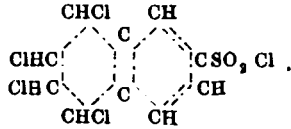


haben. Das Tetrachlorid des Naphtalin- $\beta$ -sulfonchlorids ist somit nach folgender Constitutionsformel zusammengesetzt:



Das  $\zeta$ -Trichlornaphtalin muss auch nach diesen Gründen das Chloratom, welches allein in dem anderen Benzolkerne steht, in der  $\beta$ -Stellung enthalten. An welchen Stellen sich die anderen befinden, kann man noch nicht mit Gewissheit bestimmen. Die daraus hergeleitete Nitrodichlorphtalsäure deutet jedoch an, dass eine  $\alpha$ -Stellung in demselben Kern unbesetzt ist<sup>1)</sup>, und dass sich also wenigstens ein Chloratom in der  $\beta$ -Stellung befindet.

Das  $\zeta$ -Trichlornaphtalin ist bisher nicht beschrieben worden. Die nun bekannten Trichlornaphtaline sind also folgende:

$\alpha$ -Trichlornaphtalin	Schmp.	81° C.	Faust u. Same, Widman.
$\beta$ -	-	90	- Atterberg.
$\gamma$ -	-	103	- Atterberg.
$\delta$ -	-	131	- Atterberg, Widman.
$\epsilon$ -	-	65	- Cleve.
$\zeta$ -	-	56	- Widman.

Ich habe schon eine ähnliche Untersuchung mit dem Naphtalin- $\alpha$ -sulfonchlorid ausgeführt und werde darüber in einem der nächsten Hefte berichten.

Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1879.

### 234. Oskar Widman: Ueber eine Dichlornaphtalin- $\beta$ -sulfonsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 12. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich ein bei 133° schmelzendes Dichlornaphtalin- $\beta$ -sulfonchlorid beschrieben. Wird dieses mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° erhitzt, so geht es in eine entsprechende Dichlornaphtalin- $\beta$ -sulfonsäure,  $C_{10}H_6Cl_2SO_2OH$ , über. Diese ist in kaltem Wasser nicht besonders, in warmem aber sehr leicht löslich. Wenn eine ziemlich concentrirte, warme Lösung abgekühlt wird, erstarrt sie zu einer gallertartigen Masse. Wird sie aber auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, so bleibt die Säure als ein weisser Rückstand zurück. Die Verbindung ist eine sehr starke Säure, die Kohlensäure aus Carbonaten leicht austreibt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1844.

Die Salze, die im Allgemeinen durch Kochen der Säure mit den entsprechenden Carbonaten dargestellt worden sind, sind in Wasser mehr oder weniger schwer löslich; sie krystallisiren mit verschiedenen Mengen Krystallwasser, wenn sie aus warmer oder aus kalter Lösung sich abscheiden. Unter dem Exsiccator geht in den meisten Fällen ein Theil von dem Wassergehalt weg. Um das rückständige zu entfernen ist oft eine Temperatur von beinahe 200° nöthig. Die Salze vertragen jedoch eine recht bedeutende Hitze ohne zersetzt zu werden. Es ist eigenthümlich, dass wenn heiss concentrirte Lösungen abgekühlt werden, die ganze Flüssigkeit oft zu einer Masse von äusserst feinen, mikroskopischen Nadeln gesteht. Mehrere Metalle, wie Kalium, Zink, Mangan, Kupfer und Ammonium, ergeben solche gallertartige Salze.

#### Kaliumsalze.

1)  $C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2 \cdot OK + 5H_2O$ . Ein Salz von dieser Zusammensetzung setzt sich ab, wenn eine in der Wärme nicht gesättigte Lösung sich abkühlt. Diese erstarrt zu einer gallertartigen Masse von äusserst kleinen, haarfeinen Nadeln, die bei 14° C. sich in 40 Th. Wasser lösen. Unter dem Exsiccator entweichen nicht weniger als  $4\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, das rückständige halbe Molekül erst bei 140° C.

	Berechnet	Gefunden
K	9.63	9.60
$4\frac{1}{2}H_2O$ (in Exs.)	20.00	19.60
$5H_2O$ (bei 140°)	22.22	21.77.

2)  $2(C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2OK) + 5H_2O$ . Dieses Salz krystallisirt aus einer siedendheissen, concentrirten Lösung, die ziemlich schnell abgekühlt wird, in weissen, kleinen, prismatischen, weichen Krystallen. Es verliert unter dem Exsiccator  $\frac{1}{3}$  seines Wassergehalts. Das übrige entweicht wie in 1) bei 140°.

	Berechnet	Gefunden
K	10.83	10.56
$2H_2O$	10.00	9.90
$2\frac{1}{2}H_2O$	12.50	12.39.

3)  $2(C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2OK) + 3H_2O$ . Wenn eine Auflösung von Kaliumsalz auf dem Wasserbade eingedampft wird, so erhält man allmählig weisse Krystallaggregate von dieser Zusammensetzung. Das Salz verliert unter dem Exsiccator  $\frac{2}{3}$  seines Wassergehalts, den letzten erst bei 140°, wie in den vorigen Fällen.

	Berechnet	Gefunden
$H_2O$	5.26	5.07
$1\frac{1}{2}H_2O$	7.89	8.08.

Das Ammoniumsalz wird erhalten, wenn die freie Säure mit Ammoniak gesättigt und die Lösung zur Trockne auf dem Wasser-

bade verdampft wird. Es krystallisirt aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in haarfeinen, verfilzten Nadelchen. Beim Erkalten nimmt die ganze Lösung eine gallertartige Consistenz an. Das Salz ist in Wasser besonders in warmem sehr leicht löslich. Wenn die Lösung allmählig bei 60—70° verdampft wird, krystallisirt ein anderes Salz in durchsichtigen, länglich sechsseitigen, wohl ausgebildeten, mikroskopischen Tafeln aus.

Das Silbersalz,  $C_{10}H_5Cl_2SO_2OAg + H_2O$ , scheidet sich beim Abdampfen der Lösung als ein weisses, krystallinisches Pulver aus, das in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem ziemlich löslich ist. Das Krystallwasser entweicht bei 120° C. Unter dem Exsiccator getrocknet enthält es 1 Mol. Wasser.

	Berechnet	Gefunden
Ag	26.86	26.21
H <sub>2</sub> O	4.47	4.22.

Das Bariumsalsz,  $(C_{10}H_5Cl_2SO_2O)_2Ba + 4H_2O$ , krystallisirt in feinen, weissen, Nadelchen, wenn seine Lösung auf dem Wasserbade verdampft wird. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, auch in warmem wenig löslich. Unter dem Exsiccator getrocknet, giebt es 1½ Mol. Wasser ab. Der rückständige Wassergehalt — 2½ Moleküle — geht erst bei 150° weg.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.00	17.82
1½H <sub>2</sub> O	3.54	3.19
4H <sub>2</sub> O	9.52	9.52.

Das Calciumsalsz,  $(C_{10}H_5Cl_2SO_2O)_2Ca + 2H_2O$ , ist ein in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leichter lösliches Salz, das beim Erkalten einer siedend heissen Lösung in schönen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator, sondern erst beim Erhitzen auf 200° C. 1 Th. Salz erfordert 760 Th. Wasser von 15° zum Lösen.

	Berechnet	Gefunden
Ca	6.36	6.33
2H <sub>2</sub> O	5.73	5.13.

Das Bleisalsz,  $(C_{10}H_5Cl_2SO_2O)_2Pb + 4H_2O$ , ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem mehr löslich. Es fällt beim Erkalten einer Lösung als eine weisse Krystallmasse von feinen Nadeln aus. So bereitet enthält es 4 Mol. Wasser, wovon 2½ Mol. schon unter dem Exsiccator, das rückständige beim Erhitzen auf 200° entweichen. Von Alkohol wird es sehr schwer aufgenommen. 450 Th. Alkohol (spec. Gew. 0.82) lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Th. unter dem Exsiccator getrocknetes Salz.

	Berechnet	Gefunden
Pb	24.91	24.50
2½H <sub>2</sub> O	5.41	5.14
4H <sub>2</sub> O	8.66	8.30.

Das Mangansalz,  $(C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2O)_2Mn + 7H_2O$ , krystallisirt in der Wärme des Wasserbades als eine Krystallmasse von fast weissen, etwas ins Braune spielenden, glänzenden Blättern, die auch in warmem Wasser sehr schwer löslich sind. Das so bereitete, ausgepresste Salz enthält 7 Mol. Wasser, wovon  $5\frac{1}{2}$  schon unter dem Exsiccator, die übrigen beim Erhitzen auf  $180^\circ$  entweichen.

	Berechnet	Gefunden
Mn	7.50	7.42
$5\frac{1}{2}H_2O$	13.55	13.74
$7H_2O$	17.19	16.81.

Wenn eine warm gesättigte Lösung abgekühlt wird, erstarrt sie zu einer gallertartigen Masse von kleinen, feinen Nadelchen.

Das Zinksalz,  $(C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2O)_2Zn + 12H_2O$ , setzt sich bei langsamem Erkalten einer in der Wärme nicht vollkommen gesättigten Lösung in Gestalt kleiner Aggregate von mikroskopischen Nadeln ab. So bereitet, enthält es 13 Mol. Wasser, von denen 6 unter dem Exsiccator, die übrigen beim Erhitzen auf  $190^\circ$  entweichen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in warmem sehr leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
Zn	7.63	7.41
$6H_2O$	12.69	13.18
$13H_2O$	27.50	27.44.

Wird eine Lösung durch langsames Verdampfen bei  $60^\circ$  zur Krystallisation gebracht, so erhält man schöne, durchsichtige, mikroskopische Prismen.

Eine in der Wärme concentrirte Lösung des Zinksalzes erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, gallertartigen Masse.

Das Kupfersalz schießt in kleinen, kurzen, spitzen, hellblauen Krystallen oder in runden Warzen feiner Nadelchen an, wenn man die Lösung des Salzes unter dem Exsiccator verdunsten lässt. Wenn aber eine ziemlich verdünnte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen bleibt oder wenn eine in der Wärme fast gesättigte Auflösung abgekühlt wird, erstarrt sie zu einem schwach blauen, gallertartigen Körper. Das Salz ist in Wasser leichter als die meisten übrigen Salze löslich.

Das Amid der Säure,  $C_{10}H_5Cl_2SO_2NH_2$ , wird erhalten, wenn man das entsprechende Chlorid mit kautischem Ammoniak kocht. Nachdem die Lösung zur Trockne eingedampft worden, und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, wird das gebildete Amid in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in äusserst feinen, seidenglänzenden, zu Kugeln ver-

einigten Nadeln heraus, die in Alkohol leicht, in Wasser fast nicht löslich sind. Sie schmelzen unter Schwärzung bei ungefähr 245° C. (Gef. Stickstoff — 4.78 pCt., ber. — 5.07.)

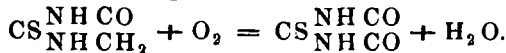
Upsala, Universitätslaboratorium, Mai 1879.

**235. Rich. Maly: Ueber Nitrososulphydantoin.**

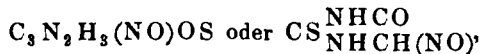
[Der k. Akad. d. Wissensch. in Wien vorgelegt am 13. März 1879.]

(Eingegangen am 14. Mai.)

Wenn die Parabansäure, wie vermuthet wird, Oxalylharnstoff ist, so könnte das Sulphydantoin bei der Oxydation, indem das Glycolyl  $\text{CO} \dots \text{CH}_2$  zu Oxalyl  $\text{CO} \dots \text{CO}$  oxydirt würde, die Sulfparabansäure (besser Thioparabansäure) geben:



Davon ausgehend, wurde das Sulphydantoin der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel unterworfen, so der Einwirkung der Chromsäure, des Chamäleons und der Salpetersäure. In wie fern sich obige Reaction dabei verwirklicht, soll in einer anderen Mittheilung angegeben werden. Hier werde ich nur die Einwirkung der Salpetersäure besprechen, welche das oben gedachte Oxydationsprodukt nicht giebt, sondern zur Bildung von Nitrososulphydantoin,



führt.

Die Darstellung des Nitrososulphydantoin's gelingt auf sehr einfache Weise; man kann sie sowohl durch Einwirkung von Salpetersäure, als auch von salpetriger Säure bewerkstelligen; im letzteren Falle ist die Ausbeute begreiflicher Weise grösser.

Wendet man Salpetersäure an, so wird das Sulphydantoin in Säure von etwa 1.2 spec. Gew. (der man ohne Schädigung auch noch etwas Wasser zusetzen kann) eingetragen und das Gemisch im Wasserbade erwärmt. Bald tritt eine lebhafte Reaction unter Aufschäumen der Flüssigkeit ein, die sich auch noch fortsetzt, wenn man vom Wasserbade entfernt hat. Indem man die Einwirkung je nach Bedürfniss abwechselnd unter Abkühlung oder weiterem Erwärmen sich vollziehen lässt, setzt sich in reichlicher Menge ein weissgelbes, schweres Krystallpulver zu Boden, das die erwähnte Verbindung darstellt und sich bei völligem Abkühlen noch etwas vermehrt.

Statt Salpetersäure als solche anzuwenden, ist es zweckmässiger, das Sulphydantoin mit Wasser zu übergiessen und die braunen Dämpfe einzuleiten, die weisser Arsenik, mit Salpetersäure erwärmt, abgiebt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit meist vorübergehend blassrosenroth,