^\infty = 2.64$. $\mu \sim 0$. | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|---------|-------|------|-------|
| 12. 1-Brom-5-nitro-naphthalin. $t = 21.8^\circ$. | | | | | | | | | |
| 0 | 78 | 0.87652 | 2.2803 | 2.2803 | 26.6177 | 26.6177 | — | — | → |
| 0.00669 | 79.165 | 0.88646 | 2.3441 | 2.2887 | 27.6318 | 26.8350 | 177.1 | 59.1 | 118.0 |
| 0.01005 | 79.749 | 0.89145 | 2.3851 | 2.2931 | 28.2573 | 26.9444 | 189.7 | 59.1 | 130.6 |
| 0.01429 | 80.486 | 0.89773 | 2.4323 | 2.3000 | 29.0393 | 27.1044 | 196.1 | 60.7 | 135.4 |
| 0.01494 | 80.600 | 0.89871 | 2.4461 | 2.3005 | 29.1700 | 27.1213 | 197.4 | 60.3 | 137.1 |
| $P_{A+0}^\infty = 130.3$. $\mu = 2.49 \times 10^{-18}$. | | | | | | | | | |

²⁰⁾ Infolge des starken Lichtbrechungsvermögens der Substanz war es nicht möglich, die optischen und elektrischen Daten an den gleichen Lösungen zu bestimmen. Es wurde daher für die konzentrierten Lösungen der P_A -Wert (65.61) gewählt, der sich als Mittel aus den an verdünnten Lösungen gemessenen P_E -Werten ergibt.

| c | M | ρ | ϵ | n^2 | $P_{1,2}$ | $P_{E,2}$ | P | P_F | $P_A + o$ |
|---|--------|---------|------------|--------|-----------|-----------|-------|-------|-----------|
| 13. 1-Brom-2-fluor-naphthalin. $t = 20.0^\circ$. | | | | | | | | | |
| o | 78 | 0.87865 | 2.2840 | 2.2840 | 26.6069 | 26.6069 | — | — | → |
| 0.01036 | 79.523 | 0.88919 | 2.3607 | 2.2924 | 27.9063 | 26.9275 | 152.0 | 57.6 | 94.4 |
| 0.01363 | 80.004 | 0.89252 | 2.3892 | 2.2958 | 28.3747 | 27.0388 | 156.3 | 58.3 | 98.0 |
| 0.01893 | 80.882 | 0.89792 | 2.4398 | 2.2993 | 29.1745 | 27.1881 | 162.2 | 57.3 | 104.9 |
| 0.02285 | 81.359 | 0.90191 | 2.4631 | 2.3030 | 29.5780 | 27.3156 | 156.7 | 57.6 | 99.1 |

$$P_A \frac{\infty}{+0} = 115.0. \quad \mu = 2.34 \times 10^{-18}.$$

| | | | | | | | | | |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|---------|--------|-------|-------|
| 14. 1-Brom-2-jod-naphthalin. $t = 18.6^\circ$. | | | | | | | | | |
| o | 78 | 0.88030 | 2.2868 | 2.2868 | 26.5975 | 26.5975 | — | — | → |
| 0.00933 | 80.379 | 0.89680 | 2.3422 | 2.3098 | 27.7050 | 27.2388 | 145.30 | 80.55 | 64.75 |
| 0.01820 | 82.641 | 0.91248 | 2.3909 | 2.3118 | 28.6900 | 27.5538 | 141.58 | 79.15 | 62.43 |
| 0.02112 | 83.386 | 0.91765 | 2.4058 | 2.3215 | 28.9940 | 27.7875 | 140.06 | 82.94 | 57.12 |
| 0.02754 | 85.023 | 0.92900 | 2.4418 | 2.3262 | 29.7079 | 28.0556 | 139.54 | 79.55 | 59.9 |

$$P_A \frac{\infty}{+0} = 68.25. \quad \mu = 1.80 \times 10^{-18}.$$

II. Präparate.

α -Chlor- und α -Brom-, sowie β -Chlor-naphthalin waren käufliche Präparate, die durch Vakuum-Destillation bzw. durch Umkrystallisieren gereinigt wurden.

1-Fluor-naphthalin.

50 g α -Naphthylamin wurden durch Erwärmen mit 15 g konz. Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt; dieses wurde in 450 ccm Salzsäure aufgelöst und mit 30 g Natriumnitrit diazotiert. In die filtrierte Lösung wurden 200 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure gegeben; das Diazoniumborfluorid wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Es zeigte einen Zersetzungspunkt von 110° .

0.1001 g Sbst.: 10.0 ccm N (11° , 758 mm). — $C_{10}H_7N_2F_4B$. Ber. N 11.6. Gef. N 12.0.

Durch Zersetzung des Borfluorids nach der Methode von Balz und Schiemann²¹⁾ wurde α -Fluor-naphthalin mit den in der Literatur²²⁾ angegebenen Eigenschaften erhalten.

2-Fluor-naphthalin.

Die Darstellung erfolgte in der angegebenen Weise; das Produkt²³⁾ schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 58° .

0.1200 g S st.: 0.3616 g CO_2 , 0.0516 g H_2O .

$C_{10}H_7F$. Ber. C 82.2, H 4.8. Gef. C 82.2, H 4.8.

Das Diazoniumborfluorid ließ sich aus Methylalkohol in Form silbrig glänzender Blättchen erhalten, die sich bei 116° zersetzten.

0.1373 g Sbst.: 13.05 ccm N (11° , 760 mm). — $C_{10}H_7N_2F_4B$. Ber. N 11.6. Gef. N 11.4.

2-Brom-naphthalin wurde nach Oddo²³⁾, 1-Brom-5-nitro-naphthalin nach Guareschi²⁴⁾ dargestellt. Die Gewinnung von 1,4-Di-

²¹⁾ B. 60, 1186 [1927].

²²⁾ Beilstein, Bd. V, S. 540 [1922]. Vergl. hierzu und zur Darstellung des 1,5-Difluor-naphthalins die kürzlich erschienene Publikation von Schiemann, Gueffroy und Winkelmüller, A. 487, 270 [1931].

²³⁾ Gazz. chim. Ital. 20, 639 [1890].

²⁴⁾ A. 222, 291 [1883]; vergl. Scheufelen, A. 231, 185 [1885].

chlor-naphthalin erfolgte nach der Methode von Erdmann²⁵⁾, jedoch mit der folgenden Abänderung: das nach dem Abdestillieren der Phosphorchloride aus dem Reaktionsgemisch erhaltene Produkt wurde in Wasser gegossen, mit Chloroform in Lösung gebracht und nach dem Trocknen und Abdampfen der Lösung im Vakuum destilliert; das Destillat wurde schließlich durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt.

2.8-Dichlor-naphthalin.

25.3 g Natriumhydroxyd wurden in 700 ccm Wasser gelöst; in dieser Lauge wurden 155 g 2-Amino-naphthalin-8-sulfonsäure unter gelindem Erwärmen aufgelöst. Unter lebhaftem Turbinieren wurden gleichzeitig eine Lösung von 38 g Natriumnitrit in 750 ccm Wasser und eine Mischung von 200 ccm konz. Salzsäure und 490 ccm Wasser einlaufen gelassen. Die ausfallende Diazo-sulfonsäure wurde abgesaugt, sorgfältig getrocknet und nach der oben erwähnten, modifizierten Methode von Erdmann in 2.6-Dichlor-naphthalin verwandelt. Nach der Vakuum-Destillation und der Umkrystallisation aus Propylalkohol schmolz das Produkt²⁶⁾ bei 134°.

0.0752 g Sbst.: 0.1092 g AgCl. — $C_{10}H_6Cl_2$. Ber. Cl 36.0. Gef. Cl 35.9.

2.6-Dichlor-naphthalin.

Die Darstellung von 2.6-Dichlor-naphthalin erfolgte in derselben Weise, ausgehend von der 2-Amino-naphthalin-6-sulfonsäure.

1.5-Difluor-naphthalin.

1.5-Naphthylendiamin, das uns von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. durch Vermittlung von Hrn. Professor Mark zur Verfügung gestellt wurde, wurde in sein Chlorhydrat übergeführt, indem die konz. acetonische Lösung der Base in der Hitze mit dem 3-fachen der Theorie an rauchender Salzsäure versetzt wurde. Das Chlorhydrat schied sich dabei als wohlkrystallisierter Niederschlag aus. Schmp. oberhalb 290°. 10 g Chlorhydrat werden in 200 ccm heißem Wasser gelöst und nach Zusatz von 150 ccm konz. Salzsäure mit einer 10-proz. Lösung von (5.6 g) Natriumnitrit diazotiert. Man filtriert, versetzt mit 50 ccm Borfluorwasserstoffsäure und saugt nach kurzer Zeit das Diazoniumborfluorid ab. Zers.-Pkt. 190°.

0.0840 g Sbst.: 10.60 ccm N (763 mm, 11°). — $C_{10}H_6N_4F_2B_2$. Ber. N 15.7. Gef. N 15.2.

Das bei der üblichen thermischen Zersetzung erhaltene Produkt wird in Äther aufgenommen, mit Natronlauge gewaschen und nach dem Abdampfen des Äthers aus Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert. Blättchen vom Schmp. 70°.

0.0628 g Sbst.: 0.1686 g CO_2 , 0.0202 g H_2O .

$C_{10}H_6F_2$. Ber. C 73.2, H 3. . Gef. C 73.2, H . .

1-Brom-2-fluor-naphthalin.

Nach der Methode von Lellmann und Schmidt²⁷⁾ wurde durch Bromierung und anschließende Verseifung das Chlorhydrat des 1-Brom-2-naphthylamins hergestellt. 20 g Chlorhydrat werden in 100 ccm konz.

²⁵⁾ A. 247, 351 [1888].

²⁶⁾ vergl. Erdmann, A. 275, 280 [1893].

²⁷⁾ B. 20, 3754 [1887].

Salzsäure gelöst und mit 5.5 g Natriumnitrit diazotiert. Zu der klaren Lösung gibt man 100 ccm Borfluorwasserstoffsäure und isoliert das ausfallende Borfluorid. Es läßt sich aus etwas wasser-haltigem Methylalkohol bei vorsichtigem Arbeiten in Form feiner Stäbchen vom Zers.-Pkt. 98—99° erhalten.

0.1684 g Sbst.: 12.20 ccm N (12°, 760 mm). — $C_{10}H_6N_2BrF_4B$. Ber. N 8.7. Gef. N 8.7.

Die durch thermische Zersetzung des Borfluorids erhaltene Halogenverbindung wird zunächst durch Vakuum-Destillation gereinigt und schließlich aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 49°. Ausbeute an reinem Produkt: 4 g.

0.0937 g Sbst.: 0.0784 g AgBr. — $C_{10}H_6FBr$. Ber. Br 35.6. Gef. Br 35.6.

1-Brom-2-jod-naphthalin²⁸⁾.

20 g Chlorhydrat des 1-Brom-2-amino-naphthalins werden mit 5.5 g Natriumnitrit diazotiert. Zusatz von 12.6 g Jodkalium bewirkt Überführung in die Jodverbindung, die durch Ausäthern abgetrennt, durch Vakuum-Destillation (Sdp.₂₁ 180—190°) isoliert und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Schmp. 94°. Ausbeute: 7 g.

1-Brom-2-chlor-naphthalin

wurde gleichfalls aus dem Diazoniumsalz mittels salzsaurer Kupferchlorür-Lösung dargestellt. Sdp.₂₁ 110°. Schmp. 60°. Die Ausbeute betrug nur 3 g.

0.0708 g Sbst.: 0.0971 g AgCl + AgBr. — $C_{10}H_6ClBr$. Ber. AgCl + AgBr 0.0973 g.

Die Beobachtung, daß 2.6-Dichlor-naphthalin ein endliches Moment besitzt, hat zu Versuchen geführt, die beiden Naphthoesäuren und die beiden Naphthylamine in optische Antipoden zu zerlegen. Denn wenn das Naphthalin gewinkelt ist, besitzen die genannten Verbindungen keine Symmetrie-Ebene. Die Versuche waren erfolglos²⁷⁾, so daß bestenfalls aus ihnen der Schluß gezogen werden kann, daß nicht alle Naphthalin-Derivate räumlich gleich gebaut sind. Im folgenden sind die neu dargestellten Salze kurz beschrieben; auf eine Wiedergabe der Fraktionierungsversuche sei verzichtet.

Brucinsalz der α -Naphthoesäure: Aus der Mischung der heißen alkohol. Lösungen von 0.85 g α -Naphthoesäure und 2.33 g Brucin durch Eindunsten und Krystallisation aus Aceton. Feine Nadelbüschel vom Schmp. 182° (Zers.). Ausbeute: 2.5 g. Der Analyse nach liegt ein Monohydrat vor.

0.1229 g Sbst.: 0.3151 g CO₂, 0.0706 g H₂O.

$C_{34}H_{30}O_7N_2$. Ber. C 69.9, H 6. . Gef. C 69.9, H 6.4.

0.1224 g Sbst., mit Chloroform auf 10 ccm gebracht, drehten im 1-dm-Rohr um $\alpha = -0.33^\circ$. [α]_D = -27.0° .

Brucinsalz der β -Naphthoesäure: Darstellung analog. Beim Eindampfen hinterließ ein bald erstarrendes Öl. Aus wenig Aceton harte, glasklare Drusen, die bei 139° unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute: quantitativ.

0.1249 g Sbst.: 0.3265 g CO₂, 0.0699 g H₂O.

$C_{34}H_{34}O_6N_2$. Ber. C 72.1, H 6.0. Gef. C 71.3, H 6.3.

²⁸⁾ vergl. Meldola, Journ. chem. Soc. London 47, 523 [1885].

²⁷⁾ So, wie ähnliche Versuche an Nitro-naphthoesäuren; vergl. Meisenheimer u. Höring, B. 60, 1425 [1927].

0.1020 g Sbst., mit Chloroform auf 10 ccm gebracht, drehten im 1-dm-Rohr um $\alpha. = -0.14^{\circ}$. $[\alpha]_D = -13.7^{\circ}$.

Chininsalz der β -Naphthoesäure³⁰⁾: Aus 0.85 g Säure und 1.62 g Chinin durch Mischen ihrer alkohol. Lösungen und Eindunsten. Das hinterbleibende Glas verwandelte sich beim Anreiben mit Aceton in einen dicken, weißen Krystallbrei. Aus Aceton zu großen Drusen vereinigte Nadeln vom Zers.-Pkt. 130—131⁰. Ausbeute: 1.5 g.

0.1254 g Sbst.: 0.3424 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₃₁H₃₃O₄N₃. Ber. C 75.0, H 6.4. Gef. C 74.5, H 6.8.

0.0883 g Sbst., mit Chloroform auf 10 ccm gebracht, drehten im 1-dm-Rohr um -1.35° . $[\alpha]_D = -152.9^{\circ}$.

Campher-sulfonsaures α -Naphthylamin: Aus den alkohol. Lösungen von 0.7 g α -Naphthylamin und 1.15 g Campher-sulfonsäure durch Vermischen und Eindunsten. Das Umkrystallisieren der einheitlichen grünlichen Drusen aus Methyl-äthyl-keton ist mit beträchtlichen Verlusten verbunden. Schmp. 186⁰.

0.1266, 0.0963 g Sbst.: 0.3001, 0.2280 g CO₂, 0.0800, 0.0612 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₄NS. Ber. C 64.0, H 6.7. Gef. C 64.7, 64.7, H 7.1, 7.1.

0.0492 g Sbst., mit Alkohol auf 10 ccm gebracht, drehten im 2-dm-Rohr um $+0.23^{\circ}$. $[\alpha]_D = +23.4^{\circ}$.

Campher-sulfonsaures β -Naphthylamin: Beim Vermischen der alkohol. Lösungen der Komponenten fällt das Salz quantitativ aus. Aus Wasser: Schmp. 200⁰.

0.1275 g Sbst.: 0.3004 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₄NS. Ber. C 64.0, H 6.7. Gef. C 64.7, H 6.8.

0.0617 g, mit Alkohol auf 10 ccm gebracht, drehten im 2-dm-Rohr um $+0.36^{\circ}$. $[\alpha]_D = +29.2^{\circ}$.

Brom-campher-sulfonsaures α -Naphthylamin: Aus* 0.7 g Amin und 5 ccm $n/1$ -Brom-campher-sulfonsäure-Lösung in Aceton. Beim Abdunsten einheitliche, grünlichweiße Drusen. Aus wenig Aceton — unter großen Verlusten — farblose Drusen vom Schmp. 219⁰.

3.937 mg Sbst.: 7.595 mg CO₂, 1.98 mg H₂O.

C₂₀H₂₄O₄NSBr. Ber. C 57.7, H 5.3. Gef. C 52.6, H 5.6.

0.0165 g Sbst., mit Aceton auf 5 ccm gebracht, drehten im 1-dm-Rohr um $+0.20^{\circ}$. $[\alpha]_D = +60.6^{\circ}$.

Brom-campher-sulfonsaures β -Naphthylamin: Darstellung und Aufarbeitung analog. Aus viel Wasser, das braune Schmierungen ungelöst zurückläßt, Nadeln vom Schmp. 192⁰.

0.1181 g Sbst.: 0.2279 g CO₂, 0.0595 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₄NSBr. Ber. C 52.7, H 5.3. Gef. C 52.6, H 5.6.

0.0538 g Sbst., mit Alkohol auf 5 ccm gebracht, drehen im 2-dm-Rohr um $+0.82^{\circ}$. $[\alpha]_D = +38.1^{\circ}$.

³⁰⁾ Das Chininsalz der α -Naphthoesäure konnte nicht krystallin erhalten werden.