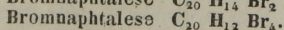
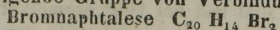


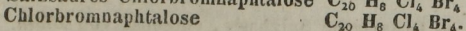
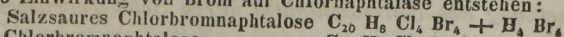
Prismen; die Kristalle sind weich, knetbar wie Wachs, sie schmelzen bei 75° und erstarren beim Erkalten kristallinisch. Destillirt ohne Veränderung und ist in Schwefelsäurehydrat in der Wärme löslich. Chlor geht damit eine Verbindung ein.

Chlornaphtalos. Entsteht aus den vorherbeschriebenen Chlorverbindungen, so wie aus dem Nitronaphtalose und Nitronaphtalose durch Einwirkung des Chlors in der Wärme, es ist das letzte Produkt dieser Einwirkung. Das Chlornaphtalos ist weifs, farb- und geruchlos, löslich in Aether und Alkohol, kristallisirt in langen Nadeln von rhombischer Basis, welche bei 126° schmelzen und sich bei Destillation unzersetzt verflüchtigen. Ein diesem Körper gleich zusammengesetztes Produkt entsteht, wenn der bei der Destillation des salzsauren Chlornaphtalose erhaltene ölarartige Körper, von dem festen kristallisirbaren getrennt, der Einwirkung des Chlors und einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat unterworfen wird; er ist fast weifs, kristallisirt in schiefen rhombischen Prismen, ist wenig löslich in Alkohol und Aether und unterscheidet sich wesentlich von dem vorhergehenden durch seinen Schmelzpunkt 160° .

Brom bildet die folgende Gruppe von Verbindungen.



Durch die Einwirkung von Brom auf Chlornaphtalose entstehen:



Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf einige der beschriebenen Chlorverbindungen des Naphtalins.

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalose mit Salpetersäure erhält man aufer Phtalsäure und Oxalsäure noch ein flüchtiges Produkt, was sich zum Theil in Salpetersäure gelöst, theils in Gestalt schwerer Oeltropfen in die Vorlage begiebt. Durch Rectification des Destillates für sich geht dieser Körper zuerst über, durch Waschen mit etwas Kalilauge und neue Destillation erhält man ihn rein, farblos, durchsichtig, von 1,685 spec. Gewicht, siedet über 100° , von sehr starkem, die Augen reizenden Geruch, dem Chlorcyan ähnlich; ohne Reaction auf Pflanzenfarben, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Wird durch Säuren und wässrige Alkalien nicht verändert. Mit metallischem Quecksilber erwärmt wird er zersetzt, es entsteht Quecksilberchlorür, Kohlensäure und Stickoxidgas. Diese merkwürdige Verbindung ist von *Marignac* entdeckt worden, sie enthält Chlor, Kohlenstoff und die Elemente der Untersalpetersäure und ist nach der Formel $C Cl, N_2 O_4$ zusammengesetzt.

Chlornaphtalinsäure.

Wenn die butterartige, in warmem Wasser schmelzbare Masse, die man durch anhaltendes Hinüberleiten von Chlorgas über Naphtalin erhält, mit siedender Salpetersäure eine Zeitlang behandelt wird, so erhält man eine saure Auflösung, welche Phtalsäure und Oxalsäure enthält, und ein zweites in der Wärme ölarartiges Produkt, was bei gewöhnlicher Temperatur fest wird. Der Hauptbestandtheil desselben ist Chlornaphtalinsäure, die man daraus erhält, wenn es bis zur Sättigung in siedender schwacher Kalilauge gelöst, mit Salpetersäure übersättigt und erkalten gelassen wird. Man erhält auf diese Weise Chlornaphtalinsäurehydrat, das man durch wiederholte Verbindung mit Kali, Auflösung des Kalisalzes in siedendem schwachem Alkohol und Zusatz von Salpetersäure beim Erkalten kristallisirt erhält. Das Chlornaphtalinsäurehydrat ist gelb, durchscheinend, geruchlos und unveränderlich an der Luft; es ist in Wasser nicht merklich löslich, schwierig in Aether und heifsem Alkohol. Aus letzterem kristal-

lisirt sie in höchst feinen fadenförmigen Verzweigungen, ähnlich gewissen Schimmelvegetationen, oder in unregelmäßigen kurzen glänzenden Prismen; sie schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten in rechtwinklichen Blättern, destillirt und sublimirt ohne Veränderung, löst sich in Schwefelsäurehydrat und wird durch Wasser daraus wieder gefällt. Die Formel dieser Säure ist $C_{20}H_{10}Cl_2O_6$ oder $C_{20}H_8Cl_2O_5 + H_2O$. In den Salzen ist das Wasseratom ersetzt durch 1 At. Metalloxid (MO). Die Salze sind von ausgezeichneter Schönheit, gelb oder carminroth, meistens sehr wenig löslich in Wasser. Das Kalisalz ist $C_{20}H_8Cl_2O_5 + KO + H_2O$. Das Barytsalz $C_{20}H_8Cl_2O_5, BaO$. (Laurent.)

Bei der Behandlung des salzsauren Chlornaphtalise erhielt Laurent noch zwei andere Produkte, das eine, *Oxichlornaphtalose*, $C_{20}H_8Cl_4O_2 + H_2O$, ist gelb, glänzend, schmilzt bei 98° und bildet bei der Sublimation schiefwinkliche Blätter, es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit braunrother Farbe, Zusatz von Wasser fällt es aus dieser Auflösung; geht durch Behandlung mit Salpetersäure in Chlornaphtalinsäure über. Ein anderer hierbei entstehender Körper, *Oxichlornaphtalénose*, $C_{13}H_8Cl_6O$, stellt weiße glänzende Nadeln dar, welche unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Aether sind und bei 160° schmelzen.

Zersetzung des Nitronaphtalase durch Schwefelwasserstoff.

Naphtalidam. — Organische Salzbasis, entdeckt von Zinin. Formel: $C_{20}H_{13}N_2$ (Zinin).

Zur Darstellung dieser interessanten Verbindung übergießt man 1 Th. Nitronaphtalase mit 10 Th. Weingeist und setzt so viel Schwefelammonium hinzu, bis sich in gelinder Wärme alles gelöst hat und ein schwacher Geruch nach Schwefelammonium bleibt. Die Auflösung enthält schwefelwasserstoffsaures Naphtalidam und überschüssiges Schwefelammonium, beide gelöst im Weingeist. Durch Sättigung derselben mit verdünnter Schwefelsäure entsteht schwerlösliches schwefelsaures Naphtalidam unter Abscheidung von Schwefel und Schwefelwasserstoff und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse preßt man aus und reinigt das schwefelsaure Naphtalidam durch mehrmaliges Kristallisiren. Zuletzt übersättigt man die gesättigte wässrige Auflösung desselben mit Ammoniak, wo sich in der Ruhe das Naphtalidam in seidenglänzenden feinen weissen, flach zusammengedrückten Nadeln abscheidet. Das Naphtalidam schmilzt bei 50° und siedet bei 300°, wobei es ohne Zersetzung destillirbar ist. An der Luft wird es durch Sauerstoffaufnahme violett. Es besitzt einen eigenthümlichen starken unangenehmen Geruch und einen bitteren pfefferartigen Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Auflösungen besitzen keine alkalische Reaction, es verbindet sich mit allen Säuren zu wohlkristallisirbaren Salzen; die Verbindungen mit Wasserstoffsäuren sind wasserfrei, die mit Sauerstoffsäuren enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Aeq. Wasser. Mit Platin- und Quecksilber-Chlorid geht es Doppelverbindungen ein.

Schwefelsaures Naphtalidam. Löst man Naphtalidam bei gelinder Wärme in concentrirter Schwefelsäure und setzt Wasser zu, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit weissen schuppigen Kristallen des neutralen schwefelsauren Salzes. An der Luft wird es roth gefärbt. Das *phosphorsaure Naphtalidam* ist leichtlöslich in kochendem Alkohol und Wasser, das pyrophosphorsaure hingegen sehr schwer löslich in diesen Flüssigkeiten. Das mit verdünnter Säure bereitete salpetersaure Naphtalidam ist kristallisirbar, durch concentrirte Salpetersäure wird es dunkelviolett gefärbt und in ein braunes, leicht in Alkohol mit violetter Farbe lösliches Pulver verwandelt. Mit *Oxalsäure* bildet diese Basis ein saures und ein neutrales Salz. Das letztere enthält 2 At. Wasser.

Das salzsaure Salz ist in weissen Nadeln bei 200° sublimirbar, ziemlich in Wasser, leichter jedoch in Alkohol und Aether löslich. Es enthält 1 Aeq. Naphtalidam auf 1 Aeq. Salzsäure.

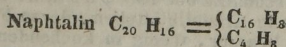
Eine Auflösung von Quecksilbersublimat giebt mit einer weingeistigen Lösung von Naphtalidam einen gelblichen käseartigen Niederschlag. Die Doppelverbindung des salzsauren Naphtalidams mit Platinchlorid besteht aus gleichen Aequivalenten von beiden und stellt ein bräunlich-grünelbes kristallinisches Pulver dar.

Leitet man Chlorgas durch eine Auflösung von salzsaurem Naphtalidam, so färbt sie sich violett unter Abscheidung eines braunen Pulvers. Bei dem freiwilligen Verdampfen der stark sauren Flüssigkeit kristallisirt eine neue Verbindung in langen goldgelben Nadeln.

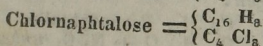
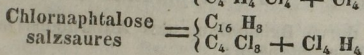
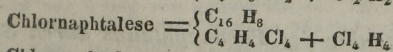
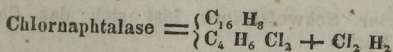
Nitronaphtalese giebt nach Zinin, auf dieselbe Weise wie Nitronaphtalase behandelt, eine neue, in feinen rothen Nadeln kristallisirende Basis, die sich mit Salzsäure zu einem weissen feinschuppigen Salze verbindet.

Ueber die Constitution des Naphtalins und einiger seiner Verbindungen.

Das Verhalten des Naphtalins zum Chlor und einiger seiner Chlorverbindungen zur Salpetersäure erklärt sich auf eine einfache Weise, wenn man sich das Naphtalin als eine Verbindung von zwei Kohlenwasserstoffen denkt:



Durch die Einwirkung des Chlors in der Kälte geht der Kohlenwasserstoff $C_4 H_8$ eine Verbindung mit demselben ein. Die Zusammensetzung des salzsauren Chlornaphtalose, Chlornaphtalese und Chlornaphtalase würde hiernach seyn:



Da sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin Oxalsäure einerseits und auf der andern Phtalsäure bildet, da man ferner durch Behandlung des salzsauren Chlornaphtalose mit Salpetersäure ein flüchtiges Chlor- und Kohlenstoff-haltiges Produkt und die nämliche Säure erhält, so scheinen offenbar die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome des Naphtalins zweierlei Verbindungen anzugehören, von denen in der einen der Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht und der Kohlenstoff ganz oder zum Theil hinweggenommen werden kann, während die andere Kohlenwasserstoffverbindung, als Radikal betrachtet, in ihrer Zusammensetzung sich gleich bleibt; mit 6 Atomen Sauerstoff würde diese letztere Phtalsäure ($C_{16} H_8 + 6O$) und durch Ersatz von 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq.

Untersalpetersäure, Nitronaphtalinsäure $\left. \begin{array}{l} C_{16} H_6 \\ N_2 O_4 \end{array} \right\} + O_6$ bilden. (Marignac.)

Diese Ansicht ist sehr wahrscheinlich und sie verspricht, wenn sie auf die sauerstofffreien ätherischen Oele übertragen und durchgeführt werden kann, genügende Aufschlüsse über ihr bei gleicher Zusammensetzung verschiedenes Verhalten.

Verhalten des Naphtalins zu den fetten Körpern.

Eine Mischung von gleichen Theilen Naphtalin und Schweineschmalz, die man mehrere Wochen der Luft aussetzt, wird unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureentwicklung schwarz. Bei Behandlung der Masse mit Aether bleibt eine Verbindung ungelöst, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss wie 4:3 enthält. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man sie in dicken graulichen Blättern von Seidenglanz, weich im Anfühlen, zwischen den Fingern erweichend.

Bei Anwendung von mehr Schweineschmalz entsteht der nämliche Körper und mit demselben eine eigenthümliche Säure, welche *Rossignon*, der diese Verbindungen entdeckte, *Naphtoleinsäure* nennt, sie ist halbflüssig, gelb und durchscheinend, von empyreumatischem Geruch.

Paranaphtalin.

Anthracen (Laurent). Entdeckt von *Dumas* und *Laurent* unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen.

Formel nach dem spec. Gewicht seines Dampfes $C_{50}H_{24}$. (*Dumas, Laurent*.)

In den bei 19° übergehenden Produkten der Rectification des Steinkohlentheers ist eine reichliche Menge Paranaphtalin enthalten, was sich daraus beim starken Abkühlen in kristallinischen Körnern (nicht in Blättern) absetzt; man preßt es zwischen Papier und reinigt es am besten durch wiederholte Destillationen, bei denen Naphtalin, wenn es beigemischt ist, im Anfang übergeht.

Das Paranaphtalin ist weifs, blättrig-kristallinisch, von geringerem Glanze wie Naphtalin, schmilzt bei 180° , destillirt bei 300° , in niedriger Temperatur sublimirt es in Kristallblättchen, deren Form nicht bestimmbar ist. Es ist unlöslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol und Aether und kristallisirt daraus in Flocken. Am leichtesten löst es sich in Terpentinöl und kann daraus in körnigen Kristallen erhalten werden. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist 6,7323 (berechnet; — gefunden 6,741, *Dumas & Laurent*).

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Paranaphtalin mit schmutzig-grüner Farbe.

Zersetzungsprodukte des Paranaphtalins durch Salpetersäure.

Laurent erhielt durch Behandlung des Anthracens mit Salpetersäure folgende Reihe von Verbindungen:

| | | |
|---------------------------|--------------------|-----------------------|
| Anthracene | $C_{50}H_{24}$ | Paranaphtalin. |
| Nitrite d'Anthracenase | $C_{50}H_{22}O$ | + N_2O_5 unbekannt. |
| Bintrite d'Anthracenese | $C_{50}H_{20}O_2$ | + $2N_2O_5$ |
| Trinitrite d'Anthracenuse | $C_{50}H_{18}O_3$ | + $3N_2O_5$ + $3H_2O$ |
| Nitrite d'Anthracenise | $C_{50}H_{16}O_4$ | + N_2O_5 |
| Nitrite d'Anthracenose | $C_{50}H_{16}O_4$ | + N_2O_5 + H_2O |
| Anthracenuse | $C_{50}H_{14}O_3$ | |
| Chloranthracenuse | $C_{50}H_{20}Cl_4$ | |

Destillationsprodukte des Alaunschiefers (Ampelit, Brogniart)

Unterwirft man Alaunschiefer der trocknen Destillation, so erhält man neben brennbaren Gasen ein Brandöl von dicklicher Consistenz. Einer Rectification bei steigender Temperatur unterworfen, läßt sich daraus eine Reihe flüchtiger Oele darstellen, deren Siedpunkt von 80° bis 300° zunimmt. Das bei 80 bis 85° übergehende Oel, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und über Kalihydrat rectificirt, ist farblos, von 0,714 spec. Gew., der Naphta in seinen Eigenschaften und Zusammensetzung ähnlich; es enthält in 100 Theilen 86 Kohlenstoff, 14 Wasserstoff (*Laurent*). Das