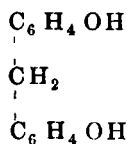


beiden OH-Gruppe auf beide Benzolkerne entheilt sind, Phenol und eine Oxybenzoësäure liefern muss. Ob nun aus diesem Versuch der Schluss gezogen werden darf, die beiden OH-Gruppen seien auf beide Benzolkerne vertheilt und weiter ob dieselben symmetrisch und gegen  $\text{CH}_2$  in der Para-Stellung stehen bleibt noch weiterer Erwägung überlassen. Was zunächst die letzte Frage, die der Para-Stellung betrifft, so kann dieselbe nach Kolbe's neuesten vielfachen Erfahrungen über Umlagerungen beim Schmelzen mit Kalihydrat jedenfalls nicht sicher beantwortet werden. Auch die symmetrische Lage der beiden OH-Gruppen ergibt sich nicht mit der nöthigen Sicherheit. Ebenso könnte die Frage der Vertheilung der OH-Gruppen auf die beiden Benzolkerne nach neuesten Beobachtungen von Doebner an der Diphenyldisulfosäure unbeantwortbar erscheinen. Doch glaube ich, dass die von Doebner beobachteten Beziehungen von Diphenyldisulfosäure und Ditolyl sich auch in anderer Weise deuten lassen als Doebner diess gethan. Jedenfalls steht die dort vorausgesetzte Wanderung eines Hydroxyls von einem Phenylrest des Diphenyls an den anderen sehr vereinzelt da. Nach Allem möchte ich daher für das neue Phenol die Formel



zum Mindesten für sehr wahrscheinlich halten.

Tübingen, im September 1877.

**462. A. Atterberg und O. Widman: Neue Chlornaphtaline.**  
(Eingegangen am 18. Octbr.: verl. in d. Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Für die Darstellung chloresubstituierter Naphtaline haben wir schon früher zwei bisher wenig versuchte Methoden mehrfach erprobt und gut gefunden. Nach der einen derselben werden die Naphtalinverbindungen erst nitriert und dann die Nitrogruppe durch  $\text{PCl}_5$  gegen Chlor vertauscht; nach der anderen werden die Verbindungen durch Chlor in Chlor-Additionsprodukte übergeführt und dann durch alkoholische Kalilauge Chlorwasserstoff wieder abgespalten. Um die Anwendbarkeit dieser Methoden bei der Darstellung chlorreicherer Chlornaphtaline aus chlorärmeren ausführlicher zu erproben, haben wir die gegenwärtige Untersuchung vorgenommen. Unser Ausgangspunkt war diesmal das bei  $107^0$  schmelzende  $\gamma$ -Dichlornaphtalin.

Das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin wurde in Chloroform-Auflösung mit Chlorgas behandelt. Je nach der Temperatur entstanden dabei verschiedene

Produkte. Wenn man die Chloroform-Auflösung gekühlt hat und den Chlorüberschuss durch Schütteln mit einer Lösung von Kaliumcarbonat fortnimmt, ehe man das Chloroform abdestillirt, so bekommt man als Hauptprodukt das Tetrachlorid des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins und daneben in kleinerer Menge ein Trichlornaphtalindichlorid. Wenn man aber nach der Sättigung mit Chlor das Chloroform gleich abdestillirt, so entsteht neben einer geringen Menge zweier Chlornaphtaline (von denen das eine bei  $210^{\circ}$ , das andere um  $72^{\circ}$  schmilzt) hauptsächlich nur das Trichlornaphtalindichlorid. Die beiden Additionsprodukte besitzen folgende Eigenschaften.

Das  $\gamma$ -Dichlornaphtalintetrachlorid,  $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Cl_4$  bildet ziemlich grosse, mehrflächige, prismatische Krystalle von dem Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ . Es ist in erwärmtem Alkohol sehr leicht auflöslich. Bei der Analyse desselben wurde gefunden:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	35.80		35.40
Wasserstoff	2.15		1.77
Chlor . .	62.85		62.83.

Das Trichlornaphtalindichlorid,  $C_{10}H_5Cl_3 \cdot Cl_2$ , krystallisirt aus Alkohol in grossen, mehrflächigen, glänzenden Krystallen, die bei  $93^{\circ}$  schmelzen. Beim Erhitzen wird es unter heftiger Gasentwicklung zersetzt und giebt das unten beschriebene Tetrachlornaphtalin. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	39.68	39.78	39.67
Wasserstoff	2.08	1.76	1.65
Chlor . .	58.90	59.15	58.68.

Diese beiden oben beschriebenen Chlor-Additionsprodukte liefern sowohl bei Erhitzung für sich als auch beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ganz dasselbe

$\delta$ -Tetrachlornaphtalin,  $C_{10}H_4Cl_4$ , welche Verbindung auch entsteht, wenn man das als Nebenprodukt bei der Bereitung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalintetrachlorids gebildete, nicht krystallisirbare Oel auf ähnliche Weise behandelt. Sie krystallisirt in feinen, weissen, ein wenig weichen Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind; sie wurde darum aus toluolhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei  $141^{\circ} C$ . Die Analyse derselben ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	45.27	45.06	45.11
Wasserstoff	1.80	1.84	1.50
Chlor . .	53.90		53.39.

Mit concentrirter Salpetersäure wird das Tetrachlornaphtalin in die unten beschriebene Nitroverbindung übergeführt. Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure giebt es eine Phtalsäure, die nicht völlig

gereinigt werden konnte, aber nach ausgeführten Analysen eine Nitrodichlorphtalsäure zu sein scheint.

Nitro- $\delta$ -Tetrachlornaphtalin,  $C_{10}H_3Cl_4 \cdot NO_2$ , krystallisiert aus toluolhaltigem Alkohol in grossen, rhombischen Tafeln von blassgelber Farbe und besitzt den Schmelzpunkt  $154-155^\circ$ . Wegen seines grossen Krystallisationsvermögens lässt es sich leicht in grösserer Menge darstellen. Man braucht nur das  $\gamma$ -Dichlornaphtalin mit Chlor zu behandeln, das Rohprodukt mit alkoholischer Kalilauge zu erhitzen und dann ohne weiteres gleich zu nitriren. Nur muss die Nitrirung vorsichtig geführt werden, denn sonst wird die schon gebildete Nitroverbindung wieder zerstört. Die Analyse der Verbindung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	38.86	38.59
Wasserstoff	1.46	0.96
Chlor . .	45.81	45.66
Stickstoff .	4.11	4.50.

Mit Phosphorpentachlorid behandelt wird die Nitroverbindung in ein neues Pentachlornaphtalin übergeführt. Dieses

$\beta$ -Pentachlornaphtalin,  $C_{10}H_3Cl_5$ , krystallisiert wie alle die anderen chlorreicheren Chlornaphtaline in Nadeln. Sie sind weiss, fein und ein wenig weich, in concentrischen Sphären gruppiert und schmelzen bei  $177^\circ$ . Bei der Analyse der Verbindung wurde gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	40.06	39.93
Wasserstoff	1.52	1.00
Chlor . .	59.11	59.07.

Mit Salpetersäure behandelt, giebt die Verbindung kein Nitroderivat, sondern neben einem gelben Oel nur eine Trichlorphtalsäure und einen in gelben Flocken krystallisirenden, vielleicht chinonartigen Körper.

Trichlorphtalsäure,  $C_{10}HCl_3(CO.OH)_2$ , durch Oxydation des  $\beta$ -Pentachlornaphtalins dargestellt, bildet eine gelblichweisse, krystallinische Masse, die bei Erhitzung ein bei  $157^\circ$  C. schmelzendes, in langen Nadeln sublimirendes Trichlorphtalsäure-Anhydrid giebt. Bei der Analyse der Säure wurde gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	35.96	35.62
Wasserstoff	1.60	1.11
Chlor . .	39.65	39.52.

Schon früher ist gezeigt worden, dass die Mononitroverbindung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins mit Phosphorpentachlorid behandelt ein Trichlornaphtalin liefert. Wir haben jetzt gefunden, dass auch die Dinitroverbindung des  $\gamma$ -Dichlornaphtalins nach derselben Methode behandelt ein Tetrachlornaphtalin giebt. Dieses

$\varepsilon$ -Tetrachlornaphtalin bildet weisse, lange Nadeln, die den Schmelzpunkt  $180^{\circ}$  zeigen. In Alkohol ist es schwer löslich. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.23	45.11
Wasserstoff	1.87	1.50
Chlor . .	53.40	53.39.

Durch die Synthese der oben beschriebenen Verbindungen haben wir also den Beweis geliefert, dass die von uns angewandten Methoden für den Aufbau tiefer substituierter Chlornaphtaline anwendbar sind. Sehr wahrscheinlich werden sich die meisten höheren Chlornaphtaline durch geeignete Combinationen der beiden Methoden darstellen lassen.

Für die Bestimmung der relativen Stellung der in den verschiedenen Chlornaphtalinen enthaltenen Chloratome haben wir gute Anhaltspunkte bekommen.

Wenn z. B. ein Pentachlornaphtalin bei der Oxydation eine Trichlorphtalsäure liefert, so geht daraus hervor, dass sich darin drei Chloratome in dem einen und zwei in dem anderen Benzolkern befinden.

Andere Verbindungen aber geben bei ähnlicher Behandlung anstatt Phtalsäuren nitrirte Phtalsäuren. Monochlornaphtalin giebt so Nitromonochlorphtalsäure;  $\gamma$ -Dichlornaphtalin dieselbe Nitrosäure;  $\alpha$ -Trichlornaphtalin giebt eine Nitrotrichlorphtalsäure. Dagegen liefert  $\beta$ -Dichlornaphtalin eine nicht nitrirte Dichlorphtalsäure;  $\delta$ -Trichlornaphtalin und  $\alpha$ -Tetrachlornaphtalin verhalten sich ebenso,  $\beta$ -Pentachlornaphtalin giebt Trichlorphtalsäure. Wenn man die Constitution der beiden ersten Nitrosäuren gebenden Verbindungen und diejenige der zwei ersten, stickstofffreie Säuren liefernden vergleicht — die Constitution der übrigen ist nicht *a priori* bekannt — so findet man, dass die beiden letztgenannten zwei Chloratome in der  $\alpha$ -Stellung und in demselben Benzolkern enthalten, die erstgenannten aber nur eines in dieser Stellung. Die Nitrogruppe scheint darum nur dann einzutreten, wenn eine  $\alpha$ -Stellung noch nicht substituirt worden ist, die andere aber in demselben Benzolkern durch Chlor besetzt ist. Wenn dieses allgemeine Gültigkeit besässe, könnten wir also durch die Phtalsäure-Darstellung auch von der Stellung der Chloratome innerhalb der Benzolkerne Schlüsse ziehen.

#### 463. Heinrich Brunner und Rudolf Brandenburg: Ueber Methylviolett und Diphenylaminblau.

(Eingegangen am 25. October; verl. in der Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Bei den verhältnissmässig billigen Preisen des Broms im vergangenen Jahre, warf sich uns die Frage auf, ob dasselbe nicht vielleicht vorthellhaft in der Anilinfarbenindustrie zu verwenden sei,