

unzweifelhaft gebildet ist, obgleich immer ein bald mehr oder weniger grosser Ueberschuss von Brompropyl in die Reaktion eingeführt war. Ob in Folge dessen, wie es fast scheinen dürfte, unter Umständen in das erwartete Cumidin noch weitere Propylreste — etwa unter Bildung secundärer resp. tertiärer Aminbasen — eingeführt sind, darüber zu entscheiden, muss unseren fortgesetzten Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Dass ich die Versuche natürlich nach den verschiedensten Richtungen hin — sowohl was die halogenisirten Basen, wie die zur Umsetzung bestimmten Alkylverbindungen anbetrifft — ausdehnen lasse, das bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Und in der letzteren Beziehung bin ich schon jetzt im Stande anzuführen, dass die Reaktion bei Anwendung aromatischer Halogenverbindungen (wie Brombenzol u. s. w.) wenigstens der Hauptsache nach nicht den oben beschriebenen Verlauf nimmt: eine Beobachtung, mit der die in einer kurzen Notiz (diese Berichte X, 962) von Hrn. C. L. Jackson gemachte Angabe, die sich auf einen Versuch mit Bromanilin und Parabromtoluol bezieht, im Einklang steht.

Endlich möchte ich erwähnen, dass wir auch eine weitere Versuchsreihe unternommen haben, in welcher tertiäre Aminabkömmlinge des Bromanilins u. s. w. (wie Dipropylparabromanilin, $C_6H_4Br \cdot N(C_3H_7)_2$ —) mit und ohne Gegenwart von Alkylbromiden der Einwirkung von Natrium unterzogen werden. Namentlich durch die letztere Reaktion hoffe ich einen weiteren Beleg für die Eingangs dieses Aufsatzes von mir entwickelte Auffassung der Azobenzolbildung aus Bromanilin und Natrium liefern zu können, insofern dabei das Eingreifen von Amidwasserstoffatomen in die Umsetzung ausgeschlossen ist.

Freiburg i./Br., 13. Februar 1882.

66. Ad. Claus und M. Dehne: Ueber Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β -Naphtolsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Ueber unsere diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen, die ich vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, 1484) bereits angekündigt habe, schon heute eine weitere Notiz zu bringen, werde ich veranlasst durch die jüngst erschienene Arbeit des Herrn J. E. Alén, von welcher auch in diesen Berichten (XIV, 2830) ein Auszug mitgetheilt ist. Ich ersehe daraus, dass Hr. Alén das sogenannte ε -Di-

chlornaphtalin (Cléve's) einem eingehenderen Studium unterzogen hat, und da ich in Gemeinschaft mit Hrn. O. Zimmermann bei Gelegenheit unserer Untersuchung über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf β -Naphtolsulfonsäure gefunden hatte, dass das bei dieser Reaktion entstehende Dichlornaphtalin mit jenem identisch ist (diese Berichte XIV, 1484)¹⁾, so fallen natürlich unsere Untersuchungen in dieser Beziehung wenigstens zum Theil mit denen des Hrn. Alén zusammen. —

Zunächst will ich bemerken, dass wir die weitere Verfolgung der Nitrirung unseres Dichlorids nach der Kenntnissnahme von Alén's Arbeit sofort aufgegeben haben, weil wir erst ein Nitroprodukt im reinen Zustand isolirt hatten: dieses ist ein durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure erhaltenes Dinitrodichlornaphtalin, das in schwachgelb gefärbten Nadeln krystallisirt und bei 253° C. schmilzt — also mit dem einen von Alén beschriebenen Produkt vollkommen übereinstimmt.

Zur Oxydation des Dichlornaphtalins haben wir Salpetersäure vom spec. Gew. 1.13, die den Vortheil bietet, dass sie nicht leicht neben der Oxydation zugleich eine Nitrirung bewirkt, angewendet; um alles Dichlorid umzusetzen, ist ein dreistündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 190—200° C. nöthig. — Bei einer quantitativen Bestimmung des durch die Oxydation abgespaltenen, durch Silbersalpeter aus der salpetersauren Lösung fällbaren Chlors wurden aus 0.4345 g Dichlorid 0.0818 g, also 18.8 pCt. Chlor gefunden, während sich für 1 Atom Chlor 18.02 pCt. berechnen. Wenn man den Inhalt der erkalteten Röhren, der eine vollkommen klare Lösung bildet, eindunstet und den hinterbliebenen Rückstand wiederholt mit Aether auszieht, so erhält man aus dieser Lösung kleine, farblose, meist warzenförmig gruppirte Nadelehen von Monochlorphtalsäure, die vollkommen stickstofffrei sind, bei 148° C. (uncorr.) schmelzen und sich in Wasser leicht lösen; beim Sublimiren geht die Säure in das, in Nadeln aufliegende Anhydrit über, dessen Schmelzpunkt wir in voller Uebereinstimmung mit der Angabe des Hrn. Alén constant zu 95° C. (uncorr.) bestimmt haben.

Die neutralen Alkalisalze der Chlorphtalsäure sind in Wasser leicht löslich, so dass erst aus den stark eingedegneten Lösungen Krystalle anschliessen; namentlich das Kalisalz bildet grosse, schöne, nadelförmige Krystalle, die in beträchtlicher Länge erhalten werden

¹⁾ Diese Mittheilung scheint Hrn. Alén vor Abfassung seiner Abhandlung noch nicht zugänglich gewesen zu sein; er erwähnt allerdings die Identität der beiden Dichloride, bezieht sich aber dabei auf einen Namen (Ródén) der mir ebensowenig wie eine unter demselben veröffentlichte Arbeit über diesen Gegenstand bekannt ist.

können — die sauren Alkalisalze werden schwieriger in deutlichen Krystallen erhalten.

Das neutrale Barytsalz krystallisirt nicht; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Concentriren seiner Lösungen in Form einer Haut ab.

Das Silbersalz haben wir aus der Lösung des neutralen Kalisalzes durch Fällen mit Silbersalpeter dargestellt; es bildet einen weissen, klumpigen, ziemlich beständigen Niederschlag.

Von chlorsaurem Kali und Salzsäure wird unser Dichlornaphtalin nur sehr schwierig angegriffen; selbst nach stundenlangem Kochen mit concentrirter Salzsäure unter immer erneutem Eintragen von chlorsaurem Salz ist der bei weitem grösste Theil des Dichlorids noch unverändert, und nur äusserst geringe Mengen einer neuen, gelben Substanz sind gebildet. Durch Kochen mit Königswasser dagegen kann leichter eine Einwirkung erhalten werden; es entsteht dabei ein dunkelroth gefärbtes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und beim Kochen mit Kalilauge eine in Wasser lösliche Kaliumverbindung liefert, aus der durch Säuren ein gelbbrauner Körper abgeschieden wird. Mit dem eingehenderen Studium dieser Reactionen, die mir in mancher Beziehung grosses Interesse zu bieten scheinen, ist Hr. Dehne gegenwärtig beschäftigt.

Das Chlor- β -naphtol, nach der (diese Berichte XIV, 1484) gegebenen Vorschrift aus β -Naphtolsulfonsäure dargestellt, liefert nach unsern Versuchen bei der Oxydation mit Salpetersäure (und zwar, wie es scheint, leichter als das Dichlornaphtalin) dieselbe Monochlorphtalsäure! Und diese Thatsache ist von um so grösserer Wichtigkeit, als sie zu dem Schluss führt, dass entweder bei der Oxydation des Dichlornaphtalins dasjenige Chloratom, welches für die Sulfongruppe der β -Naphtolsulfonsäure eingetreten ist, unangegriffen bleibt, und also in der Chlorphtalsäure enthalten ist, oder dass in dem Dichlornaphtalin und demnach auch in dem Chlor- β -naphtol, wie in der β -Naphtolsulfonsäure beide Substituenten β -Stellungen (in jedem Benzolring eine) einnehmen: das letztere scheint mir allerdings aus Gründen, die bei einer anderen Gelegenheit besprochen werden sollen, vor der Hand das wahrscheinlichere zu sein.

Aber mag es auch immerhin noch zweifelhaft sein, welche specielle Stellung die Sulfongruppe in der β -Naphtolsulfonsäure einnimmt, so viel geht jedenfalls aus der Bildung einer Monochlorphtalsäure bei der Oxydation unseres Dichlornaphtalins und Chlor- β -naphtols mit voller Sicherheit hervor, dass beim Sulfoniren des β -Naphtols die Sulfongruppe an den anderen Benzolring (des Naphtalinkernes) tritt, als an welchem die Hydroxybindung statthat,

und das hebt sich als ganz besonders interessant der von mir und Oehler nachgewiesenen Thatsache gegenüber hervor, dass beim Sulfoniren des α -Naphtols die Sulfongruppe an denselben Benzolring zu der Hydroxylbindung in die Parastellung tritt. — Uebrigens geben sich die wesentlichen Verschiedenheiten der α - und β -Naphtolsulfonsäuren in einer ganzen Anzahl von Reaktionen deutlich zu erkennen: die Neigung der ersteren, basische Salze zu bilden, besitzt die zweite kaum, während aus der ersteren durch Salpetersäure mit Leichtigkeit Dinitronaphtol gebildet wird, spaltet die letztere beim Kochen mit Salpetersäure **nicht** Schwefelsäure ab, sondern liefert eine neue, wie es scheint, **nitrierte** Sulfonsäure; durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird die α -Naphtolsulfonsäure ferner schon in der Kälte in Dichlornaphtochinon übergeführt, auf β -Naphtolsulfonsäure wirkt dasselbe Reagens aber erst bei lebhaftem Kochen, und auch dann nur sehr langsam ein. — Nähere Angaben über die bei diesen Reaktionen aus β -Naphtolsulfonsäure entstehenden Produkte müssen wir uns noch vorbehalten.

Freiburg i. B., 12 Februar 1882.

67. K. Förster: Ueber den Furfuroolgehalt gegohrener Flüssigkeiten.

[Aus dem Laboratorium der Königl. chem. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Zur Ergänzung meiner kürzlich gegebenen Mittheilung¹⁾ über die »Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl« erlaube ich mir noch Nachstehendes zu berichten.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Gehalt des Fuselöls und anderer durch Gährung erhaltenen Produkte durch den Gährungsprocess selbst bedingt sei oder auf andere Weise verursacht werde, habe ich folgende Versuche angestellt:

Ich liess zunächst je 300 g reinen Candis- resp. Stärkezucker vergähren, filtrirte die gegohrenen Massen, neutralisirte im Filtrat die Säure möglichst und destillirte ca. $\frac{2}{3}$ ab. In den Destillaten, welche schwach alkalisch reagirten, waren deutlich nachweisbare Mengen Fur-

¹⁾ Diese Berichte XV, 230