

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.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Ag + H_2O$, erhält man als einen weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag durch Vermischen der Lösungen des Ammoniumsalses und Silbernitrat.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.82	30.97 pCt.

Das Calciumsalz ist äusserst leichtlöslich und krystallisirt in Nadeln aus einer syrupdicken Lösung.

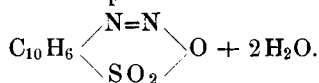
Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6(NH_2)SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in dünnen leichtlöslichen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.77	22.85 pCt.
H ₂ O	3.38	3.00 »

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6(NH_2)SO_3)_2Pb$, krystallisirt beim Verdampfen in gelinder Wärme in stark glänzenden Prismen.

	Gefunden	Berechnet
Pb	31.51	31.74 pCt.

γ -Diazonaphthalinsulfosäure,



Stickstofftrioxyd wirkt nur langsam auf ein Gemenge der γ -Amidosäure mit Alkohol ein. Man erhält nach einiger Zeit ziemlich grosse, weingelbe Krystalle, welche zwischen Papier gepresst gaben:

	Gefunden	Berechnet
C	44.44	44.44 pCt.
H	3.86	3.70 »
N	10.53	10.37 »
S	11.67	11.86 »
O	(29.50)	29.63 »

Amid der γ -Amidosulfosäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 + H_2O$.

Durch Erhitzen des Amids der Nitrosulfosäure mit Jodwasserstoffsäure erhält man Krystalle von jodwasserstoffsäurem Amid, welche man von Jod mit ein wenig schwefliger Säure befreit. Man löst in Wasser und fällt mit Ammoniak. Das Amid scheidet sich in kleinen Büscheln von glänzenden Nadeln aus. Schmelzpunkt 131° (Pulver).

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
C	53.61	54.04 pCt.
H	4.91	4.50 »
N	12.51	12.61 »
S	14.41	14.42 »
O	(14.56)	14.42 »

Das krystallisirte Amid verlor bei 110° 7.65 pCt. Wasser, entsprechend 1 Mol. Wasser oder 7.50 pCt.

Das Amid löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und die Lösung setzt beim Erkalten gelbliche, in kaltem Wasser schwerlösliche Prismen ab. Das so erhaltene chlorwasserstoffsaurer Salz gab 13.28 pCt. Chlor, statt 13.70, entsprechend der Formel $C_{10}H_6(SO_2NH_2)NH_2HCl$.

Das Amid löst sich leicht in Acetanhydrid und giebt damit einen Krystallbrei von $C_{10}H_6(SO_2NH_2)NHCO \cdot CH_3$. Diese Verbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen zu Kugeln vereinigten Nadeln, die bei $220-221^{\circ}$ schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.08	54.54 pCt.
H	5.34	4.54 »
N	10.78	10.61 »
S	11.40	12.12 »
O	(18.40)	18.19 »

Der Harnstoff, $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ SO_2 \cdot NH \cdot CONH_2 \end{array} \right.$ bildet sich bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorat des Amids. Es ist ein amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches sich in Natronlauge leicht löst und bei Neutralisiren mit Salzsäure unverändert ausfällt. Schmelzpunkt 273° .

	Gefunden	Berechnet
C	46.68	46.75 pCt.
H	4.12	3.90 »
N	17.58	18.18 »
S	10.35	10.39 »
O	(21.27)	20.78 »

γ -Chlor naphthalin sulfosäure. Die Diazosulfosäure der γ -Amidosäure löst sich leicht in kalter Chlorwasserstoffsäure. Beim Erwärmen entweicht Stickstoff und man erhält eine rothe Lösung von Chlorsulfosäure. Durch Neutralisiren mit Kaliumcarbonat erhält man schwerlösliches, von Farbstoff carminroth gefärbtes Kaliumsalz, welches mit Phosphorpentachlorid unreines Chlorid giebt. Durch Krystallisiren aus Ligroin erhält man reines Chlorid von dem Schmelzpunkt 106° , wovon die folgenden Derivate dargestellt sind.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$, ist ziemlich löslich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, glänzenden Schuppen aus.

	Gefunden	Berechnet
K	13.88	13.94 pCt.

Das Silbersalz ist ziemlich löslich und krystallisirt in kleinen sternförmig gruppirtten Nadeln aus.

Das Baryumsalz — $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 3H_2O$ — ist sehr schwerlöslich und bildet mikroskopische Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.15	20.30 pCt.
H ₂ O	9.23	8.02 >

Der Aethylester, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 76°, oder nach langsamer Erkaltung bei 79° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	12.63	12.90 pCt.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, krystallisirt in kleinen bei 106° schmelzenden Krystallen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.20	27.15 pCt.

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, bildet kleine, trianguläre Schuppen, welche in Wasser sehr schwerlöslich sind. Schmelzpunkt 168°.

	Gefunden	Berechnet
N	5.92	5.80 pCt.

Die entsprechende Bromsulfosäure wurde aus der Diazosäure und Bromwasserstoffsäure erhalten. Das daraus dargestellte Baryumsalz wurde mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung eingeeengt. Es wurde so eine krystallinische Masse erhalten, welche mit überhitztem Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat enthielt Oeltröpfchen, welche durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurden. Ein nicht fest werdendes Oel wurde so erhalten, welches bei der Analyse 39.19 pCt. Brom gab. Monobromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, verlangt 38.59 pCt. Brom. Weil die Verbindung flüssig war, war sie α -Bromnaphtalin.

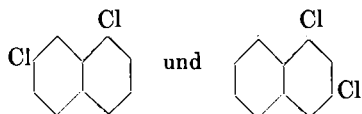
Es geht aus diesem Versuche hervor, dass die Amido- und Nitrogruppe der entsprechenden Sulfonsäuren die α -Stellung einnehmen. Die γ -Nitronaphtalinsulfosäure ist somit eine α -Nitro- und wegen der Darstellungsweise β -Sulfosäure.

Die durch Nitrirung von Naphtalin- β -sulfosäure erhaltene θ - und γ -Säure, welche beide durch die Phosphorpentachlorid-Reaction bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin geben, sind somit beide α -Nitro- β -sulfosäuren.

Ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin ist ohne Zweifel ein $\alpha_1\beta_2$ -Derivat. Ich habe früher dieses Dichlornaphtalin durch Wegnehmen der Amidogruppe aus dem Dichloramidonaphtalin erhalten und weil die Muttersubstanz durch Oxydation Phtalsäure gab, mussten die zwei Chloratome homonucleal sein.

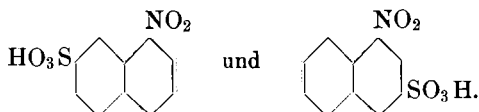
Weil die beiden Säuren α -Nitro- β -sulfonsäuren sind, sind die davon derivirenden Dichlornaphtaline α - β -Verbindungen. Nur zwei homonucleale $\alpha\beta$ -Dichlornaphtaline sind möglich, und ich habe früher gezeigt, dass die $\alpha_1\beta_1$ -Verbindung bei 34° schmilzt ¹⁾. Das andere bei 61° schmelzende homonucleale Dichlornaphtalin muss somit $\alpha_1\beta_2$ sein.

Erdmann und Kirchhoff ²⁾ haben neulich durch Synthese gezeigt, dass das $\alpha_1 = \beta_2$ (oder 2—8) Dichlornaphtalin auch bei 61.5° schmilzt, woraus folgt, dass die zwei Dichlornaphtaline



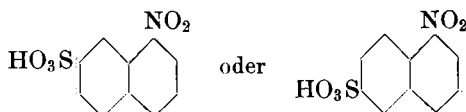
beide bei etwa 61° schmelzen.

Die von mir dargestellten ϑ - und γ -Nitronaphtalinsulfosäuren sind somit



Welche von diesen Formeln der einen oder anderen zukommt, muss vorläufig dahingestellt werden.

Früher habe ich gezeigt, dass die durch Nitrierung von Naphtalin- β -sulfosäure erhaltene β -Nitronaphtalinsulfosäure, welche dem bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalin entspricht, entweder



sein muss ³⁾.

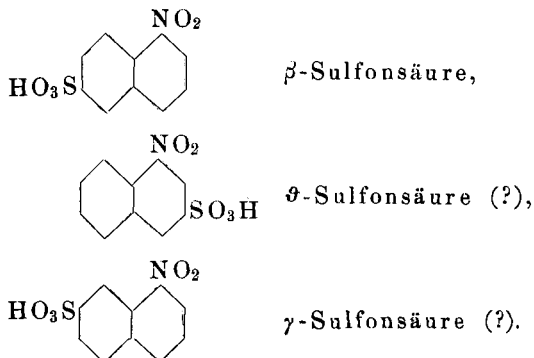
Es ist nunmehr durch die Synthese des bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalins von Erdmann und Kirchhoff erwiesen, dass dieses Dichlornaphtalin $\alpha_1 = \beta_2$ sein muss, woraus folgt, dass die zweite Formel der β -Säure zukommt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1989.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 379.

³⁾ Diese Berichte XX, 75.

Die drei bei Nitrirung von Naphthalin- β -sulfosäure erhaltenen Nitrosulfonsäuren sind somit:



Upsala. Universitäts-Laboratorium.

601. H. Kiliani und C. Scheibler: Ueber die Constitution der Sorbinose.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. November von Hrn. C. Scheibler.)

Aus dem Vogelbeersafte kann man nach Pelouze¹⁾ unter gewissen Bedingungen eine prachtvoll krystallisirende, süß schmeckende Substanz isoliren, welcher von ihrem Entdecker auf Grund der Analyse einer Bleiverbindung die Molekularformel $C_6H_{12}O_6$ zugeschrieben und der Name Sorbin gegeben wurde. Einen exacten Beweis für die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Gruppe der Glycosen hat jedoch erst E. Fischer durch die Analyse des Phenylhydrazinderivates geliefert²⁾. Somit erscheint es jetzt auch völlig gerechtfertigt, dieselbe einem früheren Vorschlage³⁾ entsprechend als Sorbinose zu bezeichnen. Die Schwierigkeit, grössere Mengen der genannten Zuckerart zu beschaffen, war jedenfalls der Grund, weshalb dieselbe noch so wenig studirt wurde. Insbesondere vermisst man in den älteren Untersuchungen sichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution. E. v. Lippmann bemerkt zwar in seinem Buche »Die Zuckerarten

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 35, 222.

²⁾ Diese Berichte XX, 827.

³⁾ Scheibler, diese Berichte XVIII, 646.