

fraglich. Darüber, sowie über die Produkte der Kali- und Cyankalium-Schmelze und über andere Resorcinsulfoderivate werden wir später berichten.

Universitäts-Laboratorium Basel, Sept. 1876.

397. G. Ruoff: Ueber die Ergebnisse einer erschöpfenden Chlorirung aromatischer Substanzen.

(Eingegangen am 6. Oct.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski).

Die Festigkeit einer Kohlenstoffkette ist von der Natur der mit ihr verbundenen andern Atome oder Atomgruppen abhängig. Am beständigsten sind im Allgemeinen die Kohlenwasserstoffe. Durch den Eintritt von Sauerstoff in ein Molekül wird dessen Beständigkeit wenigstens durchschnittlich eine geringere. So muss die leichte Zersetzbarkeit etwa des Oxalsäure- und noch mehr des Mesoxalsäuremoleküls im Vergleich zur Constanz der Moleküle von Kohlenwasserstoffen, z. B. des Aethans und Propans, ungemein auffallen. Auch die örtliche Anhäufung von Sauerstoff in einem Molekül implicirt dessen leichtere Zersetzbarkeit. Belege hierfür sind die Malonsäure, die Isobernsteinsäure u. s. w. Die Affinität der Atome einer Kohlenstoffkette zu einander wird gleichfalls durch eingeführte Halogenatome abgeschwächt. Derart beobachteten Beilstein und Kuhlberg¹⁾, dass das Toluol eine vollständige Chlorirung nicht verträgt, sondern schon vor dieser seine Methylgruppe abstösst und in ein gechlortes Benzol übergeht.

Das gleiche Verhalten zeigt nach Tawildarow²⁾ auch das Xylol. Ebenso wird die Benzoësäure beim Chloriren schliesslich gespalten, wobei neben Kohlendioxyd wiederum ein gechlortes Benzol entsteht.

Einen ähnlichen lockern den Einfluss auf den Zusammenhang der Kohlenstoffatome, wie hier bei aromatischen Verbindungen, übt das Chlor auch in der Gruppe der Fettkörper aus; dies zeigt namentlich eine neuere Untersuchung von Krafft und Merz³⁾, auf welche ich speciell verweise, und ein Gleiches wird auch durch die leichte Spaltbarkeit u. A. der Trichloressigsäure und des Chlorals dargethan. Noch grösser ist übrigens die Spaltbarkeit der Tribromessigsäure und des Bromals.

Durch die vorhin angeführte Arbeit von Krafft und Merz sind verschiedene neue Spaltungen durch energische Chlorirung auch auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen ermittelt worden. Da diese Versuche indessen nur wenige Körper betreffen, so habe ich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 150. 309.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 150. 312.

³⁾ Diese Ber. VIII, 1296.

sie, veranlasst durch Herrn Prof. Merz, weiter ausgedehnt und neue Gruppen von Verbindungen in deren Bereich gezogen.

Bevor ich mich zur Schilderung der einzelnen Untersuchungen wende, will ich indessen vorerst, um Wiederholungen zu vermeiden, eine kurze Uebersicht des Verfahrens geben, welches ich bei der Chlorirung der verschiedenen Verbindungen eingehalten habe.

Zunächst behandelte ich die Verbindungen, je nachdem es zulässig war, direct oder in einem Lösungsmittel in der Kälte mit einem Chlorstrom, wobei ich, wenn die Reaction nachliess, etwas Jod zugab, um dieselbe zu fördern; später setzte ich das Einleiten von Chlorgas im Oelbade fort, dabei wurde je nach Umständen bis auf 200° erhitzt. Das so erlangte Produkt schloss ich mit überschüssigem Chlorjod in ein Glasrohr ein und erhitzte von 100° an allmählig steigend in der Regel bis schliesslich auf 350° . Um den starken durch die entstandene Salzsäure veranlassten Druck zu entfernen, wurde die Röhre zeitweise resp. jeweilen nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet und bei diesem Anlasse auch das regenerirte Jod wieder in Chlorjod zurückverwandelt. Das Erhitzen habe ich zuletzt bei $300\text{--}350^{\circ}$ so lange fortgesetzt, bis sich gar kein Druck mehr zeigte. Die derart erhaltene Reactionsmasse wurde zunächst durch Behandeln mit Natronlauge und sorgfältiges Abwaschen von allem Chlorjod befreit und erst dann der eigentlichen Untersuchung unterzogen.

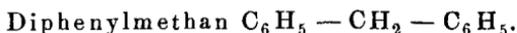
Auf die Isolirung der bei weniger hohen Temperaturgraden entstandenen Chlorsubstanzen habe ich mich nicht eingelassen; kam es doch zunächst nur darauf an, die Produkte einer durchgreifenden, also bei möglichst hoher Temperatur ausgeführten Chlorirung kennen zu lernen, welche zudem prononcirte Eigenschaften und in diesen den Vortheil leichter Trennung darboten.

Hier sei vorausgeschickt, dass ich mich zur Constatirung des in vielen Fällen gebildeten Perchlormethans hauptsächlich an die so sehr scharfe Isocyanürreaction gehalten habe, wobei abgesehen von weingeistiger Kalilauge stets Anilin angewandt wurde. Bekanntlich verhält sich das Perchlormethan bezüglich der erwähnten Reaction ganz so wie das Chloroform und ist daher sogar in kleinen Mengen leicht nachzuweisen. Chloroform selbst kam bei meinen Versuchen nicht in Betracht, da es bei den hohen Temperaturen, wenn auch vielleicht vorerst entstanden, sicher in Perchlormethan verwandelt worden wäre. Mit andern Chlorkohlenstoffen, besonders auch mit dem hier häufig in Betracht kommenden Perchloraethan, tritt die Isocyanürreaction absolut nicht ein, wie ich dies selbst genau constatirt habe.

Da diese Reaction bei meinen Untersuchungen nur durch Perchlormethan veranlasst sein konnte, so durfte ich es füglich unterlassen, das Perchlormethan noch anderweitig zu identificiren. Die Isolirung grosserer Mengen dieses Körpers hätte zudem bei seiner

grossen Flüchtigkeit und der meistens schmierigen oder zähen Consistenz der Reactionsmassen, wodurch das Regeneriren des Chlorjods schwierig und nur bei gelindem Erwärmen möglich wird, sehr viele Umstände gemacht. Durch den schleppenden Gang bei einer vollständigen Chlorirung werden solche Schwierigkeiten natürlich nicht wenig gesteigert.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der Resultate, welche ich bei der Chlorirung zunächst einiger Kohlenwasserstoffe erhalten habe, und beginne mit dem:

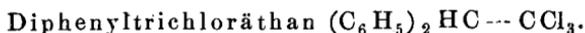
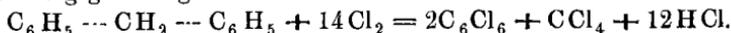


Ich behandelte diesen Körper in der Kälte sodann in der Wärme mit Chlor; schon in der Kälte entwich viel Salzsäure. Die anfängliche zähe Masse wurde durch fortgesetzte Einwirkung des Chlorjods bei höherer Temperatur nach und nach compact und krystallinisch.

Als die Reaction bei 350° beendigt war, bestand der Röhreninhalt aus einer schön nadlig-krystallinischen Substanz und geringen Mengen einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, welche eine sehr prononcirte Isocyanürreaction lieferte und somit Perchlormethan war. Das Auftreten dieses Körpers bemerkte ich erst nach dem Erhitzen auf circa 300°.

Der übrige Röhreninhalt wurde aus Benzol-Alkohol umkrystallisirt und dann der Sublimation unterworfen. Hierbei flogen glänzende weisse Nadeln an, die sich durch alle ihre Eigenschaften, so namentlich durch den Schmelzpunkt bei 223° und den Siedepunkt bei 309° (Thermometer bis 130° im Dampf, Brstd. 721.5 Mm.) als Perchlorbenzol erwiesen.

Berücksichtigt man das Ausgangsmaterial und die daraus durch Chlorirung erlangten Endprodukte, so ergiebt sich die folgende Umwandlungsleichung:



Das Diphenyltrichloräthan wurde nach den Angaben von Bayer¹⁾ durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Mischung von Benzol und Chloral dargestellt und in vorzüglicher Ausbeute erhalten.

Bei der Einwirkung eines kräftigen Chlorstromes auf die eben genannte Substanz in der Kälte trat Erwärmung ein und es entwichen Ströme von Salzsäure. Nachdem die Reaction auch im geschlossenen Rohre schliesslich bei 350° beendigt worden war, bestand das Produkt aus einer pulverigen, braungelb gefärbten Masse, die durch ihren Geruch Perchloräthan vermuthen liess.

¹⁾ Diese Ber. V, 1097.

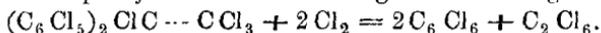
Ich destillirte dieselbe daher, nach Entfernung des Chlorjods, mit Wasserdämpfen, wobei eine geringe Menge eines weissen campherartig riechenden Körpers überging, der bei 180° schmolz, dabei rasch sublimirte und somit Perchloräthan war.

Die beim Destilliren mit Wasserdämpfen zurückgebliebene Masse löste sich nur wenig in Benzol; sie zeigte einzelne Krystallnadeln, welche, da Perchloräthan nachgewiesen worden war, Perchlorbenzol sein mussten. Durch Auskochen mit Benzol habe ich das Perchlorbenzol in Lösung gebracht; es wurde krystallisirt erhalten, umkrystallisirt, sublimirt und hatte nun alle Eigenschaften der normalen Verbindung. Schmpkt. 223°, Siedepkt. 310° (Thermometer bis 130° im Dampf, Brstd. 725 Mm.).

Die vom Benzol nicht gelöste und zwar Hauptmasse des Reactionsprodukts löste sich, wengleich nur ziemlich schwierig, in Chloroform, woraus sich eine weisse pulverige Substanz abschied, die zwischen 230—240° schmolz. Verschiedene Verbrennungen und Chlorbestimmungen machen es wahrscheinlich, dass ein Gemenge von übrigens wasserstofffreien Verbindungen vorgelegen habe. Ich musste indessen auf Trennungsversuche verzichten, da das Material, welches mir zu Gebote stand, zu solchen nicht ausreichte.

Voraussichtlich wird das Diphenyltrichloräthan bei noch günstigeren Reactionsverhältnissen, so etwa bei Anwendung von Antimonpentachlorid oder durch Sublimation im Chlorstrom bei Rothgluth, schliesslich völlig in Perchlorbenzol und Perchloräthan zerfallen; eine partielle Spaltung wurde ja ohnehin schon durch das Chlorjod veranlasst.

Diese Spaltung lässt sich bei Annahme eines zuvorentstandenen perchlorirten Diphenyläthans durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Ein weiterer Kohlenwasserstoff, den ich einer durchgreifenden Chlorirung unterwarf, war das

Naphtalin $C_{10} H_8$.

Zunächst stellte ich mir das Perchlornaphtalin dar und zwar namentlich um seine Eigenschaften genau kennen zu lernen, die nicht durchweg übereinstimmend beschrieben werden. Ich bereitete das Perchlornaphtalin nach der Vorschrift von Berthelot und Jungfleisch¹⁾, indem ich auf Naphtalin zuerst in der Kälte, dann im Oelbade Chlor einwirken liess und zwar schliesslich unter Zusatz von Perchlorantimon. Nach Entfernung desselben durch Salzsäure wurde die zurückgebliebene zähe, hellbraun gefärbte Masse aus Benzol umkrystallisirt, woraus das Perchlornaphtalin in gelb gefärbten Nadeln

¹⁾ Ann. chim. phys. [4] XV. 331.

anschoß. Die Krystalle konnten durch Schütteln und Auswaschen mit Aether grossentheils entfärbt werden.

Das Perchlornaphtalin löst sich ziemlich leicht in Benzol, Ligroin und Chloroform, schwieriger in Alkohol und Eisessig; aus den heiss gesättigten Lösungen krystallisirt es in oft zolllangen, dünnen, leicht zerbrechlichen und schön glänzenden Nadeln, die indessen immer noch schwach gelblich gefärbt sind. Durch häufiges Umkrystallisiren blasst der Stich in's Gelbliche immer mehr ab und es ist nicht zu bezweifeln, dass das Perchlornaphtalin im ganz reinen Zustand auch ganz rein weiss sein wird. Den Schmelzpunkt des Perchlornaphtalins fand ich an verschiedenen Krystallisationen durchaus gleich bei 203° . Berthelot und Jungfleisch gaben ihn zu 135° an, hatten jedoch keine reine Substanz vor sich, indem ihre Analyse zu Werthen führte, welche die Wahl zwischen den Formeln $C_{10}Cl_8$ und $C_{10}Cl_{10}$ nicht entscheiden lassen. Nach Laurent schmilzt das Perchlornaphtalin bei 172° .

Die Analyse meines Präparates ergab Werthe, welche zur Formel $C_{10}Cl_8$ des normalen Perchlornaphtalins hinlänglich scharf stimmen:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	29,73	29,39
Chlor	70,26	70,14

Das von mir erhaltene Perchlornaphtalin setzte ich im geschlossenen Rohre bei 350° während längerer Zeit der Einwirkung von Chlorjod aus, sodann wurde der Röhreninhalt zur Beseitigung des überschüssigen Chlorjods mit Natronlauge behandelt. Ein öliges, leicht flüchtiges Liquidum, das sich sondern liess, gab mir eine scharfe Isocyanürreaction, demgemäss war Perchlormethan entstanden. Der übrige Röhreninhalt wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein weisser, campherartig riechender Körper überging. Derselbe erwies sich durch seine Eigenschaften, namentlich auch durch den Schmelzpunkt bei 182° , als reines Perchloräthan.

Die bei der Destillation zurückgebliebene anfänglich zähe und später fest gewordene Masse löste sich in Benzol. Dieses schied beim Verdunsten Nadeln ab, denen noch etwas zähe, klebrige Substanz anhing. Durch Aether, worin sich die Nadeln nur wenig lösten, war die Verunreinigung leicht zu entfernen, und hinterblieb nun eine rein weisse Substanz, welche beim Erhitzen zu langen Nadeln sublimirte, bei 222° schmolz und mithin wohl Perchlorbenzol sein musste. Dafür spricht nun auch eine Elementaranalyse.

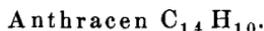
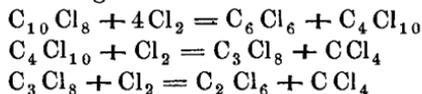
	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	25,28	25,49.

Die Identität der untersuchten Substanz mit Perchlorbenzol ist somit bewiesen.

Ausgiebiger wie durch Chlorjod lässt sich das Perchlornaphtalin durch fünffach Chlorantimon spalten; in der That erfolgte die Spaltung bei Anwendung dieses Chlorids relativ leicht, nämlich schon bei 280—300°. Die Spaltungsproducte waren die gleichen wie bei Benutzung von Chlorjod. Perchlornaphtalin, welches während mehrerer Stunden für sich allein auf 250° erhitzt worden war, hatte gar keine Veränderung erlitten.

Die Spaltung des Perchlornaphtalins bei einer weitem Aufnahme von Chlor geht wohl so vor sich, dass zunächst Perchlorbenzol und Perchlorbutan entstehen, das letztere zerfällt dann unter Aufnahme von Chlor wahrscheinlich zuerst in Perchlormethan und Perchlorpropan, das Perchlorpropan liefert seinerseits in ähnlicher Weise Perchloraethan und wiederum Perchlormethan,

Die bei den eben erwähnten Reactionen in Betracht kommenden Gleichungen sind die folgenden:



Reines Anthracen vom Schmelzpunkt 213°, über welches in der Kälte ein kräftiger Chlorstrom geleitet wurde, erhitze sich sehr stark unter heftiger Salzsäureentwicklung und unter Bildung einer zähen, missfarbenen Substanz. Die Chlorirung wurde später im Oelbade weiter fortgeführt, so lange als noch eine Einwirkung stattfand; beim Erkalten hinterblieb eine dunkel gefärbte, glasartige Masse. Diesen Körper habe ich gepulvert und in üblicher Weise der Endchlorirung unterzogen. Nach Beendigung derselben schliesslich bei 350° bestand der Röhreninhalt aus einer zähen, indessen von Krystallnadeln durchsetzten Masse. Es konnte etwas Flüssigkeit abgesondert werden; sie lieferte eine ganz intensive Isocyanürreaction und war daher das Vorkommen von Perchlormethan constatirt worden. Ich kochte nun den Rückstand mit Benzol-Alkohol aus; er wurde grossentheils gelöst und beim Erkalten theils unkrystallinisch theils krystallinisch wieder abgesetzt. Durch mehrmalige Sublimation erhielt ich hieraus schön weisse, glänzende Nadeln, die sich durch den Schmelzpunkt bei 223° und den Siedep. bei 310° (Thrmtr. bis 130° im Dpf., Brstd. 725 Mm.) als Perchlorbenzol erwiesen. Bei der ersten Sublimation war kohlige Masse zurückgeblieben. Perchloraethan habe ich nicht nachweisen können.

Der beim längern Auskochen des Röhreninhaltes mit Benzol erhaltene Rückstand bestand aus kleinen, weissen Täfelchen; er löste sich kaum merklich in den gewöhnlichen Solventien, dagegen ziemlich

leicht in siedendem Nitrobenzol, wurde indessen nicht wieder krystallinisch, sondern blos pulverförmig ausgeschieden.

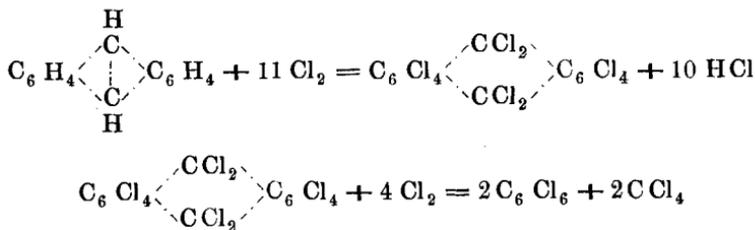
Leider war die Quantität dieses Körpers, der wahrscheinlich Perchlورانثracen gewesen sein wird, zu einer Analyse nicht ausreichend.

Ich machte nun einen beiläufigen Versuch zur Gewinnung von Perchlورانثracen. Demgemäss chlorirte ich eine Partie Anthracen in ähnlicher Weise wie früher das Naphtalin bei seiner Ueberführung in Perchlornaphtalin. Schon zu Anfang der Chlorirung flogen im Hals der Retorte lange dünne Nadeln an, die von Zeit zu Zeit wieder in die Bauchung zurückgestossen wurden. Nach der vollständig beendigten Einwirkung im Oelbade, schloss ich einen Theil der Reactionsmasse mit überschüssigem Perchlorantimon in ein Glasrohr und erhitze noch längere Zeit auf 280 bis 300°. Die erkaltete Substanz wurde durch Salzsäure von aller Antimonverbindung befreit, dann sublimirt, wobei unter Zurücklassung von etwas Kohle sehr reichlich, nicht etwa Perchlورانثracen, sondern Perchlorbenzol anflieg. Mithin zeigte sich auch hier wieder die im Vergleich zum Chlorjod energischere Wirkungsweise des Perchlorantimons. Durch Chlorjod wird das Anthracen, wie schon Krafft und Merz gefunden haben, bei 300° noch nicht gespalten.

Von weiteren Versuchen Perchlورانثracen zu erhalten, bin ich abgestanden, da dies ohnehin nicht eigentlich im Bereich der mir gestellten Aufgabe lag, doch dürfte der erwähnte Perchlorkörper beim Einhalten der passenden Temperatur wahrscheinlich zu erlangen sein.

Dass das Anthracen neben Perchlorbenzol nur Perchlormethan liefert, ist an Hand der gegenwärtig geltenden Anthracenformel unschwer verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst ein Chlorderivat entsteht, welches dem Anthrachinon correspondirt; dieses Derivat zerfällt dann bei weiterer Chlorirung in Perchlorbenzol und Perchlormethan.

Durch die folgenden Gleichungen werden die eben bezogenen Vorgänge präziser ausgedrückt:



Eine ähnliche Spaltung wie das Anthracen erleidet, c. p. auch das isomere

Phenanthren.

Reines Phenanthren, in der Kälte einem kräftigen Chlorstrom ausgesetzt, liess unter starker Erwärmung Ströme von Salzsäure entweichen und es entstand eine zähe, grüngelb gefärbte Masse. Die Einwirkung des Chlors wurde sodann in der üblichen Weise weiter fortgeführt.

Nach beendigter Chlorirung bei circa 350° bestand der Röhreninhalt aus theils nadelförmig-krystallinischer theils unkrystallinisch zäher Substanz und konnte ich nach Entfernung des Chlorjods auch hier durch die Isocyanürreaction das Vorkommen von Perchlormethan constatiren. Das gechlorte Produkt wurde von siedendem Benzol gelöst, beim Erkalten schied es sich nur zum Theil als krystallinische Masse wieder aus. Durch Sublimation erhielt ich mit Leichtigkeit langnadlig krystallisirtes, reines Perchlorbenzol, welches bei 223° schmolz und bei 310° (Thrmtr. bis 130° im Dpf., Brstd 727 Mm.) überdestillirte. Kohliger Rückstand war bei der Sublimation nicht zu vermeiden. Ich erwähne noch, dass ich speciell doch umsonst auf Perchloraethan geprüft habe.

Die Spaltungsprodukte des Anthracens und Phenanthrens durch Chlor sind also durchaus dieselben, nämlich Perchlorbenzol und Perchlormethan.

Im Anhang an das Phenanthren untersuchte ich das

Terpentinöl: $C_{10}H_{16}$.

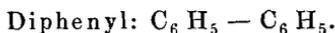
Ich benutzte frisch destillirtes und bei 160—162° übergegangenes Terpentinöl, welches zunächst in seinem fünffachen Volumen an Chloroform gelöst und so der Chlorirung unterzogen wurde. Bekanntlich ist die Einwirkung des Chlorgases auf das unverdünnte Terpentinöl so heftig, dass Entzündung eintreten kann; auch das verdünnte Terpentinöl erwärmte sich beim Chloreinleiten sehr stark, bald entwichen Ströme von Salzsäure.

Nach beendigter Einwirkung in der Kälte wurde das Chloroform vollständig verjagt, hiebei hinterblieb eine zähflüssige, schwach gelb gefärbte Masse. Diese habe ich in der Wärme chlorirt und schliesslich im Glasrohr mit Chlorjod erhitzt; hiebei muss sehr langsam vorgegangen werden, da die Reactionsmasse eine hochgradige Neigung zu verkohlen zeigt. Von 200° an nahm der Druck im Robr resp. die Salzsäurebildung sehr ab, dagegen trat nun eine ölige Flüssigkeit auf, die als Perchlormethan erkannt wurde. Der Röhreninhalt war nach der oberhalb 300° beendigten Reaction vorwiegend krystallinisch. Als er, nach Entfernung des Chlorjodes mit Wasserdämpfen destillirt wurde, ging ein hübsch krystallinischer weisser Körper über, welcher campherartig roch, bei 182° schmolz und sublimirte und somit zweifellos

Perchloraethan war. Bei dieser Destillation mit Wasser hinterblieb ein Rückstand, welcher beim Erhitzen leicht sublimirte bez. wohl-characterisirtes Perchlorbenzol lieferte. Schmelzpkt 223° , Siedpkt. 309° (Thrmtr. im Dpf. bis 130° , Brstd. 722 Mm.)

Das Terpentinöl zerfällt somit bei einer durchgreifenden Chlorirung unter Bildung von Perchlormethan, Perchloraethan und Perchlorbenzol. Hierbei geht auch, wie das Entstehen des Perchlorbenzols zeigt, eine Kohlenstoffdichtung vor sich.

Die Spaltungsprodukte des Terpentinöls stimmen übrigens mit denen des nahe verwandten Cymols¹⁾ vollständig überein.



Das Diphenyl wird von Chlor in der Kälte unter starker Wärme und Salzsäureentwicklung angegriffen, wobei eine zähe durchsichtige Masse entsteht. Die weitere erschöpfende Chlorirung wurde wie sonst üblich durchgeführt; sie lieferte schliesslich gut ausgebildete, tafelförmige bis prismatische Krystalle von theilweise ansehnlicher Grösse. Nadeln, die auf Perchlorbenzol hätten schliessen lassen, waren nicht zu bemerken.

Nach Entfernung des Chlorjods hinterblieb eine Substanz, welche sich in Aether, Weingeist u. s. w. kaum, in siedendem Benzol und Toluol dagegen relativ reichlich löste. Die heissen Lösungen secernirten beim Erkalten weisse, glänzende Krystallkörner, welche bei 270° noch nicht geschmolzen waren und erst bei sehr hohen Temperaturen sublimirten. Es ist mir nicht gelungen die Krystalle aus Lösungsmitteln ebenso gross und wohl ausgebildet zu erhalten wie sie im Chlorirungsrohr entstehen.

Die Analyse der Substanz lieferte zur Formel $C_{12} Cl_{10}$ stimmende Werthe.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	28,88	28,61
Chlor	71,12	70,56.

Hiernach war das bisher noch unbekannte Perchlordiphenyl, $C_{12} Cl_{10}$ oder $C_6 Cl_5 - C_6 Cl_5$ erhalten worden.

Ich habe es versucht diesen Körper durch eine noch energisichere Einwirkung des Chlors in Perchlorbenzol zu verwandeln. Zu diesem Zwecke erhitzte ich das Perchlordiphenyl etwa zehn Stunden lang mit überschüssigem Perchlorantimon auf circa 350° ; die Substanz war unverändert geblieben. — Eine andere Partie von Perchlordiphenyl leitete ich zusammen mit überschüssigem Chlorgas durch eine stark glühende und mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre. Hierbei flog im kältern Theil der Röhre ein theils flockiges, theils nadelförmiges

¹⁾ Krafft und Merz diese Ber. VIII, 1303.

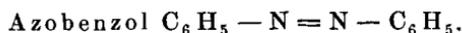
Sublimat an, das sich in Benzol löste und nach dem Verdunsten desselben in schön weissen, federartigen Nadeln zurückblieb. Die Krystalle schmolzen noch nicht bei 270° , waren somit keineswegs Perchlorbenzol sondern wahrscheinlich unverändertes, in anderer Krystallform aufgetretenes Perchlordiphenyl.¹⁾

Das Diphenyl ist die einzige der von mir untersuchten aromatischen Substanzen, welche unter keinen Umständen in Perchlorbenzol zu verwandeln war.

Hier muss auffallen, dass, wie früher erwähnt wurde, das Phenanthren, ein unzweifelhaftes Diphenylderivat, doch relativ leicht unter Bildung von Perchlorbenzol zersetzt wird. Durch den Abspaltungsact der einen Gruppe wird also in diesem Falle eine grössere Reactionsfähigkeit auch der übrigen Gruppen herbeigeführt.

Es hat Interesse zu ermitteln, ob andere Derivate des Diphenyls sich dem Phenanthren analog verhalten und ferner, ob die beiden isomeren Dinaphtyle, wenn man sie energisch chlorirt, schliesslich Perchlordiphenyl oder Perchlorbenzol liefern werden.

Ich lasse nun einige stickstoffhaltige aromatische Verbindungen folgen, zunächst das

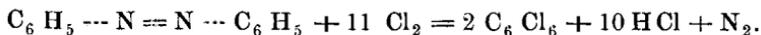


Ich erhitzte eine kleinere Menge Azobenzol direct im geschlossenen Rohre mit überschüssigem Chlorjodid auf circa 200° . Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich sehr starker Druck unter Entweichen von Salzsäure; aus den tafelförmigen Azobenzolkrystallen waren deutliche Nadeln entstanden. Das Erhitzen mit Chlorjod wurde mehr und mehr schliesslich bis über 300° gesteigert. Ich erhielt derart eine aus schönen langen Nadeln bestehende Reactionsmasse, welche ich, nach Beseitigung des Chlorjodids durch Sublimation reinigte. Der Schmelzpunkt bei 224° sowie der Siedepunkt bei 310° (Thermtr. im Dpf. bis 120° , Brstd. 721 Mm.) des hierbei erlangten Präparats bewiesen, dass Perchlorbenzol vorlag.

Jedenfalls ist die Stickstoffgruppe $\leftarrow \text{N} = \text{N} \rightarrow$ des Azobenzols als freier Stickstoff eliminirt worden. Eine Prüfung der rohen Reactionsmasse auf Stickstoff ergab dessen völlige Abwesenheit. Die Abspaltung des Stickstoffs vom Azobenzol scheint ziemlich leicht vor sich zu gehen, indem schon nach dem ersten Erhitzen im Glasrohr auf 200° Nadeln auftraten und der sehr starke Druck zudem in keinem Verhältniss zur entwichenen Salzsäure stand.

¹⁾ Eine spätere von Hrn. May ausgeführte Verbrennung eines solchen Präparates ergab den für das Perchlordiphenyl verlangten Kohlenstoffgehalt und ist daher die Identität des Körpers mit der eben erwähnten Perchlorverbindung vollständig bewiesen.

Die Spaltung des Azobenzols erfolgt offenbar im Sinne der folgenden Gleichung:

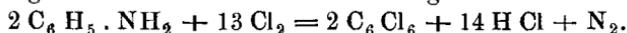


Anilin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

Als Ausgangsmaterial diene aus Anilin dargestelltes Trichloranilin. Ich erhitze das Trichloranilin mit überschüssigem Chlorjod schliesslich bis auf circa 350°. Der Röhreninhalt bestand, nachdem die Einwirkung vollständig geworden war, aus einer dunkeln, zähen Masse.

Zunächst wurde das Chlorjod beseitigt, worauf ich den Rückstand in Benzol-Alkohol aufnahm und daraus anschiessen liess; es bildeten sich nadelförmige Krystalle, denen indessen noch schmierige Substanz anhing. Ich unterwarf diese Krystalle einer wiederholten Sublimation und erhielt schliesslich völlig reines Perchlorbenzol, welches bei 223° schmolz und bei 309° überdestillirte. (Thrmtr. bis 135° im Dpf., Brstd. 724½ Mm.).

Nach der Sublimation des rohen Perchlorbenzols befand sich im Rückstand eine kohlige, stickstofffreie Masse. Als Ausdruck für die Umbildung des Anilins in Perchlorbenzol ergibt sich die Gleichung:



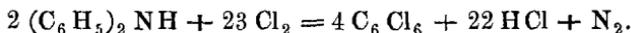
Diphenylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$.

Niedrigere Chlorderivate des Diphenylamins hat vor nicht langer Zeit Gnehm¹⁾ untersucht, so namentlich das Tetrachlordiphenylamin. Ich verfuhr bei der Chlorirung des Diphenylamins zunächst nach Gnehm's Vorschrift, indem ich dasselbe in Eisessig löste und durch die Lösung einen Chlorstrom leitete, wobei starke Erwärmung eintrat. Nachdem die Reaction in der Kälte aufgehört hatte, erhitze ich im Oelbad bis auf circa 100°. Die hiebei erhaltene körnigkrystallinische Masse habe ich nach Entfernung alles anhängenden Eisessigs wie sonst üblich mit Chlorjod behandelt. Gegen 200° erfolgte eine heftige Einwirkung und beim Oeffnen des Rohrs entwich sehr viel Salzsäure; schliesslich wurde auch hier bis auf ungefähr 350° erhitzt.

Der Röhreninhalt war nach vollendeter Einwirkung von theilweise zäher Consistenz, zeigte jedoch daneben deutliche Krystallnadeln. Ich habe diese Reactionsmasse genau ebenso wie beim Anilin verarbeitet und schliesslich Perchlorbenzol erhalten. Schmelzpkt. 224°, Siedpkt. 310. (Thrmtr. bis 130° im Dpf.; Brstd. 724 Mm.). Bei der Sublimation des rohen Perchlorbenzols hinterblieb auch hier etwas kohligter und stickstofffreier Rückstand.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1040.

Als Ausdruck für die Zersetzung des Diphenylamins bei erschöpfender Chlorirung ergibt sich die Gleichung:



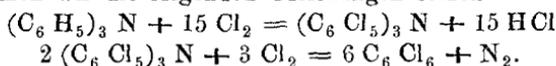
Triphenylamin: $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{N}$.

Leitet man über Triphenylamin in der Kälte Chlorgas, so färbt sich dasselbe grünlichblau, bald entweichen Ströme von Salzsäure. Die Chlorirung wurde später unter Erhitzen im Oelbade schliesslich bis auf 200° fortgesetzt. Es entstand eine dunkle, spröde Masse, welche ich mit überschüssigem Chlorjod und unter Verschluss succesiv bis auf circa 350° erhitzt habe.

Nach vollendeter Einwirkung bestand der Röhreninhalt aus einer zusammengebackenen, hellbraun gefärbten Substanz, die sich in einer heissen Mischung von Benzol und Alkohol, wengleich nur ziemlich schwierig, löste und beim Erkalten in schön weissen, kurzen, specif. schweren Nadeln auskrystallisirte. Bei etwas längerem Stehen schieden sich auch längere, feine Nadeln und zudem nadelig gewobene Flocken aus; sie konnten mit leichter Mühe durch Abschlämmen von den zuerst entstandenen Krystallen getrennt werden.

Die nachträglich gebildete Krystallisation erinnerte im Aussehen an Perchlorbenzol; ich habe sie sublimirt und dabei in der That diesen Körper erhalten. Schmelzpunkt 223° .

Als Ausdruck für den Uebergang des Triphenylamin in Perchlorbenzol können wir die folgenden Gleichungen setzen:



Das Hauptreactionsprodukt bez. die specif. schweren Nadeln schmolzen auch bei 270° noch nicht. Es liess sich vermuthen, dass Perchlortriphenylamin vorliege und in der That war der Körper stickstoffhaltig. Seine Analyse ergab zur Formel:



stimmende Werthe.

	Berechnet:	Gefunden:
Kohlenstoff	28.35	28.44
Chlor . .	69.81	69.86.

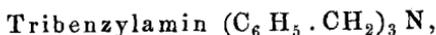
Das Perchlortriphenylamin ist ausser den beiden Modificationen des Chlorcyans, CNCl und $\text{C}_3 \text{N}_3 \text{Cl}_3$, die einzige bis jetzt bekannte aus Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor bestehende Verbindung.

Bei erneuter Darstellung des Perchlortriphenylamins gelang es mir merkwürdiger Weise nicht mehr dasselbe zu krystallisiren, es war nur als schwach gelbliches Pulver zu erhalten.

Wie das neben Perchlortriphenylamin erlangte Perchlorbenzol zeigt, wird die Triphenylverbindung bei hinlänglich hohem und lan-

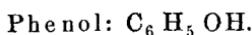
gem Erhitzen mit Chlorjod, zweifellos unter Stickstoffentwicklung, in den letztern Körper übergehen.

Beiläufig sei erwähnt, dass auch das



durch energisches Chloriren vollständig zersetzt wird, wobei Perchlorbenzol und Perchlormethan und selbstverständlich freier Stickstoff entsteht.

Zum Schluss habe ich auch einige sauerstoffhaltige aromatische Substanzen auf ihr Verhalten beim erschöpfenden Chloriren untersucht, und zwar zuerst das



Als Ausgangsmaterial diente mir nach den Angaben von Merz und Weith ¹⁾ dargestelltes Perchlorphenol, welches wie normal bei 186° schmolz. Ich erhitzte dasselbe in einer geschlossenen Röhre mit überschüssigem Chlorjod zunächst auf circa 200°. Beim ersten Oeffnen zeigte sich ein ziemlich starker Druck unter Entwicklung von Salzsäure. Nach durchgeführter Einwirkung bei circa 350° und Beseitigung des Chlorjodes bestand der Röhreninhalt aus schönen ziemlich weissen Krystallnadeln. Dieselben wurden aus einem Gemisch von absolutem Alkohl und Benzol umkrystallisirt, darauf der Sublimation unterworfen, wobei wiederum lange, weisse Nadeln anfliegen. Wie ihr Schmelzpunkt bei 223° und der Siedepunkt bei 310° (Thrmtr. bis 130° im Dpf.; Brstd. 724.5 Mm.) zeigten, lag Perchlorbenzol vor. Dies bestätigte auch eine Verbrennung.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	25.73	25.28.

Aus dem sauerstoffhaltigen Phenol war also das sauerstofffreie Perchlorbenzol erhalten worden, eine gesauerstoffte Verbindung konnte vor der Hand nicht aufgefunden werden.

Es liess sich denken, dass der Sauerstoff direct durch das Chlor ausgetrieben worden sei; andererseits schien auch eine Reduction des Perchlorphenols durch Salzsäure nicht unmöglich zu sein, dabei musste nun neben Perchlorbenzol Wasser entstehen, welches bei der hohen Temperatur durch das Chlorjod augenblicklich zerlegt worden wäre, so dass man auch hier, wenigstens vorübergehend, freien Sauerstoff zu gewärtigen hätte. Der Sauerstoff konnte unverbunden bleiben oder oxydirend wirken, in welchem Falle ein Kohlenstoffoxyd, eventuell Kohlenstoffoxychlorid, zu erwarten war; unwahrscheinlicher, wenigstens auf die Dauer, war das Entstehen einer Jodsauerstoffverbindung.

¹⁾ Diese Berichte V, 460.

Wie ein Versuch zeigte, wird das Perchlorphenol durch möglichst concentrirte Salzsäure selbst bei 350° nicht angegriffen. Die Reduction ist somit ausgeschlossen. Dagegen ergab ein weiterer Versuch, dass beim Erhitzen von Perchlorphenol und Chlorjod auf etwa 300° reichlich Kohlendioxyd (eventuell Chlorkohlenoxyd) auftritt und dass also ein Oxydationsprocess stattfindet. Beim Leiten der aus dem Versuchsrohr strömenden Gase durch Barytwasser bildete sich ein reichlicher flockiger Niederschlag, der von Säuren unter Brausen gelöst wurde.

Die Bildung von Kohlendioxyd musste wenigstens sehr wahrscheinlich die Zertrümmerung eines Theils der Benzolkerne zur Folge haben und es war daher angedeutet, dass durch Absättigung solcher Fragmente durch Chlor Perchlormethan und Perchloräthan entstehen dürften. In der That ist es mir bei einem weiteren Versuche gelungen, unter den Spaltungsprodukten des Perchlorphenols neben Perchlorbenzol auch Perchlormethan und Perchloräthan sicher nachzuweisen; letzteres trat in nur geringer Menge auf. Im Uebrigen scheint die relative Menge dieser Chlorkohlenstoffe hier wie anderwärts auch von der Art des Chlorirens abzuhängen, so zwar, dass bei brüskem Erhitzen relativ viel Perchlormethan und Perchloräthan entstehen.¹⁾

Bei der Chlorirung der sauerstoffhaltigen aromatischen Substanzen war es mir zunächst um den Nachweis von Perchlorbenzol zu thun; erst später habe ich mich um die Rolle, welche der verschwundene Sauerstoff spielt, des Näheren angenommen, bin jedoch durch Verhältnisse gehindert worden, die Untersuchung vollständig zu ergänzen, woher es auch kommt, dass nicht überall neben Perchlorbenzol auch Kohlendioxyd, Perchlormethan und Perchloräthan nachgewiesen worden sind. Am durchgängigen Auftreten dieser Körper kann indessen nach den Analogien nicht gezweifelt werden und zudem ist das constatirte Perchlorbenzol so zu sagen der Bürge für die Bildung dieser anderen Substanzen.

Kresol $C_6H_4(CH_3)OH$.

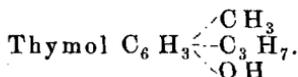
Es diene käufliches Kresol, welches von 200—203° übergieng. Dasselbe wurde zunächst in der Kälte erschöpfend chlorirt, wobei eine sehr zähe, tief rothe Masse entstand, welche ich in üblicher Weise der Einwirkung von Chlorjod unterzog. Die Temperatur ist hierbei nur langsam zu erhöhen, da andernfalls sehr leicht Verkohlungen eintritt.

Man erhält schliesslich eine langstrahlig krystallinische Reactionsmasse mit anhängender öliger Flüssigkeit und wurde einerseits Per-

¹⁾ Ob eine passend geleitete Chlorirung nicht auch bei sauerstofffreien aromatischen Substanzen zur ZerreiSSung wenigstens eines kleinen Theils ihrer Kerne führen kann, wird untersucht werden. Mz.

chlormethan nachgewiesen, andererseits eine reichliche Menge von Perchlorbenzol dargestellt. Schmelzp. 223° , Siedep. $309^{\circ}.5$ (Thermtr.-Dpf. bis 130° , Brstd. 725 Mm.).

Ein weiterer Versuch ergab, dass die Methylgruppe des Kresols beim Erhitzen mit Chlorjod schon bei 100° abgespalten wird, auch war ein phenolartiger Körper nicht mehr vorhanden, indem die Reaktionsmasse von Natronlauge nicht mehr gelöst wurde. Hier erfolgt also die Ablösung der Seitenketten des aromatischen Kerns um Vieles früher wie die vollständige Chlorirung.



Das Thymol oder Oxycymol lieferte beim durchgreifenden Chloriren der Hauptsache nach dieselben Endprodukte, welche Krafft und Merz beim Cymol erhalten hatten; überdies entsteht auch Kohlendioxyd.

Das schliesslich erlangte Reactionsprodukt war eine vorwiegend nadelförmig krystallinische, zudem von Oel getränkte Masse. Sie bestand aus Perchlorbenzol (Schmelzpunkt 223° , Siedepunkt 309°). Perchlormethan und Perchloräthan (Schmp. 131° ; Verwandlung in Perchloräthylen und Zurückverwandlung).

Ein weiterer Versuch ergab, dass die Seitenketten des Thymols ganz so wie diejenigen des Kresols schon bei niedriger Temperatur abgelöst werden. Erhitzt man die zähflüssige Masse, welche beim Chloriren des Thymols in der Kälte erhalten wird, mit Chlorjod bis auf 100° , so entstehen zunächst lange breite Krystallnadeln, schliesslich erhält man eine breiartige, öldurchtränkte Masse, welche campherartig riecht und, wie die intensive Pseudocyanürreaction zeigte, reichlich Perchlormethan enthielt.

Wurde nach dem Abdunsten dieses letzteren der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, so ging ein Oel, der Träger des Camphergeruches, über. Dieses Oel lieferte beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorjod auf 300° Perchloräthan und Perchlormethan und wird hiernach unvollständig chlorirtes Propan gewesen sein. Uebrigens theilt schon Lallemand mit, dass sein fünffach gechlortes Thymol bei 200° sich zersetzte in Salzsäure, Propylen, einen erstarrenden Körper und Kohle.

Die bei der Destillation mit Wasserdämpfen zurückgebliebene Masse war in Natronlauge unlöslich und daher kein Phenol mehr. Damit stimmt auch überein, dass mit Chlorjod behandeltes Thymol schon bei 100° seinen Sauerstoff verliert resp. Kohlendioxyd entwickelt.

Resorcin $C_6 H_4 (OH)_2$ und Chloranil $C_6 Cl_4 O_2$.

Es wurde durch einen vorläufigen Versuch constatirt, dass das Resorcin beim energischen Chloriren reichlich Perchlorbenzol liefert. Schmelzpunkt 223^0 , Siedepunkt 310^0 , (Thermometer bis 130^0 im Dpf., Brstd. 725 Mm.)

Dasselbe Resultat zeigte sich auch beim Chloranil, welches in dessen relativ schwer in Perchlorbenzol übergeht. Daneben ergab eine kleine Probe das Auftreten von Perchlormethan und Kohlendioxyd.

Pyrogallussäure $C_6 H_3 (OH)_3$.

Die Chlorirung dieses Phenols ist behutsam auszuführen, da sonst Verkohlung eintritt. Ich habe es zunächst in der Kälte theils in Chloroform gelöst, theils suspendirt, bis zur Erschöpfung geschlort, worauf das Chloroform vollständig verjagt wurde. Die hiebei erhaltene dunkle, lockere Masse habe ich mit zeitweise regenerirtem Chlorjod schliesslich bis über 300^0 erhitzt. Sie wurde um 100^0 dickflüssig, enthielt bei 200^0 , wie eine Probe zeigte, schon Perchlormethan und bestand bei 300^0 der Hauptsache nach aus Perchloraethan mit weniger Perchlormethan.

Nach Entfernung des Chlorjods destillirte ich den Rückstand mit Wasserdämpfen, wobei fast Alles überging und neben etwas Perchlormethan sehr reichlich, als schön weisse, krystallinische Masse Perchloraethan erhalten wurde. Camphergeruch, Schmelzpunkt 181^0 ; Reductionsmittel veranlassten eine bei 122^0 siedende Flüssigkeit (Perchloraethylen), woraus durch Chlorjod das krystallinische Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, so dass dessen Identität mit Perchloraethan sicher steht.

Perchlorbenzol habe ich unter den Zersetzungsprodukten der Pyrogallussäure nicht auffinden können, dagegen ergab eine nachträgliche Probe das Entstehen von Kohlendioxyd.

Das Fehlen von Perchlorbenzol beweist, dass die charakteristischen Kohlenstoffkerne sauerstoffreicher aromatischer Körper, wenn man diese einer durchgreifenden Chlorirung unterwirft, vollständig zertrümmert werden können, so dass nur Körper aus der Fettreihe erhalten werden.

Aehnliche Erfahrungen sind übrigens schon früher gemacht worden, so geben Hlasiwetz und Habermann¹⁾ an, dass das Phloroglucin, also ein Isomeres der Pyrogallussäure, durch die Einwirkung von Chlor, allerdings in Gegenwart von Wasser, schon in der Kälte unter Bildung von Dichloressigsäure zersetzt werde.

¹⁾ Wiener acad. Ber. (2. Abthlg.) 62. 125.

Noch habe ich zwei Aetherarten des Phenols untersucht.

Anisol $C_6 H_5 (OCH_3)$.

Es wurde zunächst in der Kälte schliesslich unter Zusatz von Jod bis zur Erschöpfung gechlort, worauf ich die hierbei erlangte röthlichgelbe Krystallmasse der Einwirkung von Chlorjod bei höherer Temperatur unterzog. Ich erhielt derart nadelig krystallisirtes Perchlorbenzol und daneben eine Flüssigkeit, welche als Perchlormethan erkannt wurde.

Das Perchlorbenzol habe ich in der üblichen Weise durch Umkrystallisiren und Sublimiren gereinigt. Schmelzpunkt 223° , Siedepunkt 309° . (Thermometer bis 130° im Dpf. Brstd. 722 Mm.)

Ein weiterer Versuch zeigte, dass das Anisol schon bei 200° Perchlorbenzol liefert; noch vorher war das Auftreten von Perchlormethan zu constatiren.

Phenetol $C_6 H_5 (OC_2 H_5)$.

Das Phenetol verhält sich beim Chloriren, wie vorauszusehen war, dem Anisol ganz analog. Man erhält in der Kälte einen röthlich gefärbten zähen Körper und daraus beim Erhitzen mit Chlorjod auf höhere Temperatur eine aus nadelig und körnig krystallinischen Partien gebildete Masse mit starkem Camphergeruch. Mit Wasserdämpfen ging sehr reichlich Perchloraethan über, während der Rückstand aus Perchlorbenzol bestand. Schmelzpunkt des Perchloraethans 181° , des Perchlorbenzols 223° , sein Siedepunkt 310° .

Die eben erwähnte Zersetzung des Phenetols unter Bildung von Perchlorbenzol und Perchloraethan geht, wie ein specieller Versuch zeigte, schon bei 200° vor sich, doch muss in diesem Falle, um die Reaction vollständig durchzuführen, sehr anhaltend erhitzt werden.

Endlich habe ich auch den

Campher $C_{10} H_{16} O$

einer erschöpfenden Chlorirung unterzogen.

In der Kälte wurde der Campher vom Chlor kaum angegriffen, dagegen erfolgte bei 100° zumal in Gegenwart von Jod eine lebhaft Salzsäureentwicklung. Die Chlorirung wurde durch Erhitzen der zähflüssig gewordenen Masse mit Chlorjod schliesslich bis über 300° vollständig gemacht. Es ist übrigens der Gang der Reaction ein sehr langsamer, auch darf man ihn nicht durch rasche Temperatursteigerung beschleunigen, da sonst unfehlbare Verkohlung eintritt.

Gegen 250° hatten sich in der Reactionsmasse neben einer Flüssigkeit Nadeln, wahrscheinlich von Perchlorbenzol, gebildet, die Flüssig-

keit erwies sich als Perchlormethan. Das Endreactionsprodukt war ein Gemenge von Perchlorbenzol, Perchloraethan und Perchlormethan; ich habe diese Körper wie üblich nachgewiesen. Schmelzpunkt des Perchloraethans 181° , des Perchlorbenzols 223° , sein Siedepunkt 310° (Thermometer bis 130° im Dpf., Brstd. 720 Mm.)

Der Sauerstoff des Camphers wird wohl zweifellos als Kohlendioxyd eliminirt worden sein.

Eine Uebersicht der bisher gewonnenen Resultate führt zur Annahme, dass fast alle sogenannten aromatischen Substanzen bei erschöpfender Chlorirung Perchlorbenzol oder eventuell Perchlordiphenyl liefern werden; eine Ausnahme hiervon dürften einige sehr sauerstoffreiche Körper bilden, indem bei solchen durch den Sauerstoff eine Zertrümmerung aller aromatischer Kerne veranlasst werden kann, so dass in derartigen Fällen ausser Kohlendioxyd nur Chlorkohlenstoffe der Fettreihe entstehen.

Die hier geschilderten Reactionen bei erschöpfenden Chlorirungen sind als eigentliche Verbrennungsvorgänge zu bezeichnen, indem sie immer wieder dieselben Produkte d. h. einzeln, paarweise oder zusammen Perchlorbenzol (Perchlordiphenyl), Perchloraethan und Perchlormethan ergeben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

398. E. Gessner: Zur Kenntniss der Naphtalinsulfinsäuren.

(Eingegangen am 6. October; verlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Ueber diese Säuren scheint bis jetzt nur eine kurze Angabe von Otto¹⁾ vorzuliegen, wornach bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine aetherische Lösung des Naphtalinsulfochlorürs das Natriumsalz der Naphtalinsulfinsäure (naphtalinschwefligen Säure) entsteht. Die Säure selbst wird als ein dickliches, in Wasser schwer lösliches Oel beschrieben, welches sich an der Luft zu Naphtalinsulfosäure oxydirt, durch Zink und Schwefelsäure in Naphtylsulphydrat übergeht. Eine Analyse der Säure — wohl hauptsächlich α Sulfinsäure — ist nicht zu finden.

Ich habe unter diesen Verhältnissen, auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz die Untersuchung der α und β Naphtalinsulfinsäure sowie einiger ihrer Derivate übernommen.

α Naphtalinsulfinsäure.

Um diese Säure zu erhalten, trug ich in eine absolut aetherische Lösung des α Naphtalinsulfochlorürs (20 bis 25 Gr.), welche sich in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 183.