

23.20 pCt.; 23.14 pCt.; 23.19 pCt. Berechnet sind: C = 27.90 pCt.; H = 2.32 pCt.; Ca = 23.25 pCt.

Die so in beliebiger Menge leicht darstellbare „inactive Aepfelsäure“ soll einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden. Ein vergleichender Versuch mit Maleinsäure wird vorgenommen werden; Staconsäure und Oelsäure gaben bis jetzt kein günstiges Resultat.

Prag, den 8. Juni 1876.

245. Albert Atterberg: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin.

(Fortsetzung.)

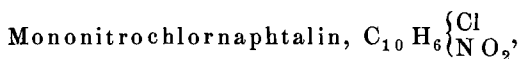
(Eingegangen am 14. Juni.)

Ich habe früher (diese Ber. IX, 316) vier bei der Einwirkung des Chlors auf Nitronaphtalin entstandene Chlornaphtaline näher beschrieben. Es ist mir jetzt gelungen, aus den über 305° siedenden Antheilen des Rohprodukts noch ein fünftes Chlorid zu isoliren und zwar ein zweites Trichlornaphtalin.

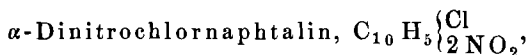
Dieser Theil des Rohproduktes, der in schön gelben Nadeln krystallisirte, aber durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte, wurde mit Zinn und Salzsäure gekocht, um die vorhandenen Nitroverbindungen in Amidverbindungen überzuführen. Nur kleine Mengen davon lösten sich bei dieser Behandlung. Aus der Lösung konnte eine Amidverbindung isolirt werden, die mit Eisenchlorid und Chromsäure die charakteristischen Reactionen des gewöhnlichen Naphtylamins gab und den Geruch desselben besass. Es war also in den gelben Krystallen unverändertes Nitronaphtalin vorhanden. Der Haupttheil des Rohproduktes löste sich aber nicht bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, wurde jedoch dadurch ganz entfärbt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren ist es mir jetzt gelungen, daraus ziemlich grosse Mengen eines constant bei 90° schmelzenden Produktes zu isoliren, das sich bei der Analyse als ein Trichlornaphtalin erwies (gef. 51.70 pCt. C, 2.46 H, 46.94 Cl; ber. 51.84 C, 2.16 H, 46.00 Cl). Es bildete farblose, lange, weiche, glänzende Nadeln, die sich in heissem Alkohol leicht lösten und leicht nitriert werden konnten. Wenn eine Lösung davon mit einer Lösung von Tetrachlornaphtalin (Schmelzp. 194°) heiss vermischt wird, so werden schöne Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen den Schmelzpunkten des Trichlor- und des Tetrachlornaphtalins liegen. Diese beiden Verbindungen können also als isomorph angesehen werden, daher die Schwierigkeit, sie durch Umkrystallisiren zu trennen.

Das von mir in dem früheren Aufsatz beschriebene Monochlor-naphtalin ist, wie ich jetzt gefunden habe, meiner früheren Meinung entgegen mit dem nach anderen Methoden dargestellten flüssigen Monochlornaphtalin ganz identisch. Das Volumgewicht ist nämlich nach den Originalangaben überall 1.20 (nicht 1.50) gefunden. Uebrigens habe ich sowohl aus dem aus Naphtalin bereiteten als aus dem aus Nitronaphtalin dargestellten die beiden bis 106° und 180° schmelzenden Dinitroverbindungen dargestellt. Es sind demnach bisher nur zwei Monochlornaphtaline bekannt, ein flüssiges und ein festes, das letzte von Cleve (Bulletin d. l. Soc. Ch. XXV, 257 u. 258) zuerst dargestellt. Die Betrachtungen des Hrn. Wreden (diese Ber. IX, 590) über die Constitution des Naphtalins scheinen mir also auf keiner sicheren Grundlage zu ruhen.

Aus dem Monochlornaphtalin und dem neuen Dichlornaphtalin, das ich γ -Dichlornaphtalin nennen will, habe ich folgende Nitroverbindungen bereitet.



wird erhalten, wenn man Monochlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 unter Vermeiden aller Erwärmung behandelt. Nach einigen Tagen ist das Oel in eine halb feste, rothe Masse umgewandelt, aus der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol endlich hellgelbe, äusserst feine, zu concentrischen Gruppen vereinigte Nadeln erhalten werden, die den Schmelzpunkt 85° besitzen. Um die Stellung der in dieser Verbindung befindlichen Nitrogruppe zu untersuchen, habe ich dieselbe mit Zinn und Chlorwasserstoffsäure längere Zeit behandelt und habe ich so nach Entfernung des Zinns ein Amin erhalten, das nicht durch Schwefelsäure gefällt wurde, aber die gewöhnlichen Reactionen des α -Naphtylamins gab. Das Mononitrochlornaphtalin ist daher eine α - α -Verbindung nach der Bezeichnung Liebermann's. Die Analyse davon gab 17.58 pCt. Chlor und 6.94 pCt. Stickstoff, ber. 17.11 und 6.75 pCt.



entsteht neben der früheren Verbindung, wenn Monochlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 unter schwacher Erwärmung nitriert wird; oder neben der folgenden Verbindung, wenn rauchende Säure angewandt wird, wobei starke Erhitzung von selbst eintritt. Im ersteren Falle werden die Produkte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt, worin die Dinitroverbindung etwas schwerer löslich ist. Sie krystallisirt in langen, gelben, weichen Nadeln, die in heissem Alkohol leichtlöslich sind und bei 106° schmelzen. Die Analyse ergab 14.80 pCt. Chlor und 11.63 pCt. Stickstoff, ber. 14.06 und 11.09 pCt.

β -Dinitrochlornaphtalin, $C_{10}H_5\left\{\begin{smallmatrix} Cl \\ 2NO_2 \end{smallmatrix}\right.$,

wird erhalten neben der α -Verbindung, wenn man Chlornaphtalin mit rauchender Säure nitriert und die Flüssigkeit stark erhitzt wird. Je stärker die Erhitzung, je mehr von der β -Verbindung scheint zu entstehen. Sie lässt sich leicht reinigen, weil sie auch in siedendem Alkohol schwerlöslich ist. Aus Eisessig krystallisirt, bildet sie blassgelbe, spröde, kurze Nadeln, die bei 180^0 schmelzen. Die Analyse gab 14.11 pCt. Cl und 11.43 pCt. N, ber. 14.06 und 11.09.

Ich habe versucht, aus diesen beiden Verbindungen ein mit dem von Martius und Griess im Jahre 1865 dargestellten Oxynaphtachinon analoges Chlornaphtochinon darzustellen. Der Erfolg war aber ein negativer. Durch Zinn und Salzsäure wurden die beiden Nitroverbindungen in Amidoverbindungen übergeführt, wovon die β -Verbindung ein hübsch krystallisirendes, schwerlösliches Zinndoppelsalz gab. Bei Behandlung aber nach den Vorschriften Graebe's (Ann. Chem. Pharm. 154, 303) wurde durch die Oxydation mittelst Eisenchlorid nur ganz unlösliche, dunkelgefärbte Azoverbindungen erhalten, ähnlich denjenigen, die unter diesen Verhältnissen aus Amido- und Diamidonaphtalin entstehen. Kein krystallisirbarer, chinonartiger Körper war entstanden.

Nitro- γ -Dichlornaphtalin, $C_{10}H_5\left\{\begin{smallmatrix} Cl_2 \\ 2NO_2 \end{smallmatrix}\right.$,

entsteht, wenn γ -Dichlornaphtalin mit Salpetersäure von 1.4 nitriert wird, am besten ohne Erhitzung. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Essigäther ist es vollends rein. In Alkohol ist die Verbindung schwerlöslich. Kurze, schwefelgelbe Prismen, die bei 142^0 schmelzen.

Es ist mir gelungen, die hier beschriebenen Nitroverbindungen wie auch die Dinitronaphtaline in entsprechende Chlornaphtaline überzuführen, und hoffe ich, binnen Kurzem darüber berichten zu können.

Upsala, im Juni 1876.

246. M. Hayduck: Substitutionsprodukte des Hydrocörulignons.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Hr. Prof. Liebermann veranlasste mich, einige Versuche zum Abbau des Hydrocörulignons nach anderer als der früher von ihm¹⁾ eingeschlagenen Richtung vorzunehmen. Dieselben haben zwar das an-

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 169, 221.