

werden können, da sie in demselben schwer löslich sind, an der Luft zerfliessen sie leicht.

Analyse der im Vacuumexsiccator getr. Subst.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Procente: S 20.25.

Gef. » » 20.19.

Das Chlorhydrat wird aus der Base durch Zusatz von rauchender Salzsäure gewonnen. Es krystallisirt in schönen weissen, ebenfalls an der Luft zerfliesslichen Blättern.

Analyse der im Vacuumexsiccator getr. Subst.

Analyse: Ber. für  $(\text{CH}_3\text{NH})_2 \cdot 2 \text{HCl}$ .

Procente: Cl 53.38.

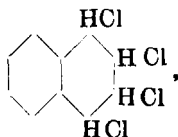
Gef. » » 53.25.

Wir stellten auch auf dieselbe Weise durch alkoholische Pikrinsäurelösung ein pikrinsaures Salz, dann ein Chloroplatinat, nach der Baumann-Schotten'schen Methode einen in Alkali unlöslichen Benzoylkörper und mittels Phenylsenföls ein schön krystallisirendes Thiosemicarbazid dar.

### 109. D. Helbig: Ueber die Oxydation des Tetrachlornaphtalins.

(Eingegangen am 14. März.)

Die interessanten Arbeiten von Bamberger über alicyclische und aromatische Hydrirung des Naphtalinkernes führten mich zu Versuchen mit dem Naphtalintetrachlorid,



welches als ein vierfach im hydrirten Kerne substituirtes Tetrahydronaphtalin aufzufassen ist.

Das Chlornaphtalin wurde nach der Methode von Fischer<sup>1)</sup> bereitet und wiederholt aus Benzol und Chloroform auskrystallisirt. Es hatte den Schmp. 182°, wie er von Faust und Saame angegeben wird.

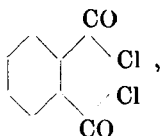
Es wurden drei Oxydationsmittel angewandt: Salpetersäure, Chromsäure und Kaliumpermanganat.

#### Oxydation mit Salpetersäure.

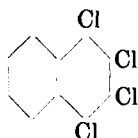
100 g an der Luft getrocknetes Tetrachlornaphtalin werden in einem Literkolben mit 600 ccm Salpetersäure ( $d = 1.45$ ) zusammen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 735.

gebracht und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach wenigen Augenblicken fängt eine höchst lebhaft Reaction an. Nach ungefähr  $\frac{3}{4}$  Stunde ist die ganze feste Substanz aufgelöst; man lässt nun abkühlen. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine intensiv gelbe, krystallinische Masse aus, welche, auf einem Glaswollenfilter gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und endlich in heissem Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisirt der Körper in schönen goldgelben Nadeln; er schmilzt bei  $196^{\circ}$  und ist das  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon,



welches schon von Graebe<sup>1)</sup> durch Behandlung des Martiusgelb mit Kaliumchlorat und Salzsäure, sowie von Claus und Mielcke<sup>2)</sup> durch Oxydation des substituirten Tetrachlornaphtalins



erhalten worden war.

Es herrscht nur ein Unterschied im Schmelzpunkte: Graebe fand  $189^{\circ}$ , während meine Substanz, wie bereits gesagt, immer bei  $196^{\circ}$  schmilzt.

Bei der Analyse ergaben sich folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_4Cl_2O_2$ .

Procente: C 52.86, H 1.76, Cl 31.27.

Gef. » » 53.02, 52.80, » 2.27, 1.96, » 31.09.

#### Oxydation mit Chromsäure.

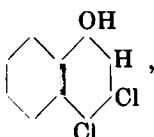
10 g Tetrachlornaphtalin werden in 200 ccm Essigsäure (95 pCt) aufgelöst; in die auf ca.  $90^{\circ}$  erwärmte Flüssigkeit giesst man allmählich eine Lösung von 80 g krystallisiertem Chromsäureanhydrid in 200 ccm conc. Essigsäure, welcher man genau so viel Wasser hinzugefügt hat, dass dadurch das Anhydrid völlig gelöst wird. Nach 8stündigem Erhitzen wird die Essigsäure fast völlig im Vacuum abdestillirt, der zähflüssige Rückstand in kaltes Wasser gegossen, der so erhaltene Niederschlag auf dem Saugfilter gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und wiederholt mit heisser verdünnter Natronlauge extrahirt. Durch die so erhaltene alkalische Lösung leitet man einen raschen Kohlensäurestrom; der so gebildete Niederschlag wird gut gewaschen, in lauwarmem Barytwasser aufgelöst, endlich mit

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 149, 14.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 19, 1184.

verdünnter Salzsäure ausgefällt, mit Wasser gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Das so gereinigte Oxydationsproduct, welches bei 106–107° schmilzt, ist das (1.3.4) Dichlor- $\alpha$ -naphтол,



welches von Cleve<sup>1)</sup> und von Zincke<sup>2)</sup> schon auf anderem Wege erhalten wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse. Ber. für  $C_{10}H_6Cl_2O$ .

Procente: C 56.33, H 2.81, Cl 33.33.

Gef. » » 56.35, 56.54, » 3.20, 3.11, » 33.62.

Es wurde ausserdem noch das Acetylderivat durch Kochen des Naphthols mit Acetylchlorid hergestellt; aus Alkohol umkrystallisirt schmolz es bei 74°, Zincke's<sup>3)</sup> Angabe gemäss.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8O_2Cl_2$ .

Procente: C 56.47, H 3.13, Cl 27.87.

Gef. » » 56.50, » 3.36, » 28.02.

Die alkalischen Lösungen des Dichlornaphthols scheiden bei längerem Stehen an der Luft eine tiefblaue, in Chloroform, Benzol, Aethylacetat lösliche, in Alkohol unlösliche Substanz aus, welche demnächst untersucht werden soll.

Bisher hat die Oxydation mit Kaliumpermanganat keine genügenden Resultate gegeben.

In einer baldigen Mittheilung hoffe ich die Resultate von Versuchen zu veröffentlichen, die ich mit anderen oxydirenden Körpern vorzunehmen gedenke.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 891.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1030.

<sup>3)</sup> Siehe oben.