

317. Albert Atterberg: Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Nitroverbindungen des Naphtalins.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ueber das Verhalten des Phosphorpentachlorids gegen Nitroverbindungen ist bisher nur wenig bekannt geworden. Oppenheim hat im Jahre 1869 einige Versuche in dieser Hinsicht gemacht, doch ohne guten Erfolg. Koninck und Marquardt (diese Ber. V, 11) fanden später, dass Nitronaphtalin sich mit Phosphorpentachlorid ein wenig über 100° umsetzt unter Bildung von Monochlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Nitrosylchlorid. Weitere Versuche dieser Art sind meines Wissens bisher nicht gemacht. Die von Koninck und Marquardt gefundene Reaction scheint aber demnach eine viel allgemeinere zu sein, denn bei den folgenden Nitroverbindungen habe ich ganz dieselbe Einwirkung konstatiren können.

Nitrochlornaphtalin mit PCl_5 . Bei 85° schmelzendes Nitrochlornaphtalin wurde in einer Retorte mit der äquivalenten Menge von Phosphorpentachlorid erhitzt. Nachdem die Reaction ruhig vollendet war, wurde das Phosphoroxychlorid abdestillirt und das Produkt mit Wasser gewaschen. Es konnte aber nicht durch Umkrystallisiren rein erhalten werden, sondern wurde erst umdestillirt und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden dadurch lange, spröde, beinahe ungefärbte Krystallnadeln erhalten, die bei 66° schmolzen und bei der Analyse sich als ein Dichlornaphtalin erwiesen (gef. 35.70 pCt. Chlor, ber. 36.04). Nach allen Eigenschaften ist die Verbindung mit Faust und Saame's β -Dichlornaphtalin (Schmelzp. 68°), das ich zur Vergleichung dargestellt habe, ganz identisch. Da ich neulich (diese Ber. IX, 927) gezeigt habe, dass das Nitrochlornaphtalin nicht nur das Chloratom, sondern auch die Nitrogruppe in α -Stellungen enthält, so muss auch das β -Dichlornaphtalin eine α - α -Verbindung sein.

Nitro- γ -Dichlornaphtalin mit PCl_5 . Diese Nitroverbindung wurde ebenso leicht wie die frühere durch Phosphorpentachlorid angegriffen. Das Produkt konnte aber weder durch Destilliren noch durch Kochen mit Zinn und Salzsäure rein erhalten werden. Durch Destillation mit hochgespannten Wasserdämpfen und nach einigen Umkrystallisationen wurde jedoch ein farbloses Produkt dargestellt, das in langen, weichen Nadeln krystallisirte und bei 129° schmolz. Nach der Analyse (gef. 45.43 pCt. Cl, ber. 46.00) war die Verbindung ein Trichlornaphtalin. Sie ist aber mit keinem der früher gekannten Trichlornaphtaline identisch, weil diese alle schon bei niedriger Temperatur schmelzen.

α -Dinitrochlornaphtalin mit PCl_5 . Bei 106° schmelzendes Dinitrochlornaphtalin wurde von Phosphorpentachlorid nur theil-

weis angegriffen. Bei einem Versuch das Produkt zu destilliren, wurde aber durch die Zersetzung der unangegriffenen Dinitroverbindung beinahe alles verkohlt. Durch Erhitzen bis 180° in einem Strom von Wasserdämpfen konnte doch aus dem kohligen Rückstand ein Chlornaphtalin isolirt werden, das durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge entfärbt wurde und dann einige Male umkrystallisirt bei 124° schmolz. Auf eine vollständigere Reinigung musste bei der kleinen Quantität der erhaltenen Substanz verzichtet werden. Nach der Analyse (gef. 44.77 pCt. Cl, ber. 46.00) und den äusseren Eigenschaften ist sie ohne Zweifel mit dem vorigen, aus Nitro- γ -Dichlornaphtalin dargestellten Trichlornaphtalin ganz identisch.

Das Phosphorpentachlorid hatte auf das Dinitrochlornaphtalin nur wenig reagirt. Bei Versuchen das Pentachlorid auch auf α - und β -Dinitronaphtalin einwirken zu lassen, wurde eine noch schlechtere Ausbeute erzielt. Durch eine kleine Veränderung der Methode wurden aber viel bessere Resultate gewonnen. Die Dinitronaphtaline wurden nämlich in einem Bad von Glycerin bis zum Schmelzen (217° oder 170°) erhitzt und dann Phosphorpentachlorid allmählich zugefügt. Es wurde dann unter stetigem Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxyclorids eine vollständige Einwirkung erreicht und das Produkt konnte später ziemlich leicht gereinigt werden.

α -Dinitronaphtalin mit PCl_5 . α -Dinitronaphtalin so behandelt lieferte ein Chlornaphtalin, das dreimal aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen Krystallschuppen anschoss und bei 107° schmolz. Nach der Analyse (gef. 36.09 pCt. Cl, ber. 36.04) und seinen Eigenschaften stimmt es mit dem von mir (diese Ber. IX, 317) dargestellten γ -Dichlornaphtalin vollends überein. Für die Darstellung grösserer Mengen dieses Dichlornaphtalins ist demnach die hier aufgefundene Methode als besonders ergiebig zu empfehlen. Laurent hat früher aus Dinitronaphtalin durch Einwirkung von Chlor ein Dichlornaphtalin bekommen, das ziemlich sicher mit dem meinigen identisch ist, obschon der Schmelzpunkt zu 95° angegeben worden ist.

β -Dinitronaphtalin mit PCl_5 . β -Dinitronaphtalin nach der gleichen Methode behandelt, lieferte ein Produkt, das destillirt ein farbiges Destillat gab. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wurde es entfärbt, wonach durch wiederholte Umkrystallisationen dieselben langen, weichen Krystallnadeln erhalten wurden, die das aus Nitro- γ -Dichlor- und Dinitrochlornaphtalin erhaltene Trichlornaphtalin charakterisiren. Der Schmelzpunkt 129° und die Chlorbestimmung (gef. 46.34 pCt. ber. 46.00) ergaben auch, dass hier dieselbe Verbindung erhalten worden war. Im Gegentheil zu den obigen Synthesen war also hier ein Trichlornaphtalin entstanden, wo man erwarten konnte ein Dichlornaphtalin zu bekommen. In den Mutterlaugen nach

den Krystallisationen scheint noch ein zweites Chlorid sich zu befinden; ich habe dieses aber noch nicht rein darstellen können.

α -Nitronaphtol mit PCl_5 . Aus Nitroacetnaphtalid dargestelltes α -Nitronaphtol wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die Reaction beginnt schon in der Kälte, aber wie es scheint unter Bildung eines Phosphats. Bei Erhitzung mit einem Ueberschuss des Pentachlorids trat heftige Einwirkung ein unter Verkohlung des Retorteninhaltes. Nach Extrahiren der Kohlen mit Alkohol und Destillation des Auszuges, konnte aus dem Destillat mit Wasser eine kleine Menge eines Körpers gefällt werden, der aus Alkohol in den hübschen Nadeln des β Dichlornaphtalins ausschoss und den Schmelzpunkt 67° besass. Das β -Dichlornaphtalin und das α -Nitronaphtol wie auch das Nitrochlornaphtalin von 85° sind daher ganz entsprechende und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen. Weil Liebermann aus α -Nitronaphtol Naphtochinon dargestellt hat, so gehört auch das Naphtochinon zu der Serie des β -Dichlornaphtalins.

Aus oben beschriebenen Synthesen scheint hervorzugehen, dass wahrscheinlich alle Nitroverbindungen des Naphtalins durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chloride übergeführt werden können. Weil es nach anderen Untersuchungen möglich ist nicht nur die Hydroxylderivate, sondern auch die Sulfonsäuren durch dasselbe Reagens in Chlorverbindungen umzuwandeln, so scheint das Phosphorpentachlorid für Ortbestimmungen bei den Naphtalinderivaten ein sehr anwendbares Reagens zu sein. Wahrscheinlich lässt es sich auch bei den Nitroverbindungen verschiedener anderer Kohlenwasserstoffe anwenden. Bei einem mit dem gewöhnlichen Dinitrobenzol angestellten Versuche konnte ich jedoch kein stickstoffreies Produkt isoliren.

Upsala, im Juli 1876.

318. Rudolph Fittig: Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.

(Eingegangen am 26. Juli.)

I. Beiträge zur Kenntniss der sogenannten ungesättigten Verbindungen.

1. Ueber die Umwandlung des Citraconsäure-Anhydrids in Xeronsäure-Anhydrid. In einer früheren Mittheilung (diese Ber. IX. 116) habe ich unter dem Namen Xeronsäure-Anhydrid ein bei der Darstellung von Citraconsäure-Anhydrid auftretendes Nebenprodukt beschrieben, welches mit Basen Salze einer zweibasischen Säure $\text{C}_8 \text{H}_{12} \text{O}_4$ liefert, aus denen durch stärkere Säuren aber nicht die Säure selbst, sondern ihr Anhydrid abgeschieden wird. Meine