

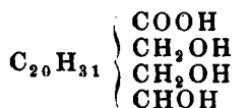
säure. Der Uebergang ist der Bildung der Bernsteinsäure aus Aepfelsäure zu vergleichen.

3. Es ist eine Acetylverbindung der Cholsäure herstellbar, in welcher drei Acetylgruppen enthalten sind. Die Cholsäure stellt daher einen dreiwerthigen Alkohol dar.

4. Die Dehydrocholsäure enthält drei durch Hydroxylaminreste vertretbare Sauerstoffatome.

5. Die Biliansäure enthält drei Carboxyle und zwei Ketongruppen, da sich in ihr zwei mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirende Sauerstoffatome befinden.

6. Die Cholsäure enthält eine Carboxylgruppe, zwei primäre Alkoholgruppen und eine secundäre Alkoholgruppe. Man kann ihre empirische Formel  $C_{24}H_{40}O_5$  auflösen in den rationellen Ausdruck:



Die Anregung zu dieser Untersuchung erhielt ich durch Hrn. Professor E. Baumann. Derselbe möge mir gestatten, ihm an dieser Stelle meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen für das warme Interesse und das freundliche Wohlwollen, welches er meinen wissenschaftlichen Bestrebungen stets entgegengebracht hat.

Freiburg i. Br., 19. Juni 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.

**417. P. T. Cleve: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acet- $\beta$ -naphtylamin.**

(Eingegangen am 17. Juni.)

Acetmonochlor- $\beta$ -naphtylamin,  $C_{10}H_6ClNHCOC_2H_5$ . Wenn man in eine Lösung von Acet- $\beta$ -naphtylamin in verdünntem Eisessig einen Strom von 1 Molekül Chlorgas einleitet, erhält man beim Zusatz von Wasser einen krystallinischen Niederschlag von Acetmonochlornaphtylamin. Durch Krystallisiren aus Alkohol erhält man die Verbindung in radial gruppierten, sehr feinen, farblosen Nadeln, die bei  $147^\circ$  constant schmelzen. Die Verbindung löst sich schwierig in kochendem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol.

**Analyse:**

	Gefunden	Berechnet
C	65.31	65.60 pCt.
H	4.90	4.56 >
N	6.82	6.38 >
Cl	16.31	16.17 >
O	(6.66)	7.29 >

**Monochlor- $\beta$ -naphtylamin**,  $C_{10}H_8ClNH_2$ . Die Acetverbindung wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Man erhält so einen dicken Krystallbrei, welcher beim Erhitzen sich allmählich löst. Beim Erkalten schiessen glänzende Krystallnadeln von chlorwasserstoffsaurem Monochlornaphtylamin an. Erhitzt man das chlorwasserstoffsaure Salz mit Ammoniak, so scheidet sich das Monochlornaphtylamin als ein beim Erkalten fest werdendes Oel ab. Man löst in verdünntem Weingeist und erhält beim Erkalten der Lösung feine farblose Nadeln, die bei  $59^\circ$  schmelzen. Die Base hat keinen unangenehmen Geruch wie die bekannten Chlor- $\alpha$ -naphtylamine.

**Analyse:**

	Gefunden	Berechnet
N	7.78	7.89 pCt.
Cl	19.92	20.01 >

**Das chlorwasserstoffsaure Salz**,  $C_{10}H_8ClNH_2HCl + H_2O$ , bildet glänzende, farblose, in kochendem, salzsäurehaltigem Wasser ziemlich lösliche Nadeln, welche in kaltem Wasser schwerlöslich sind. Von reinem kochenden Wasser wird das Salz zersetzt.

**Analyse:**

	Gefunden	Berechnet
Fällbares Chlor . . . .	15.58	15.27 pCt.
Totalgemenge von Chlor .	30.37	30.54 >

**$\alpha$ -Monochlornaphthalin aus Monochlor- $\beta$ -naphtylamin.** Der Monochlor- $\beta$ -naphtylamin wurde mit Schwefelsäure angerührt und ein Strom von Stickstofftrioxyd in die breiartige Masse eingeleitet. Es resultierte eine dunkelgefärbte Lösung, welche nach und nach zu absolutem Alkohol zugesetzt wurde. Das Gemenge wurde auf dem Wasserbad erhitzt und mit Wasser versetzt. Ein schwarzes Oel schied sich ab und wurde durch Destilliren im Wasserdampf gereinigt. Das erhaltene Chlornaphthalin bildete ein gelbliches Oel, welches nicht fest wurde. Die Analyse gab 21.72 pCt. Chlor und die Formel  $C_{10}H_7Cl$  fordert 22.08. Es war somit  $\alpha$ -Monochlornaphthalin.

**Phtalsäure aus Monochlor- $\beta$ -naphtylamin.** Monochlor-naphtylamin wurde mit Salpetersäure gekocht. Es bildete sich eine rothe oder rothbraune harzige Masse und die davon getrennte Lösung

gab beim Verdampfen einen bräunlich gelben Rückstand, aus dem durch Sublimiren eine kleine Menge Phtalsäureanhydrid von dem Schmelzpunkt  $128^{\circ}$  erhalten wurde. Die daraus dargestellte Säure schmolz bei  $184^{\circ}$ .

Dichlornaphthalin aus Monochlor- $\beta$ -naphtylamin. 10 g chlorwasserstoffsaures Monochlor- $\beta$ -naphtylamin wurde in kochender Salzsäure gelöst, und die Lösung mit 5 g Kupferchlorür versetzt. Eine Lösung von 4 g Kaliumnitrit in 20 g Wasser wurde in die kochende Lösung eingetropft. Es resultierte ein schwarzes Oel, welches mit Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat enthielt ein gelbliches Oel, welches nach einigen Tagen zu einem festen Kuchen, der 4 g wog, erstarrte. Durch Krystallisiren aus Alkohol wurden ziemlich grosse, sehr gut entwickelte rhombische Tafeln erhalten. Sie schmolzen nach mehreren Krystallisationen bei  $34-35^{\circ}$ .

Die Analyse gab:

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$
Cl      35.99	35.98 pCt.

Hr. Helge Bäckström hat die Krystalle gemessen und darüber folgendes mitgetheilt:

Krystalsystem: Monosymmetrisch.

»Axe verhältniss:

$$a : b : c = 1.5196 : 1 : ?; \beta = 76^{\circ} 46'$$

Tafelförmige, oder dick prismatische Combinationen von o P (001) und  $\infty$  P (110)

$$110 : \bar{1}\bar{1}0 = 68^{\circ} 7'$$

$$110 : 001 = 82^{\circ} 38'$$

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf o P tritt eine Axe ein wenig ausserhalb des Gesichtsfeldes, im spitzigen Winkel- $\beta$  aus.

Dieses Dichlornaphthalin kommt am nächsten dem  $\alpha$ -Dichlornaphthalin, welches nach Widman bei  $38^{\circ}$  constant schmilzt, aber es krystallisiert ganz verschieden in grossen, wohl ausgebildeten rhombischen Tafeln, während das  $\alpha$ -Dichlornaphthalin spissige Nadeln bildet.

Naphtase aus  $\alpha$ -Monochlor- $\beta$ -naphtylamin. Beim Erhitzen von Monochlornaphtylamin, behufs Chlorbestimmung, mit Kalk sublimirten in dem Rohr gelbe, feine Nadeln, welche bei  $275^{\circ}$  schmolzen. Sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe, die beim Verdünnen in Orange überging. Bei weiterer Verdünnung verschwand die Farbe. Der Schmelzpunkt wie diese Reaction

zeigen, dass die Krystalle Naphtase oder nach Witt<sup>1)</sup>  $\alpha$ -,  $\beta$ -Naphthazin waren.

Es ist oben gezeigt, dass beim Chloriren von Acet- $\beta$ -naphtylamin, ein Chloratom in  $\alpha$ -Stellung in demselben Kern, welcher Amid in  $\beta$ -Stellung enthält, eingeht. Die Bildung von Naphtase zeigt, dass die Chloratom- und die Amidgruppe die Stellungen  $\alpha$ , und  $\beta$  einnehmen. Somit ist auch gezeigt, dass das bei 34.5° schmelzende Dichlornaphthalin ein  $\alpha$ -,  $\beta$ -Derivat ist.

Früher hat Meldola durch ein ganz analoges Verfahren ein Dibromnapthalin von dem Schmelzpunkt 63° erhalten, welches er auch als  $\alpha$ -,  $\beta$ -Derivat betrachtet<sup>2)</sup>.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung ist Hr. stud. N. A. Langlet mir behülflich gewesen und sage ich ihm dafür meinen besten Dank.

Upsala. Universitätslaboratorium.

#### 418. Edward Divers und Tamemasa Haga: Die Reaction zwischen Sulfiten und Nitriten.

(Eingegangen am 20. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere Darstellung von Hydroxylamin aus Nitriten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, welche wir früher (Journ. Chem. Soc. 51, 48) beschrieben haben, führte uns zu Versuchen mit Nitriten und Sulfiten. Durch die Arbeit von Claus über die Fremy'sche Serie der Kaliumsalze war bereits bekannt, dass, wenn Kaliumsulfit in Lösung zu Kaliumnitrit gebracht wird, sich unter den Producten der Reaction ein Salz  $HON(SO_3K)_2$  befindet, das durch Erhitzen in  $HONH(SO_3K)$  und  $HKS_2O_4$  übergeht. Claus zeigte, dass das letztere stickstoffhaltige Salz Kaliumhydroxylaminmonosulfonat ist, und seit der Publication dieser Arbeit wurde die erstere Verbindung  $HON(SO_3K)_2$ , im Lichte der V. Meyer'schen Untersuchungen über das Oximidioradical, als Kaliumhydroxylamindisulfonat erkannt<sup>3)</sup>. Da die Entstehung dieser Salze jedoch an die Kaliumverbindungen ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2791.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 1883, Transaction p. 5.

<sup>3)</sup> Raschig constatirat (diese Berichte XX, 584), dass Claus dem Disulfonat die Formel  $ONH(SO_3K)_2$  giebt, ist hierin jedoch nicht ganz genau, indem Claus ausdrücklich erwähnt (Annalen 158, 83), dass er keine Entscheidung getroffen habe zwischen der eben genannten Formel und  $(HO)N(SO_3K)_2$ .