

Mittheilungen.

245. J. Guareschi: Umwandlung von Naphtalinderivaten in substituirte Phtalide.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung über Naphtalinderivate aus dem Jahre 1883¹⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass bei der Oxydation des Dibromnaphtalins (Schmelzpunkt 82°) mittelst Chromsäure unter anderem eine Substanz vom Schmelzpunkt 187.5° auftritt, die ich als *p*-Dibromphtalid, $C_6H_2Br_2 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CO \end{array} \right\rangle O$, auffasste. Den nämlichen Körper erhielt ich auch bei der Oxydation des Tetrabromnaphtalins²⁾ (Schmelzpunkt 175°) mittelst Chromsäure. In der eingangs citirten Arbeit habe ich ferner erwähnt, dass man die von Beilstein und Kurbatow aus α -Nitronaphtalin und Chromsäure erhaltene und bei 135° schmelzende Verbindung, welche die genannten Forscher als Nitrophtalaldehyd betrachten, als Nitrophtalid ansehen kann; diese meine Annahme ist durch die jüngsten Untersuchungen von Hönig³⁾ bestätigt worden, welcher die Verbindung von Beilstein und Kuhlberg dargestellt, in ihren Eigenschaften mit dem durch Nitrirung von Phtalid erhältlichen *p*-Nitrophtalid ähnlich befunden und desshalb als *o*-Nitrophtalid aufgefasst hat.

Endlich habe ich in meiner Notiz »Neue Untersuchungen über Naphtalin«⁴⁾ erwähnt, dass bei der Oxydation von Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 68°) ein neues Dichlornaphtochinon und ein dem Dibromphtalid ähnlicher Körper entstehen.

Ein schön krystallisirendes Chlorbromphtalid, $C_8H_4ClBrO_2$ (Schmelzpunkt 179°), hat Hr. Stud. Biginelli in meinem Laboratorium dargestellt, indem er mit Chromsäure Chlorbromnaphtalin (Schmelzpunkt 66—67°) oxydirte, welches aus Brom und α -Chlornaphtalin bereitet worden war.

Die Bildung substituirter Phtalide aus Naphtalinderivaten findet offenbar ganz allgemein statt. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen Phtalide aufzutreten, wenn eine oder beide $\alpha_1 \alpha_2$ -Stellungen

1) Ann., Chem. Pharm. 222, 282.

2) Nuove ricerche sulla naftalina 1885.

3) Diese Berichte XVIII, 3452.

4) Atti della R. Acc. delle Sc. d. Torino. Dic. 1885.

des einen Phenylkerns substituirt und die beiden Stellungen $\alpha_1 \alpha_2$ im zweiten Kern nicht substituirt sind. Auch aus dem α -Bromnaphtalin scheint ein Bromphtalid zu entstehen, doch konnte es noch nicht analysenrein erhalten werden. Ich gedenke auch Versuche anzustellen mit α -Chlornaphtalin, Chlor- und Bromnitronaphtalin und mit den in einem Kern tri- und tetrasubstituirtten Derivaten. Bei einem Versuch, Naphtalin in Phtalid überzuführen, habe ich keine zufriedenstellenden Resultate erzielt; die Experimente sollen unter veränderten Bedingungen wiederholt werden. Auch durch Oxydation von γ -Dichlor- und γ -Dibromnaphtalin, welche die beiden Halogenatome in α -Stellung, aber in verschiedenen Kernen enthalten, habe ich keine Phtalidabkömmlinge erhalten.

p-Dichlor- α -naphtochinon und *p*-Dichlorphtalid aus β -Dichlornaphtalin.

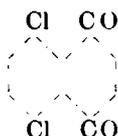
10 g Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 68°), in 150 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer Lösung von 30—35 g Chromsäure in 300—400 ccm Eisessig vermischt, wobei freiwillige Erwärmung stattfindet. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade lässt man die smaragdgrüne Lösung erkalten, behandelt sie mit 7—8 Volumen Wasser, rührt um und sammelt auf einem Filter das Dichlornaphtochinon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das grüne Filtrat vom Chinon wird auf dem Wasserbad etwas eingedampft, nach dem Erkalten von neuem filtrirt, um etwas gefärbte Materie (Dichlornaphtochinon oder Chloroxynaphtochinon) zu entfernen, und dann zur Trockniss gebracht. Der Rückstand löst sich fast völlig bei Behandlung mit Wasser, doch bleibt ein weislich-grünes, krystallinisches Pulver zurück, welches man abfiltrirt. Das wässrige Filtrat wird von neuem zur Trockniss gebracht und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei noch etwas von der krystallinischen Substanz erhalten wird; durch eine dritte Wiederholung der nämlichen Operation wird noch eine geringe Menge der nämlichen Substanz erhalten. Die krystallinische Materie ist durch ein wenig Chromsalz grünlich gefärbt (es ist vorthellhaft, wenn die Substanz chromfrei ist, weil man dann ein weniger gefärbtes Product erhält); man erwärmt sie mit Natronlauge bis zur Lösung, kocht dann auf, um das Chrom zu fällen, filtrirt die etwas rostfarbene Lösung und säuert sie mit Salzsäure an. Nach wenigen Augenblicken fällt Dichlorphtalid in kleinen, harten, schweren, nahezu farblosen Krystallen; es wird aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. In der grünen Flüssigkeit, aus der das Dichlorphtalid abgeschieden wurde, ist etwas Dichlorphtalsäure enthalten, deren Anhydrid bei 185 — 187° schmilzt.

p-Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln, welche nahezu gar nicht in Wasser, dagegen

in Aether löslich sind. Die Analysen stimmen gut zur Formel $C_{10}H_4Cl_2O_2$. Die Substanz schmilzt bei $173-174^{\circ}$, sublimirt in schönen Nadeln, welche bei 174° schmelzen, sich aber schon bei 150° bräunen. Von kaustischer Soda wird es in ein Chloroxynaphtochinon verwandelt, welches durch Säuren in Form röthlicher Flocken ausfällt.

Auf Phenylhydrazin wirkt es ein und giebt eine gefärbte Masse, welche von Alkohol mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird. Durch Anilin wird es in Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, verwandelt, welches granatrothe, bei $183-185^{\circ}$ schmelzende Nadeln darstellt.

Nach Eigenschaften und Bildungsweise ist vorliegendes Chinon das echte Dichlornaphtochinon, welches ich daher normales oder *p*-Dichlor- α -naphtochinon



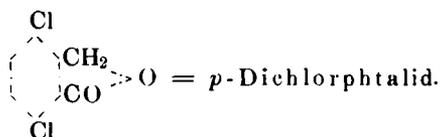
nennen will.

p-Dichlorphtalid, $C_8H_4Cl_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen Säulen oder flachen, harten Nadeln, welche bei 163° schmelzen und bei der Sublimation Krystalle geben, die gleichfalls bei 163° schmelzen. Die Analysen stimmen gut zur Formel $C_8H_4Cl_2O_2$.

Der Körper löst sich sehr wenig in Wasser, wird von Alkohol und Aether aufgenommen und giebt neutrale Lösungen. Aus seinen Lösungen in Kali und Natron wird er durch Salzsäure wieder ausgefällt. Er ist sehr beständig, reducirt nicht ammoniakalisches Silbernitrat, giebt mit Phenol und Schwefelsäure keinen Farbstoff, sondern bleibt unverändert. Es löst sich weder in Ammoniak noch in Soda.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat giebt das Dichlor- (und ebenso das Dibrom-) -phtalid keine stickstoffhaltige Verbindung.

Schon Lach hatte bemerkt, dass Phtalid mit Hydroxylaminchlorhydrat nicht reagirt¹⁾. Ebenso wenig reagirt es mit Phenylhydrazin. Kurzum, es zeigt alle Eigenschaften des von mir als Bibromphtalid beschriebenen Körpers und entspricht ihm vollkommen. Da nun β -Dichlornaphtalin die *p*-Stellung aufweist, so ist die neue Verbindung



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1782.

Die Bildung der substituirtten Phtalide aus α -Derivaten des Naphtalins harmonirt nicht gut mit der allgemein angenommenen Naphtalinformel, wenn man nicht eine Verschiebung im Molekül annehmen will. Eine der Wreden'schen¹⁾ ähnliche würde die Beziehungen zwischen Naphtalin und Phtalid besser erkennen lassen, trägt aber anderen Beziehungen nicht Rechnung.

Man erhält also durch Oxydation mit Chromsäure aus $\alpha_1\alpha_2$ -Derivaten des Naphtalins in essigsaurer Lösung gleichzeitig und in wechselndem Verhältniss je nach der Menge der benutzten Chromsäure: substituirte Naphtochinone, Phtalide und Phtalsäuren²⁾.

Interessant müsste auch die Untersuchung der mittelst Chromsäure erhältlichen Oxydationsproducte derjenigen Derivate sein, welche in den $\alpha_1\alpha_2$ -Stellen des einen, und in der β -Stelle des zweiten Kerns substituirt sind. Ich habe nur einen darauf bezüglichen Versuch, nämlich mit dem Tetrabromnaphtalin (Schmelzpunkt 175°) angestellt.

Ich werde später auf diesen Beweis zurückkommen, weil ich die Thatsache des Uebergangs von Naphtalinderivaten in Phtalide für hinreichend wichtig halte.

Auch die Wirkung des Broms und Chlors auf Phtalid gedenke ich zu studiren und will sehen, ob die entstehenden Verbindungen mit den beschriebenen Körpern identisch oder isomer sind.

Turin, Kgl. Universität, 16. April 1886.

246. Julius Wagner: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. (Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. April: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe sind bisher unbekannt geblieben. Bei Versuchen, Pyridinsulfonsäuren mit Hilfe der Chlorsulfonsäure und ihres Aethers, bez. des Sulfurylchlorids darzustellen, wurde ein krystallinischer bei 155° schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_5H_5NSO_3$ führte. Derselbe wird durch Wasser und Alkohol unter Bildung von schwefelsaurem Pyridin und Schwefelsäure, bez. Aethylschwefelsäure leicht zersetzt; analoge Spaltung wird durch Alkalien bewirkt. Die Verbindung $C_5H_5NSO_3$

¹⁾ Diese Berichte IX, 590.

²⁾ Als bei einem neuen Versuch Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 82° mit Chromsäure oxydirt wurde, erhielt ich in der That ausser Dibromnaphtochinon und Dibromphtalid Dibromphtalsäure, deren Anhydrid bei 208° schmilzt.