



Es ist beachtenswerth, dass schwache Basen vorzugsweise geneigt sind, solche Verbindungen zu bilden. Unter den einwerthigen Metallen ist es nämlich Silber, unter den zweiwerthigen Beryllium und unter den sechswerthigen  $\text{R}_2$  Aluminium, Chrom, Eisen, Indium, welche entweder nur nach Verdampfen der Lösungen im Wasserbade oder auch unter allen Umständen die erwähnten Condensationsprodukte gebildet haben. Doch habe ich die Bildung solcher rothen Produkte auch in mehreren anderen Fällen beobachtet, besonders wenn die Platonitritlösungen [z. B. von Am, Ca, Hg, Y, Er etc.] über Schwefelsäure vollkommen eintrockneten; doch fand diese Zerlegung nur spurenweise statt, und dadurch wurde jede Untersuchung der gebildeten Produkte verhindert.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, den 18. November 1876.

#### 464. Albert Atterberg: Ueber einige aus den $\alpha$ - und $\beta$ -Dinitronaphtalinen dargestellte Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Behandlung des  $\alpha$ -Dinitronaphtalins mit Phosphorpentachlorid entsteht, wie ich neulich (d. Ber. IX, 1188) nachgewiesen habe, dasselbe bei  $107^0$  schmelzendes Dichlornaphtalin, das früher von mir aus Nitronaphtalin dargestellt worden ist (d. Ber. IX, 317). Da es durch die neue Darstellungsmethode mir möglich war grössere Mengen dieses Dichlornaphtalins zu bereiten, habe ich davon folgende Derivate dargestellt.

Nitro- $\gamma$ -dichlornaphtalin,  $\text{C}_{10} \text{H}_5 \text{ClNO}_2$ , ist von mir schon (d. Ber. IX, 928) beschrieben. Bei der Analyse desselben wurde gefunden 29.17 pCt. Chlor und 5.70 pCt. Stickstoff (berechnet 29.34 und 5.79 pCt.) Es ist das einzige Produkt bei der Nitrirung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins mit Salpetersäure von 1.4. Durch Phosphorpentachlorid wird es in  $\delta$ -Trichlornaphtalin übergeführt (d. Ber. IX, 1187). Bei Behandlung desselben mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure entsteht daraus

Dinitro- $\gamma$ -dichlornaphtalin,  $\text{C}_{10} \text{H}_4 \text{Cl}_2 \cdot 2 \text{NO}_2$ . Diese Verbindung bildet hellgelbe, spröde, prismatische Nadeln, die sogar

in Eisessig sehr schwer löslich sind. Einmal aus Eisessig krystallisiert, ist sie schon vollkommen rein und zeigt den constanten Schmelzpunkt  $246^{\circ}$ . Es wird nicht von concentrirtester Kalilauge angegriffen. Die Analyse davon ergab 24.45 pCt. Chlor und 10.41 pCt. Stickstoff (berechnet 24.74 und 9.76 pCt.).

Um die Stellung der Nitrogruppe der vorigen Mononitroverbindung näher zu bestimmen, habe ich versucht durch längere Behandlung mit Zinn und Salzsäure die beiden Chloratome darin durch Wasserstoff zu ersetzen, um so ein Naphtylamin zu erhalten. Die Reduction konnte aber nicht weiter geführt werden als bis zur Bildung eines Monochlornaphtylamins, das als schwerlösliches Zinndoppelsalz sich abschied. Da ich inzwischen durch eine Synthese anderer Art gewiss wurde, dass die Nitrogruppe des Nitro- $\gamma$ -dichlornaphtalins die  $\alpha$ -Stellung besitzt, habe ich nicht versucht, die Reduction vollständiger zu machen. Von der entstandenen Aminbase habe ich jedoch folgende Verbindungen untersucht.

Das Zinndoppelsalz des Chlornaphtylamins,



krystallisiert in grossen, schönen Krystallblättern, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Die Analyse des Salzes ergab 30.69 pCt. Zinn und 35.20 pCt. Chlor (berechnet 29.28 und 35.23 pCt.).

Chlornaphtylamin-hydrochlorat,  $C_{10}H_6Cl.H_2N.HCl + H_2O$ , wird erhalten, wenn aus der Lösung des vorigen Salzes das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Es krystallisiert aus concentrirter Auflösung in langen, schönen Prismen oder bei zu schneller Krystallisation in flockigen Massen. Das Salz verliert bei  $100^{\circ}$  sein Krystallwasser und verflüchtigt sich langsam. Aus der Auflösung des Salzes konnte mit Silbernitrat 15.43 pCt. Chlor ausgefällt werden (berechnet 15.30). Das bei  $100^{\circ}$  getrocknete Salz ergab durch Glühen mit Kalk einen Chlorgehalt von 32.84 pCt. (berechnet 33.17 pCt.).

Saures Chlornaphtylamin-sulfat,  $C_{10}H_6ClH_2N.H_2SO_4$ , wird erhalten, wenn man eine Auflösung des Hydrochlorats mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit darauf durch Verdampfen sehr eingengt wird. Das Salz krystallisiert in Bündeln von länglichen Blättern, die in Wasser langsam sich lösen. Von kochendem Wasser wird es zum Theil zersetzt, indem die freie Aminbase sich in geschmolzenem Zustande abscheidet. Dasselbe Verhalten findet sich in noch höherem Grade bei dem chlorwasserstoffsaurem Salze wieder. Eine Schwefelbestimmung des Salzes ergab 11.57 pCt. Schwefel (berechnet 11.62 pCt.).

Chlornaphtylamin,  $C_{10}H_6Cl.H_2N$ , in freiem Zustande durch Fällung des Hydrochlorats mit Ammon dargestellt, scheidet sich ab in weissen, flockigen Massen, die getrocknet bei  $93-94^{\circ}$  schmelzen.

Das Amin ist eine schwache Base, wie das Verhalten der Salze zu kochendem Wasser deutlich zeigt. Es hat keinen an  $\alpha$ -Naphthylamin erinnernden Geruch. Die Salze geben mit Eisenchlorid graugrüne Färbung der Flüssigkeit und dann Fällung. Beim Glühen des Zinndoppelsalzes mit Kalk wurden einige Tropfen eines Destillats bekommen, das den Geruch und die Eisenchlorid-Reaction des  $\alpha$ -Naphthylamins zeigte, was dafür spricht, dass die Amidogruppe des Chlor-naphthylamins dieselbe Stellung besitzt, wie die Amidogruppe des  $\alpha$ -Naphthylamins. Einen mehr entscheidenden Beweis dafür werde ich später anführen.

Das  $\beta$ -Dinitronaphthalin lieferte, wie ich früher (d. B. IX, 1188) gefunden habe, mit Phosphorpentachlorid statt eines Dichlornaphthalins hauptsächlich nur ein Trichlornaphthalin. In den beim Umkrystallisiren dieses Trichlornaphthalins entstehenden Mutterlaugen erwartete ich das gesuchte Dichlornaphthalin vielleicht auffinden zu können und habe ich darum dieselbe Reaction noch einmal in grösserem Maassstabe ausgeführt. Ungeachtet wiederholten Umkrystallisirens und genauer Sammlung und Untersuchung aller Mutterlaugen konnte ich nicht andere Krystallisationen als die das Trichlornaphthalin kennzeichnende bekommen. Erst wenn die letzten Mutterlaugen längere Zeit in der Ruhe gestanden hatten, fand ich darin ziemlich grosse, wohlausgebildete, rhomboëdrische, in den langen Nadeln des Trichlornaphthalins eingebettete Krystalle angeschossen. Diese wurden herausgelesen und einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten dann den Schmelzpunkt  $83^{\circ}$ . Die Chlorbestimmung ergab einen Chlorgehalt von 35.57 pCt. (ber. 36.04 pCt.) und die Verbindung war also das gesuchte Dichlornaphthalin. Durch die Krystallform unterscheidet sich die neue Verbindung von den früher bekannten Chlornaphthalinen, und sie mag daher als  $\zeta$ -Dichlornaphthalin bezeichnet werden. Der gefundene Schmelzpunkt derselben kann jedoch noch nicht als sicher angesehen werden, da bei der unbedeutenden Quantität der erhaltenen Substanz sie nur einmal umkrystallisirt werden konnte.

Ein Versuch wurde ferner gemacht, dasselbe Dichlornaphthalin durch Behandlung von geschmolzenem  $\beta$ -Dinitronaphthalin mit Chlorgas zu bereiten. Nachdem das Reactionsprodukt durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen von unangegriffener Nitroverbindung getrennt worden war, konnte jedoch darin durch fractionirtes Krystallisiren nur dasselbe Trichlornaphthalin nebst wenig über  $160^{\circ}$  schmelzendem Tetrachlornaphthalin nachgewiesen werden, aber kein Dichlornaphthalin. Ich habe übrigens aus dem oben beschriebenen mit  $\beta$ -Dinitronaphthalin vielleicht ähnlich constituirten Chlornaphthylamin ein Dichlornaphthalin herzustellen versucht, aber ohne guten Erfolg.

$\delta$ -Trichlornaphthalin,  $C_{10}H_5Cl_3$ . Dieses Hauptprodukt der Behandlung des  $\beta$ -Dinitronaphthalins mit Chlor oder Phosphorpen-

chlorid entsteht auch, wie ich früher angeführt habe (d. Ber. IX, 1187), durch Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitro- $\gamma$ -dichlornaphthalin und  $\alpha$ -Dinitrochlornaphthalin. Ich habe jetzt dieselbe Verbindung nach derselben Methode auch aus  $\beta$ -Dinitrochlornaphthalin bekommen und Hr. Widman hat im hiesigen Universitäts-Laboratorium gleichfalls dieselbe aus einer bei  $92^{\circ}$  schmelzenden Mononitroverbindung des  $\beta$ -Dichlornaphthalins dargestellt.

Das aus so vielen Verbindungen darstellbare Trichlornaphthalin lässt sich jedoch nicht ganz leicht in reinem Zustande darstellen. Aus Dinitroverbindungen bereitet ist es immer mit höheren Chlorverbindungen stark verunreinigt, und wenn man solche Präparate umkrystallisirt, bleiben diese Verunreinigungen nicht in den Mutterlaugen, sondern sammeln sich in den (doch wohlausgebildeten) Krystallen und erhöhen den Schmelzpunkt derselben. Solche Produkte kann man darum nur durch wiederholtes, fractionirtes Umkrystallisiren in grösserem Maassstabe reinigen, was sehr lästig ist. Als Beispiel der Schwierigkeit solche Vermischungen zu trennen, will ich anführen, dass ich aus  $\beta$ -Dinitrochlornaphthalin mit Phosphorpentachlorid ein Produkt erhielt, das aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, schliesslich den constanten Schmelzpunkt  $136^{\circ}$  zeigte. Bei zwei Chlorbestimmungen fanden sich aber darin 49.17—49.44 pCt. Chlor, was einer Mischung von gleichen Molekülen des Tri- und Tetrachlornaphthalins entspricht (berechnet 49.95 pCt.). Durch Krystallisiren aus Eisessig konnte aber diese Substanz allmählich weiter zerlegt werden.

Am reinsten wird aber das  $\delta$ -Trichlornaphthalin aus den Mononitroderivaten des  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dichlornaphthalin bereitet. Diese erfordern nämlich für ihre Reaction auf Phosphorpentachlorid keine so hohe Temperatur wie die Dinitro-Verbindungen und werden darum nicht so leicht durch höhere Chlornaphthaline verunreinigt. Auch hier sind jedoch mannigfache Umkrystallisationen des Rohprodukts unvermeidlich um schliesslich eine reine Verbindung zu erzielen.

Das  $\delta$ -Trichlornaphthalin zeigt im reinen Zustande den Schmelzpunkt  $131^{\circ}$ . (Der früher von mir angegebene Schmelzpunkt  $129^{\circ}$  muss für das angewandte Thermometer mit  $+ 2^{\circ}$  corrigirt werden.) Es krystallisirt, rein oder unrein, in sehr langen, weichen, platten Nadeln, die sich in Alkohol und Eisessig bei Erwärmung leicht lösen und beim Abkühlen gut auskrystallisiren. Es wird von Salpetersäure leicht angegriffen. Das Produkt ist aber nur eine ölige Masse, woraus ich keine krystallisirbare Nitroverbindung darzustellen vermochte. Es liess sich jedoch daraus ein gelber Körper abscheiden, der die Lösungsmittel stark färbte und aus Alkohol in tiefgelben, stark glänzenden Nadeln auskrystallisirte. Nach den äusseren Eigenschaften des Körpers und nach einer (mit sehr wenig Substanz vorgenommenen) Chlorbestimmung (gef. 25.0 pCt., berechn. 26.1 pCt. Chlor) scheint die

Verbindung als ein Dichlornitronaphtochin aufgefasst werden zu dürfen. Bei der Behandlung mit Chromsäure scheint das Trichlornaphtalin gleichfalls ein Chinon zu geben, aber nur in sehr geringer Menge.

Um die Stellung der Chloratome des  $\delta$ -Trichlornaphtalins näher zu bestimmen, habe ich dasselbe durch Erhitzen mit Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren in eine Phtalsäure übergeführt. Diese Säure, die ein schön sublimirendes Anhydrid lieferte, zeigte einen Chlorgehalt von 29.45 pCt. Sie war also eine Dichlorphtalsäure (berechnet 30.21 pCt. Chlor), woraus zu schliessen ist, dass von den Chloratomen des  $\delta$ -Trichlornaphtalins nur zwei in derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls sich befinden.

#### 465. Albert Atterberg: Ueber die Constitution einiger Naphtalinverbindungen.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Bei dem Fortgang meiner Untersuchungen über Naphtalinverbindungen habe ich einige Verhältnisse aufgefunden, die zur Beurtheilung der rationellen Constitution verschiedener Naphtalinverbindungen Mittel liefern können. Ich will das hierher Gehörige jetzt kürzlich zusammenstellen.

Das von mir dargestellte, bei  $131^{\circ}$  schmelzende  $\delta$ -Trichlornaphtalin mag hierbei der Ausgangspunkt sein. Dieses Trichlornaphtalin kann dargestellt werden, nicht nur aus den Nitroverbindungen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dichlornaphtaline sondern auch aus dem  $\beta$ -Dinitronaphtalin. Es befinden sich also in jener Verbindung die drei Chloratome in ganz derselben gegenseitigen Stellung wie die Chloratome des  $\beta$ -Dichlornaphtalins, des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins und des von mir jetzt dargestellten  $\zeta$ -Dichlornaphtalins.

Das  $\beta$ -Dichlornaphtalin aber ist von mir aus Nitronaphtol dargestellt, welche letzte Verbindung, wie Liebermann gezeigt hat, die beiden Seitenketten in der  $\alpha$ -Stellung enthalten muss. Das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin ist von Cleve kürzlich (Privatmittheilung) aus einer Nitrosulfonsäure dargestellt, die er sowohl aus Nitronaphtalin als aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfonsäure bekommen hat und die darum unzweifelhaft nur  $\alpha$ -Stellungen enthält. Es sind darnach beide isomeren  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dichlornaphtaline als  $\alpha$ - $\alpha$ -Verbindungen aufzufassen und es müssen sich in dem Naphtalinmolekül wenigstens drei  $\alpha$ -Stellungen vorfinden. Da aber das  $\delta$ -Trichlornaphtalin diesen beiden Dichlornaphtalinen entspricht, so muss daraus gefolgert werden, dass in dem  $\delta$ -Trichlornaphtalin alle die drei Chloratome  $\alpha$ -Stellungen besitzen.

Durch die Ueberführung des  $\delta$ -Trichlornaphtalins in eine Dichlorphtalsäure ist ferner in dem vorigen Aufsatz von mir der Nachweis