

wenig lösliche Dioxim $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$ als rein weisser krystallinischer Niederschlag ab. Diese Verbindung ist sehr beständig, schmilzt ohne Zersetzung bei 234° und sublimirt dabei theilweise.

Ueber weitere Reactionen des interessanten Diketons werden wir später berichten.

Strassburg i./E, den 18. November 1887.

648. Hugo Erdmann: Ueber die Umwandlung der Naphtylaminsulfosäuren in Dichlornaphthaline.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

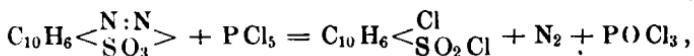
Der sicherste Weg zur Erforschung der Constitution der so mannigfaltige Isomeren darbietenden disubstituirten Naphtaline wird, wie ich an anderem Orte¹⁾ ausgeführt habe, Ueberführung in die entsprechenden Dichlornaphthaline sein. Viele Naphtalinderivate lassen sich nun durch Phosphorpentachlorid direct in gechlorte Derivate überführen; die Amidosulfosäuren aber pflegt man zu diesem Ende erst zu diazotiren, die Diazoverbindung in siedendes Wasser bezw. verdünnte Schwefelsäure einzutragen, die gebildete Naphtolsulfosäure an Alkali zu binden und das getrocknete Salz endlich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu unterwerfen. Dieser Weg ist ziemlich lang und führt nur zu geringen Ausbeuten; beides Umstände, welche die auf demselben erzielten Constitutionsbestimmungen unsicher machen. Denn es handelt sich um Körper, welche erfahrungsmässig einerseits sich leicht in Isomere umlagern, andererseits sehr schwer ganz rein und frei von kleinen Mengen der Isomeren zu erhalten sind.

Viel glatter nun als aus den Naphtolsulfosäuren lassen sich Dichlornaphthaline erhalten, wenn man direct auf die Diazosulfosäuren Phosphorpentachlorid (2 Mol.) in einem geeigneten Lösungsmittel einwirken lässt. Diese Reaction wandte ich zunächst auf die jüngst von Witt²⁾ ausführlicher untersuchte »Naphtalidinsulfosäure« an, welche bei der Einwirkung 20—25 procentiger rauchender Schwefelsäure auf salzaures Naphtylamin als Hauptproduct entsteht. Die Einwirkung des Phosphorchlorids beginnt erst in der Wärme und

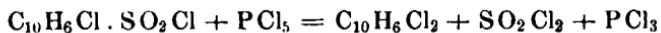
¹⁾ Siehe Tagebl. d. Naturforscherversammlung, Wiesbaden 1887, S. 241.

²⁾ Diese Berichte XIX, 578.

verläuft augenscheinlich in zwei Phasen. Zuerst bildet sich unter lebhafter, regelmässiger Stickstoffentwicklung das Chlorid der gechlorten Sulfosäure:

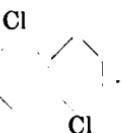


welches dann nach einer der Gleichungen:



weiter zerfällt. Destillirte man direct auf dem Gasofen, so ging nach den flüchtigeren Producten in reichlicher Menge (30—40 pCt. der theoretischen Ausbeute) Dichlornaphthalin über, welches nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol rein war und scharf bei 107° schmolz. Trieb man nur in einem bis höchstens 130° erwärmten Oelbade die leichtflüchtigen Producte über, so war gleichwohl die zweite Phase der Reaction bei etwa der Hälfte der Gesammtmenge vollzogen¹⁾: mit den Phosphorverbindungen war eine flüchtige Schwefelverbindung übergegangen (welche mit Alkali sich unter Bildung von schwefliger Säure und Schwefelsäure zersetzte), und der Destillationsrückstand gab, mit schwach überhitztem Wasserdampf behandelt, erst Dichlornaphthalin vom Schmelzpunkt 107°, dann, bei Steigerung der Temperatur, α -Monochlornaphthalin (Sdp. 253—258°). Letzteres war offenbar aus Chlornaphthalinsulfosäure durch Abspaltung von Schwefelsäure entstanden.

Das aus Naphtalidinsulfosäure erhaltene Dichlornaphthalin bildete, aus Alkohol krystallisiert, schöne, kleine, weisse Schuppen oder auch Nadelchen und änderte bei weiterem Umkristallisiren seinen Schmelzpunkt nicht mehr (0.2239 g gaben 0.3247 g Chlorsilber, entsprechend 35.8 pCt. Chlor; berechnet 36.0). Dasselbe ist, wie der ganz scharf übereinstimmende Schmelzpunkt, sowie sein schön krystallisirendes Dinitroproduct beweist, identisch mit dem von Atterberg²⁾ aus α -Dinitronaphthalin, von Clève³⁾ aus Nitronaphthalinsulfosäure, von mir⁴⁾ in Gemeinschaft mit R. Kirchhoff aus α -Chlorphenylparacon-säure erhaltenen Dichlornaphthalin von der Constitution



¹⁾ Dass zum Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor keine hohe Temperatur erforderlich ist, beweisen auch die Versuche von Claus und Knyrim, diese Berichte XVIII, 2926.

²⁾ Diese Berichte IX, 1188.

³⁾ Verhandl. d. schwed. Akademie d. Wissenschaften 1876, 24.

⁴⁾ Tageblatt der Naturforscherversammlung, Wiesbaden 1887, Seite 241.

Die Naphtalidinsulfosäure ist hiernach identisch¹⁾ mit der Säure Laurent's und der einen der Säuren, die nach der Methode von Clève aus α -Naphtalinsulfosäure gebildet werden und besitzt die obigem Schema entsprechende Constitution.

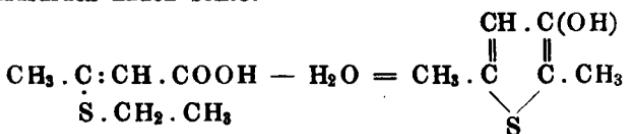
Ich bin damit beschäftigt, die beschriebene Methode auf alle bislang bekannten Sulfosäuren des α - und β -Naphthylamins auszudehnen und bitte die Fachgenossen, mir dieses Feld für einige Zeit zu überlassen.

649. W. Autenrieth: Ueber gemischte Säureanhydride.

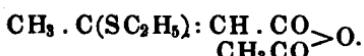
(Ringegangen am 28. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die beiden β -Thioäthylcrotonsäuren geben, wie vor kurzem²⁾ berichtet wurde, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eigenthümliche Condensationsproducte, gelbbraune Oele, die selbst bei längerem Kochen mit Natriumcarbonat nicht zersetzt werden.

Dieser Versuch wurde ausgeführt in der Absicht, durch innere Condensation der Thioäthylcrotonsäure unter Wasseraustritt zu einem Thiophenderivat zu gelangen, eine Reaction, die durch folgende Formel ihren Ausdruck finden sollte:



Die Reaction verläuft jedoch nicht in diesem Sinne, sondern es bildet sich ein gemischtes Säureanhydrid, das Essig- β -Thioäthylcroton-säureanhydrid,



Das auffallende Verhalten dieses Körpers bei der Einwirkung von Natriumcarbonat, sowie beim Erhitzen mit Wasser, wobei erst bei längerem Kochen ein Zerfall in die Componenten eintritt, gab

¹⁾ A. a. O. theilte ich in meinem Vortrage das vorläufige Ergebniss einer Untersuchung der Naphtalidinsulfosäure mit; eine unliebsame Verwechselung veranlasste mich damals, die Naphtalidinsulfosäure als von der Laurent'schen verschieden hinzustellen. Durch die nunmehr mit reinem Material angestellten Versuche ist diese Angabe erledigt.

²⁾ Diese Berichte XX, 1533.