

Röhren bei 120° während einiger Stunden und durch Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks erhielt ich die Amidomilchsäure. Das Produkt wurde nun mit Bleioxyd bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, und das dabei gebildete, in Wasser leicht lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei engte ich das Filtrat ein und erhielt lange, dünne Prismen, welche unter warmem Wasser zu vierseitigen Tafeln zerfallen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Theorie
C	34.02 pCt.	34.28 pCt.
H	6.38 -	6.66 - ,

welche mit den von der Formel des Serins verlangten übereinstimmen. Wie Serin giebt diese Amidosäure eine Verbindung mit Salzsäure, die in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert. Die Löslichkeit des Kupfersalzes ist tiefblau und krystallisiert in Nadeln. Die Löslichkeit beider Amidosäuren (aus Glycerinsäure und Acrylsäure) ist dieselbe, und zwar löst sich 1 Th. der Amidosäuren in 56 Th. Wasser bei 20° . Die Angaben über die Löslichkeit des Serins (aus Seide) weichen von meinen Resultaten erheblich ab; 1 Th. Serin soll sich in 24 Th. Wasser bei 20° lösen. Weitere Versuche müssen die Ursache dieser Differenz klarstellen.

Im Augenblick bin ich mit der ferneren Untersuchung dieser Chlormilchsäure beschäftigt und will nur noch bemerken, dass die Chlor- und Brommilchsäuren sich gleichfalls durch Einwirkung des Wassers auf β -Bichlor- und β -Bibrompropionsäure bilden.

Odessa im November 1879.

560. Oskar Widmann: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- α -sulfonchlorid und über γ -Trichlornaphtalin.

(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- β -sulfonchlorid berichtet¹⁾.

Genau in der angegebenen Weise habe ich nun auch die Einwirkung des Chlors auf das α -Sulfonchlorid studirt und vollkommen analoge Resultate erhalten. Auch hier erhielt ich ein Tetrachlorid des Sulfonchlorids und von diesem eine Dichlornapthalinsulfonsäure, deren Chlorid mittelst Phosphorpentachlorid in ein Trichlornaphtalin

¹⁾ Diese Berichte XII, 959.

übergeführt wurde. Um mir über die Constitution des Letzteren Aufschluss zu verschaffen, oxydirte ich es zu einer Phtalsäure.

Tetrachlorid des Naphtalin- α -sulfonchlorids,
 $(C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl)Cl_4$.

Trocknes Chlorgas wurde in eine Schwefelkohlenstofflösung von reinem α -Sulfonchlorid (Siedepunkt 66° C.) eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 2 Molekülen Chlor entsprach. Nachdem das Gas eine Zeit lang in einem geschlossenen Gefäss auf die gelöste Substanz eingewirkt hatte, wurde die Lösung in eine Schale ausgegossen und das Lösungsmittel durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Rückstand war ein durchsichtiges, etwas gelb gefärbtes Oel, das auch bei sehr starker Abkühlung nicht erstarre. Es war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Mehrere Monate lang sich selbst überlassen, ging es in einen weissen, undurchsichtigen, äusserst zähflüssigen Syrup über, in welchem man auch nicht die Spur von festen Körperchen entdecken konnte. Die Verbindung scheint somit nicht in fester Form bestehen zu können. Bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ging sie in das Kaliumsalz einer Dichlorsulfonsäure über. Sowohl aus diesem Grunde als auch der Analogie mit der entsprechenden β -Verbindung wegen unterliegt es keinem Zweifel, dass diese Verbindung in der That ein Tetrachlorid ist.

Dichlornaphtalin- α -sulfonchlorid,
 $C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$.

Wenn das Tetrachlorid mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird, so entsteht, wie so eben bemerkt, das Kaliumsalz einer Sulfonsäure. Nach dem Abdestilliren des Alkohols aus Wasser umkrystallisiert, wurde dieses Salz durch Auspressen und Erhitzen auf ca. 180° C. vollständig getrocknet, hierauf mit einer äquivalenten Menge Phosphor-pentachlorid in einer Schale zusammengerieben, bis die Masse sich gänzlich verflüssigt hatte. Das so bereitete rohe Sulfonchlorid wurde nun mit Wasser ausgewaschen und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert, woraus es sich in glänzenden Schuppen oder Nadeln absetzte. Schliesslich wurde es aus Benzol umkrystallisiert, bis es constant bei 145° schmolz.

Die Verbindung ist sowohl in Benzol als in kochendem Eisessig leicht löslich. Aus Benzol scheidet sie sich in sehr grossen, farblosen, wohl ausgebildeten, glänzenden Säulen ab, die bei schneller Krystallisation das Aussehen von rhombischen Tafeln annehmen. Mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, geht sie in eine Dichlor-

naphtalin- α -sulfonsäure über, die in der folgenden Mittheilung beschrieben werden soll.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	40.63	40.61
H ₅	2.12	1.69
Cl ₃	35.94	36.04
S	11.27	10.83
O ₃	—	10.83
		100.00.

γ - Trichlornaphthalin,
C₁₀H₅Cl₃.

Reines Dichlornaphthalin- α -sulfonchlorid wurde in einer Retorte mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid gemischt und die Mischung anfangs schwach, dann aber stärker erhitzt, bis das erhaltene Produkt überdestillirt war. Das Destillat, das leicht erstarrte, wurde darauf mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und nach dem Auspressen in kochendem Alkohol gelöst. Die weissen Nadeln, die sich beim Abkühlen daraus absetzten, wurden mehrmals umkrystallisiert, bis sie bei constanter Temperatur schmolzen.

Die so dargestellte, in kochendem Alkohol leicht lösliche Verbindung bildet weisse, glänzende, lange, bei 103° schnielzende Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C ₁₀	51.57	51.84
H ₅	2.32	2.16
Cl ₃	45.68	46.00
	100.00	—

Dieses Chromnaphtalin ist sowohl dem Schmelzpunkte als auch den übrigen Eigenschaften zu Folge mit dem früher von Atterberg¹⁾ dargestellten γ -Trichlornaphthalin identisch, welches er durch Einwirkung von Chlor auf Nitronaphtalin und Destilliren des dabei gebildeten Oels erhalten hat. Da man allen Grund hat anzunehmen, dass bei dieser Redaction sich zuerst ein Additionsprodukt bildet, welches durch die Destillation in ein Substitutionsprodukt übergeht, so sind somit die beiden Darstellungsmethoden für das γ -Trichlornaphthalin einander völlig analog: Das Chlornaphtalin ist in beiden Fällen aus einem Chloradditionsprodukte eines Naphtalinmoleküls entstanden, das ein substituirtes Radical in der α -Stellung enthält.

Das γ -Trichlornaphthalin enthält somit mit Sicherheit ein Chloratom in der α -Stellung. Um die Stellung der übrigen Chloratome wo möglich zu bestimmen, habe ich einige Versuche angestellt, aus demselben eine Phtalsäure darzustellen.

¹⁾ Diese Berichte IX, 316.

Mehrere Tage lang mit gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) auf etwa 175° C. erhitzt, ergab das Chlornaphthalin eine Lösung, die zur Trockne verdampft einen gelblichweissen Rückstand lieferte. Nach vorhergegangenem Auflösen in Wasser, Filtriren und nochmaligen Verdampfen wurde derselbe schnell mit Wasser gewaschen, und das so gereinigte Produkt aus wässriger Lösung unter dem Exsiccator krystallisiiren gelassen, wobei es in nadelförmigen Krystallen anschoss. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für Dinitrodichlorphthalsäure	Chlorphthalsäure
Cl	21.86	21.85	17.70.

Dieses Resultat deutet somit an, dass eine Dinitrodichlorphthalsäure gebildet worden ist. Weil das Material für eine Stickstoffbestimmung nicht ausreichte, so wurde noch mehr Trichlornaphthalin oxydiert, diesmal aber wurde das Rohr nur auf 150 — 160° erhitzt. Bei einer mit der so erhaltenen Substanz angestellten Stickstoffbestimmung erhielt ich jedoch nur sehr wenig Stickstoff. Dieses beweist, dass die Nitrirung erst bei einer Temperatur, die 150° C. übersteigt, stattfindet. Bei einem neueren Versuche stieg die Temperatur auf 175° und ergab die Chlorbestimmung 23.72 pCt., und die Stickstoffbestimmung fiel auch in Uebereinstimmung damit zu niedrig für eine Dinitrodichlorphthalsäure aus. Da indessen die Chlorbestimmungen deutlich zeigen, dass 2 Chloratome in die Phtalsäure eingegangen sind, so muss das γ -Trichlornaphthalin 2 Chloratome in dem einen, und eins in dem anderen Benzolkerne enthalten. Weil das ζ -Trichlornaphthalin und das γ -Trichlornaphthalin auf analoge Weise dargestellt worden sind, so ist die Constitution dieser beiden Chlornaphthaline wahrscheinlich dieselbe mit dem Unterschiede, dass das einzelne Chloratom in jenem sich in der β -, in diesem in der α -Stellung befindet.

Upsala, Universitätslaboratorium 1879.

561. Oskar Widmann: Ueber eine Dichlornaphthalin- α -sulfonsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 24. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich ein bei 148° C. schmelzendes Dichlornaphthalin- α -sulfonchlorid beschrieben. Wird dieses Chlorid mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 140° erhitzt, so erhält man eine Lösung von einer entsprechenden Sulfonsäure, $C_{10}H_5Cl_2SO_2OH$. Wenn ihre Lösung erkaltet, so krystallisiert sie in langen, farblosen, glänzenden, platten Nadeln aus, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind.