

des Amids. Er ist ein amorphes, in Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w. sehr schwer lösliches Pulver, welches sich in Natronlauge leicht löst und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird. Schmelzpunkt 225°.

	Gefunden	Berechnet
C	46.43	46.75 pCt.
H	4.65	3.90 »
N	17.88	18.18 »
S	10.22	10.39 »
O	(20.82)	20.78 »

Amidothionaphtol mit Alkohol, $2 C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SH + C_2H_6O$. Durch Erhitzen des Amids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren erhält man silberglänzende, dünne Blätter des jodwasserstoffsäuren Salzes des Amidothionaphtols. Bei der Behandlung mit Ammoniak giebt dieses Salz klebrige Massen, und die Lösung setzt beim Verdampfen gelbliche Oeltropfen ab. Die Verbindung löst sich in Alkohol, die Lösung setzt aber bald schwer lösliche, farblose Nadeln ab, welche bei 127° zu einem beim Erkalten nicht fest werdenden Oel schmelzen. Die geschmolzene Masse gesteht jedoch sogleich bei Zusatz von Alkohol. Die Krystalle verloren bei 110° 11.57 pCt. und die Formel fordert 11.62 pCt. Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
C	67.36	66.67 pCt.
H	6.09	6.07 »
N	7.50	7.07 »
S	16.20	16.16 »

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

599. Paul Hellström: Ueber einige Derivate des α_i - β_i -Dichlornaphtalins.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Hr. Prof. P. T. Cleve hat ein Dichlornaphtalin beschrieben, welches bei 34.5° schmilzt und in charakteristischen, wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln krystallisirt¹⁾. Es ist, wie er nachgewiesen, ein α_i - β_i -Derivat.

Indessen waren schon vor seiner Arbeit zehn — die mit der allgemein angenommenen Naphtalinformel theoretisch mögliche Zahlen —

¹⁾ Diese Berichte XX, 1991.

Dichlornaphtaline beschrieben worden. Wenn diese Formel richtig ist, müssen also eins oder einige von diesen entweder eine Mischung von mehreren oder unter einander identisch sein. Das in Rede stehende Dichlornaphtalin ist indessen von den vorher beschriebenen Isomeren sehr verschieden; nur dem sogenannten α -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 38°) nähert es sich hinsichtlich des niedrigen Schmelzpunktes. Und weil dieses einige Eigenthümlichkeiten zeigt, die schwierig zu erklären sind, wenn es als eine einheitliche Substanz angenommen wird, lag die Vermuthung nahe, dass dieses eine Mischung von jenem und einem anderen Isomeren wäre.

Eine Vermuthung, dass diese beiden Dichlornaphtaline identisch wären, ist auch von Reverdin und Noelting in ihrer neulich erschienenen Arbeit: »Sur la constitution de la Naphtaline et des ses dérivés«¹⁾ ausgesprochen worden.

Um diese Verhältnisse womöglich aufzuklären und gleichzeitig das neue Dichlornaphtalin näher zu charakterisiren, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Cleve einige Versuche angestellt, die hier mitgetheilt werden.

Verhalten zu Chlor. Während das α -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 38°) leicht Additionsproducte mit Chlor giebt, ist es mir dagegen nicht gelungen von jenem Dichlornaphtalin ein solches zu erhalten. In eine wohl abgekühlte Lösung des Dichlornaphtalins in Chloroform wurde trockenes Chlorgas in raschem Strome eingeleitet. Beim Verdampfen des Lösungsmittels wurden indessen wohl ausgebildete, rhombische Tafeln erhalten, die bei 34° schmolzen und also unverändertes Dichlornaphtalin waren. Darnach wurde Chlorgas in geschmolzene Substanz eingeleitet; aber auch so konnte kein Chloradditionsproduct erhalten werden. Schon in dem Verhalten, dass dieses Dichlornaphtalin kein Additionsproduct mit Chlor giebt, zeigt sich also ein grosser Unterschied zwischen diesem und dem α -Dichlornaphtalin, welches leicht zwei Chloradditionsproducte giebt²⁾.

Versuche das α , β -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 34.5°) in Eisessiglösung mit rother, rauchender Salpetersäure zu nitriren führten nicht zu befriedigenden Resultaten. Ein Product mit constantem Schmelzpunkte konnte nicht erhalten werden.

Ein besseres Resultat wurde bei der Nitrirung mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Das Dichlornaphtalin, welches unter lebhaftem Umschütteln zu der abgekühlten Nitrirungsflüssigkeit zugesetzt wurde, wurde mit bedeutender Wärmeentwicklung

¹⁾ Tableau I, No. 1.

²⁾ O. Widman: Om Naptalins klorföreningar (Upsala 1877) p. 37.

zu einem rothen Oel gelöst, welches, nachdem die Nitrirungsflüssigkeit abgegossen worden war, mit Wasser ausgewaschen und in warmem Aether gelöst wurde, aus welchem binnen kurzem eine dichte, gelbliche, noch etwas klebrige Substanz auskrystallisirte. Das erhaltene Product, welches in Aether äusserst schwer löslich war und deswegen nach mehrmaligem Auskochen mit Aether in Eisessig gelöst wurde, wurde nach dem Erkalten der Eisessiglösung schön krystallisirt erhalten und war, wie die Analysen zeigten, ein

Dinitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_4 \cdot Cl_2 \cdot (NO_2)_2$.

Es ist sowohl in warmem wie in kaltem Aether sehr schwer löslich, wird aber von kochendem Eisessig sehr leicht gelöst, woraus es in kugelförmig angeordneten Aggregaten von feinen, platten, hellgelben Nadeln krystallisirt, die bei 169.5^0 schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.81	24.76 pCt.
N	9.71	9.75 »

Durch Zinn und starke Salzsäure wird es vollständig gelöst. Nachdem heisses Wasser zugesetzt und ungelöstes Zinn abfiltrirt worden ist, krystallisirt beim Erkalten eine gelbe Substanz in unregelmässigen Aggregaten von kleinen, dünnen Blättern aus, wahrscheinlich ein Zinnchlorürdichlornaphtalindiamidochlorhydrat.

Dinitrodichlornaphtalin wurde mit Phosphorpentachlorid in einer Retorte behandelt, wobei ein Product überdestillirte, welches nach einigen Krystallisationen aus Alkohol in langen, hellgelben, weichen Nadeln (Schmelzpunkt $135-136^0$) krystallisirte. Die Analyse zeigte indessen einen Chlorgehalt, der näher mit der Formel eines Hexachlornaphtalins als mit der eines Tetrachlornaphtalins übereinstimmte. Das Phosphorpentachlorid scheint also in diesem Falle sowohl chlorirend wie substituierend gewirkt zu haben.

α, β -Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$,

wird erhalten, wenn α, β -Dichlornaphtalin, in Eisessig gelöst, zu einer Lösung von Chromsäure in Eisessig nach den Vorschriften Guareschi's¹⁾ gesetzt wird. Nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol wird das Dichlornaphtochinon mit dem Schmelzpunkte 181^0 erhalten. Es ist in Alkohol ziemlich schwerlöslich und giebt mit alkoholischer Kalilauge eine rothbraune Lösung. Es sublimirt in langen, gelben Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1154.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	52.85	52.86 pCt.
H	2.12	1.76 »
Cl	31.73	31.27 »
O	(13.30)	14.11 »
	<u>100.00</u>	<u>100.00 pCt.</u>

Mit salzsaurem Hydroxylamin wird ein in rothbraunen Nadeln krystallisirendes Product erhalten, dessen Schmelzpunkt indessen nicht bestimmt werden konnte, weil es bei 215° zu verkohlen begann. Es ist wahrscheinlich ein Dichlornaphtochinonoxim, konnte aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden.

Wenn eine Lösung von α , β -Dichlornaphtochinon in Alkohol mit einer Lösung von Schwefligsäure in Wasser gekocht wird, so wird ein dunkelblauer Niederschlag erhalten, der sich mit gelber Farbe in Alkohol löst und daraus wieder in blauen Krystallen krystallisirt. Diese Verbindung ist indessen nicht näher untersucht worden.

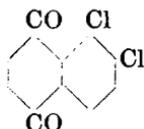
α , β -Dichloranilidonaphtochinon, $C_{10}H_3O_2Cl_2NHC_6H_5$,

wird leicht erhalten, wenn eine Lösung von α , β -Dichlornaphtochinon in Alkohol mit Anilin versetzt wird, wobei ein rothes, krystallisirendes Product resultirt, das nach Krystallisation aus Eisessig bei 254—255° schmilzt. Es ist in Eisessig sehr schwer, in Alkohol noch schwerer löslich. Es sublimirt in carmoisinrothen, in grüner Bronzefarbe prachtvoll spielenden Krystallnadeln.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	60.40	60.34 pCt.
H	3.12	2.83 »
N	4.71	4.40 »

Das oben erwähnte Dichlornaphtochinon hat, als aus α , β -Dichlornaphtalin erhalten, die beiden Chloratome in α , β -Stellung zu einander; die beiden Sauerstoffatome müssen also, wenn es ein α -Chinon ist, in dem anderen Kerne stehen und die Constitution



sein.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass das α , β -Dichlornaphtalin in seinem wichtigsten chemischen Verhalten von dem sogen.

α -Dichlornaphtalin verschieden ist, und dass diese beiden Verbindungen nicht identisch sein können, wie folgendes Schema näher anzeigt:

	α, β - $C_{10}H_6Cl_2$, Schmelzpunkt 34.5°	$C_{10}H_6Cl_2$, Schmelzpunkt 38°
Mit Chlor liefert	kein Additionsproduct	zwei Additionsproducte: α -Dichlornaphtalintetra- chlorid A (Schmp. 172°) α -Dichlornaphtalintetra- chlorid B (Oel)
Mit einer Mischung von gleichen Theilen Sal- petersäure (specifisches Gewicht 1.45) und conc. Schwefelsäure	Dinitro dichlornaphta- lin (Schmp. 169.5°)	Trinitro dichlornaph- talin (Schmp. 178°) ¹⁾
Mit Chromsäure in Eis- essig liefert	Dichlornaphtochinon (Schmp. 181°)	Dichlornaphtochinon (Schmp. 178°) ²⁾

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

600. P. T. Cleve: Ueber γ -Amidonaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die γ -Nitronaphtalinsulfosäure³⁾, welche sich spärlich bei Nitrierung von Naphtalin- β -sulfosäure bildet, giebt bei der Reduction eine Amidosäure, welche ich früher zwar analysirt aber nicht näher untersucht habe. Später habe ich seine Salze und Derivate studirt und theile hier die erhaltenen Resultate mit:

Salze der γ -Amidonaphtalinsulfosäure.

Das Kaliumsalz und Ammoniumsalz sind sehr leicht löslich.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na$, bildet leicht lösliche, wasserfreie Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.39	9.39 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2160.

²⁾ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. II, 139.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2179.