

zenen Rohr 2 Tage auf 120—130°, so erstarrt die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einer strahlig krystallisirten Masse, welche wohl als Tetraisobutylammoniumjodid anzusprechen sein dürfte.

Halle, Univers.-Laborat., im April 1878.

181. E. Fischer: Einiges über Chlorderivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung von Naphtalin mit Chlorgas in der Kälte erhält man ebensowohl als mit Kaliumchlorat und Salzsäure ein Gemenge verschiedener Chlorirungsprodukte, welches zugleich, wie dies sich wenigstens bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas ergibt, neben reinen Additionsprodukten auch theilweise Substitutionsprodukte enthalten muss, indem, wie schon Laurent (Ann. de chim. et de phys. 1833, T. 52, 275) angiebt, bei letzterer Chlorirungsart Chlorwasserstoffgas entweicht.

In der nachstehenden Arbeit ist nun beabsichtigt, alle diejenigen Produkte von einander zu trennen und in ihren Eigenschaften zu charakterisiren, welche auf die eine oder die andere Chlorirungsart bei gewöhnlicher Temperatur, also ohne Wärmezufuhr von Aussen, entstehen. Dabei haben Versuche gezeigt, dass bei beiden Chlorirungsweisen bei gewöhnlicher Temperatur dieselben Körper entstehen, dass aber die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Produkte zu einander bei den verschiedenen Methoden sich ändern und zwar in der Art, dass bei der Behandlung mit trockenem Chlorgas nie ein so hoher Grad der Chlorirung erreicht werden kann, wie bei der Einwirkung von dem angewandten Chlorquantum entsprechenden Mengen vom Kaliumchlorat und Salzsäure in der weiter unten beschriebenen Art, was ich mir dadurch erkläre, dass bei gewöhnlicher Temperatur die anfänglich durch Einleiten von Chlorgas in Naphtalin flüssig gewordene Masse nach und nach zäh und deshalb der weiteren Einwirkung von Chlorgas theilweise entzogen wird, ein Erwärmen aber, um die Masse flüssig zu erhalten, vermieden werden muss, wenn man das Entstehen secundärer Produkte, wie sie Laurent, Faust und Saame (Ann. Chem. und Pharm. 160, 65) und Andere darstellten, verhindern will.

Der grösseren Einfachheit halber wählte ich nun zur Chlorirung die von P. und E. Depouilly (Bull. de la Soc. chim. de Paris 1865 IV, 10) angegebene Methode, nur mit der Abänderung, dass ich das Naphtalin mit der für gewisse Grade der Chlorirung berechneten Menge Kaliumchlorat in der Reibschale innig mischte, wobei die für die niedrigste Chlorirungsstufe anzuwendende Menge des letzteren, selbst bei kräftigem Reiben keine Reaction bemerken lässt. Das Ge-

menge benetzte ich nun so weit mit Wasser, dass sich das Ganze zu kleinen Kugeln ballen liess, die, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, gut zusammenhängende aber doch poröse Massen bildeten. Die so dargestellten Kugeln brachte ich einzeln in concentrirte Salzsäure, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Auf solche Weise erhielt ich Chlorirungsprodukte, die je nach der angewandten Menge von Kaliumchlorat, ölig bis fest erschienen.

Diese Art der Chlorirung erscheint besonders zweckmässig, indem dabei am Ende der Reaction das Vorhandensein von unverändertem Naphtalin nicht möglich ist, auch in der That solches nie nachgewiesen werden konnte und indem man den Grad der Chlorirung, welche ganz gleichmässig durch die Masse fortschreitet, sicher in der Hand hat, so dass, wenn man etwa das anderhalbfache von der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül nöthigen Menge Kaliumchlorat anwendet, man beinahe nur festes Produkt, hauptsächlich Naphtalintetrachlorid erhält. Bei dieser Abänderung der Depouilly'schen Methode wird somit das Chlor weit besser ausgenützt. Handelt es sich darum, ein billiges Naphtalintetrachlorid herzustellen, wie man es z. B. zur Darstellung von Phtalsäure mit Vortheil gebraucht, so kann man statt des Kaliumchlorats in derselben Weise Bleichkalk anwenden, nur muss dann das Gemenge von Naphtalin und Chlorkalk stark zusammengepresst werden, um ein sofortiges Zerfallen der Stücke in der Salzsäure zu verhindern.

Es wurden nun 750 Gr. Naphtalin mit 360 Gr. Kaliumchlorat zusammengerieben und in der oben angeführten Weise allmählich zu 3900 Gr. Salzsäure gebracht, dabei aber Erwärmung der Masse vermieden.

Das Produkt der Chlorirung war von butterartiger Consistenz. Es wurde mit Wasser sehr oft gewaschen und durch feine Tücher gepresst, um das entstandene Oel vom Festen zu trennen. Mit dem Auspressen wurde so lange fortgefahren, bis die rückständige Masse sich ziemlich trocken anfühlte.

Das abgepresste Oel war von dunkelbrauner Farbe. Es wurde, da es noch saure Reaction zeigte, so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe keine Reaction mehr auf Salzsäure gab. Im Wasser löste sich dabei eine sehr geringe Quantität des Oels auf, gab aber demselben doch seinen eigenthümlichen, etwas an Naphtalin erinnernden Geruch. Das Oel wurde nun stark abgekühlt und längere Zeit bei Wintertemperatur stehen gelassen, wodurch sich eine ziemliche Menge fester Substanz in Gestalt gelber Körner abschied. Nachdem das Oel von dem in ihm suspendirten Festen mittelst Baumwollfäden abgehoben war, stellte es einen dunkelbraunen, klaren, noch bei sehr niederer Temperatur dünnflüssigen Körper dar, der wie die nachstehenden Analysen zeigen, nicht mehr viel von den chlorreicheren festen Pro-

dukten gelöst enthielt. Es wurde nun mit seinem doppelten Volumen Aether und so viel Alkohol gemischt, dass zugesetztes Wasser sich mit der Flüssigkeit mischt und fällend auf das Oel wirkt. Dasselbe wurde jetzt in drei Fractionen gefällt, wobei zu bemerken ist, dass mit den ersten Fällungen die chlorreicheren festen Produkte niederfallen und dass, wenn man die ersten Fällungen mit der überstehenden Flüssigkeit öfters durchschüttelt, dieselben mehr und mehr das noch gelöste feste Chlorid aufnehmen und sich dabei dunkler färben. Die gefällten Oele wurden wochenlang im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen derselben ergeben:

	Erste Fällung.	Zweite Fällung.	Dritte Fällung.
Cl	40.00 pCt.	38.61 pCt.	35.77 pCt.
—	—	38.24 -	35.83 -

Berechnet für $C_{10}H_8Cl_2$ 35.68 pCt. Cl.

Das Oel, das ich direct durch Abpressen vom Festen erhielt, ist somit dasselbe, welches schon Laurent (Ann. d. chim. et de phys. 1833, T. 52, 278) durch Behandlung von Naphtalin mit trockenem Chlorgas erhielt, wie auch das von mir als letzte Fällung aus ätheralkoholischer Lösung erhaltene Naphtalindichlorid identisch ist mit dem von Laurent (Ann. de chim. et de phys. 59, 196) auf etwas andere Weise erhaltenen. Laurent liess nämlich trockenem Chlorgas auf Naphtalin wirken bis die Masse ölig geworden war, hierauf einige Zeit in einem offenen Gefässe bei $50-60^\circ$ stehen, um Naphtalin zu entfernen, löste alsdann in Aether und liess bei -10° stehen, wobei sich der grösste Theil des Festen ausschied; dann vermischte er die Aetherlösung mit Alkohol und überliess der freiwilligen Verdunstung. Das dadurch sich ausscheidende Oel sammelte er in Fractionen und hielt die mittleren für genügend rein zur Analyse.

Die ersten Fractionen enthielten zu viel festes Chlorür, die letzteren zu viel Naphtalin.

	Gefunden	Berechnet
C	61.43	60.3
H	3.52	4.00
Cl	35.04	35.68.

Laurent's Naphtalindichlorid enthielt also wohl noch etwas unverändertes Naphtalin, indem er etwas zu viel C und zu wenig Chlor fand; ausserdem musste sein Naphtalindichlorid etwas Monochlornaphtalin enthalten, da er, um Naphtalin aus dem Oel zu entfernen bei $50-60^\circ$ stehen liess, bei dieser Temperatur aber das Naphtalindichlorid sich schon etwas zersetzt unter Abspaltung von Chlorwasserstoffgas.

Die Eigenschaften meines Naphtalindichlorids stimmen mit den von Laurent angegebenen überein. Ich habe seinen Angaben noch hinzuzufügen, dass es über $40-50^\circ$ C. anfängt sich langsam unter

Salzsäuregasentwicklung zu zersetzen. Bei 140° C. entwickelt sich Chlorwasserstoffgas in Strömen, indem sich das Chlorid dabei dunkler färbt. Bei 250—255° siedet es constant unter stürmischer Gasentwicklung. Es destillirt ein hellgelbes Oel über, das im reinen Zustand schon Laurent als Monochlornaphtalin erkannte.

In Eisessig löst es sich leicht auf, ziemlich leicht in Alkohol, Ligroin und Benzol.

In zugeschmolzenem Rohre mit Natrium oder noch besser mit Natriumamalgam auf 150° C. erhitzt, liefert es Naphtalin, das in rein weissen Krystallen an die kalt gehaltenen Stellen des Rohrs ansublimirt. Beim Oeffnen der Röhren war Druck vorhanden.

Das nach dem Abpressen des Oels rückständige feste Chlorirungsprodukt wurde längere Zeit mit Alkohol durchgeschüttelt und filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen. Er bestand aus reinem Naphtalintetrachlorid, dessen Schmelzpunkt ich übereinstimmend mit Faust und Saame bei 182° C. fand, Laurent giebt denselben bei 160° an. Es bleibt unzersetzt bis zu 220° C., bei 225 bis 230° sublimirt es unter theilweiser Zersetzung. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen geschmack- und geruchlos; Laurent giebt an, dass dasselbe einen starken, eigenthümlichen Geruch besitze; über 100° C. erhitzt zeigt es allerdings einen durchdringenden, an Camphor erinnernden Geruch.

Beim Zerreiben des aus Ligroin umkrystallisirten und getrockneten Naphtalintetrachlorids zu Pulver, beobachtete ich an demselben merkwürdige (wohl elektrische) physikalische Eigenschaften. Führt man z. B. mit einem Spatel in das Pulver, so spritzen die einzelnen Kryställchen nach allen Richtungen verhältnissmässig sehr weit umher, oder kehrt man den Spatel mit einer Ladung des Pulvers um, so dass dasselbe unter gewöhnlichen Umständen abfallen sollte, so bleibt es am Spatel hängen und fällt erst beim stärkeren Erschüttern ab, indem es umher spritzt. Diese Eigenschaften treten besonders unmittelbar nach dem Reiben hervor.

Mit dem zehnfachen Gewicht Salpetersäure (1.45) unter allmähligem Zusetzen desselben gekocht, liefert es nahezu die theoretische Ausbeute an Phtalsäure:

25 Gr. $C_{10}H_8Cl_4$ lieferten 13.9 Gr. Phtalsäure = 55.8 pCt., berechnet 61.48 pCt.; also 90.7 pCt. von der theoretischen Ausbeute.

Bei Versuchen mit anderen Oxydationsmitteln erhielt ich bis jetzt keine Phtalsäure. Braunstein und Schwefelsäure bewirken, mit Naphtalintetrachlorid zusammen gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorgasentwicklung, die beim Erwärmen zunimmt. Nach vierzebtägiger Einwirkung bei 60—80° C. wurde die dick gewordene Masse mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers wurde eine gelbbraune, neutrale Masse von undeut-

licher Krystallisation erhalten, aus der bis jetzt noch kein reiner Körper isolirt werden konnte, die aber jedenfalls keine Phtalsäure enthält.

Kaliumdichromat und Schwefelsäure gaben eine lebhaft Chlorwasserstoffgasentwicklung. Der ätherische Auszug liefert dem Anschein nach dasselbe Produkt, das bei Anwendung von Braunstein und Schwefelsäure erhalten wurde.

In der alkoholischen Lösung, die als Filtrat vom Tetrachlorid erhalten wurde, war neben dem beim Pressrückstand zurückgebliebenen geringen Mengen Oel ein fester Körper enthalten. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisirte derselbe in braunroth gefärbten Blättchen aus, die beim Waschen mit Aether sich immer heller färbten, jedoch nicht rein weiss erhalten wurden und unter dem Mikroskop zwischen wasserhellen Krystallen stets kleine Oeltröpfchen zeigten.

Durch Umkrystallisiren aus Eisessig dagegen, in dem der Körper in der Wärme sich ohne Zersetzung löst, in der Kälte aber schwer löslich ist, wurde er von rein weisser Farbe erhalten und liess unter dem Mikroskop keine Oeltröpfchen mehr erkennen. Da der Körper selbst aus zwei in Eisessig verschieden leicht löslichen Substanzen zu bestehen schien, so wurde er aus Eisessig zunächst in zwei Fractionen krystallisirt. Jede Fraction wurde für sich öfters umkrystallisirt und jedesmal nur die mittleren Krystallisationen wieder verwendet.

Die auf diese Weise schliesslich rein weiss erhaltenen Krystallisationen wurden nun untersucht. Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

Mittlere Krystallisationen der 1. Fraction 0.0847 Gr. Substanz gaben 0.1790 Gr. Ag Cl = 52.28 pCt. Cl.

Mittlere Krystallisationen der 1. Fraction 0.1273 Gr. Substanz gaben 0.2690 Gr. Ag Cl = 52.23 pCt. Cl; $C_{10}H_8Cl_4$ verlangt 52.59 pCt. Cl.

Mittlere Krystallisationen der 2. Fraction 0.0888 Gr. Substanz gaben 0.1626 Gr. Ag Cl = 45.30 pCt. Cl.

Mittlere Krystallisationen der 2. Fraction 0.0895 Gr. Substanz gaben 0.1632 Gr. Ag Cl = 45.11 pCt. Cl; $C_{10}H_7ClCl_2$ verlangt 45.61 pCt. Cl.

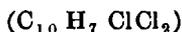
Der zuerst erhaltene Körper ist nach der Analyse und seinen übrigen Eigenschaften das β Naphtalintetrachlorid, welches Laurent (Compt. rend. des trav. de chim. 1851, p. 1) aus dem unreinen Naphtalindichlorid durch Vermischen desselben mit Aether und Abkühlen auf -10° erhielt. Den Schmelzpunkt desselben, den Laurent nicht angiebt, fand ich bei $116-118^\circ$ C. Bei 105° erstarrt es wieder krystallinisch, oft erstarrt es erst bei noch niedrigerer Temperatur.

Die letzterhaltene Verbindung enthält, wie die Analyse ergibt 3 Atome Chlor im Molekül. Sie schmilzt bei 176° C. und erstarrt

so gleich unter dem Schmelzpunkt wieder krystallinisch. Längere Zeit auf 180—185° stehen gelassen, fängt sie an sich zu zersetzen unter Gelbfärbung und Entwicklung von Salzsäuregas; bei 186° wird die Zersetzung energischer und ist bei 210—215° eine vollständige.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Körper geruchlos, bei hoher Temperatur riecht er dem Naphtalintetrachlorid ähnlich. Seine Lösung in Eisessig ist schwach gelblich gefärbt und färbt sich nach längerer Zeit dunkler gelb. Wird der Körper mit Aether befeuchtet, so färbt er sich nach und nach an seiner Oberfläche, wo er mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, rothbraun.

Ob der Körper wirklich ein Monochlornaphtalindichlorid



ist, konnte ich leider, da ich bis jetzt zu wenig Substanz besitze, nicht ermitteln, jedenfalls aber enthält derselbe addirtes Chlor, indem sich beim Erhitzen Chlorwasserstoffgas entwickelt. Die Annahme, dass der Körper ein Gemenge von Naphtalintetrachlorid und Naphtalindichlorid sein könnte, ist bei der leichten Löslichkeit des letzteren in Essigsäure und bei dem Aussehen des Körpers unter dem Mikroskop nicht denkbar, ebensowenig nach all' den vorausgehenden Operationen die Annahme der Gegenwart von Naphtalin.

Die aus dem Oel durch Abkühlen ausgeschiedene feste Substanz wurde mit einem Gemenge von Alkohol und Aether in der Kälte stehen gelassen, wobei die anfangs dunkelbraune, körnige Masse sich in gelbliche Krystalle verwandelte, indem das derselben anhaftende Oel in die ätheralkoholische Lösung ging. Die Lösung wurde entfernt, der Rückstand zunächst wiederholt aus Aether umkrystallisirt, hierauf aus heissem Eisessig, wobei keine Zersetzung stattfindet. Schliesslich wurde aus Eisessig in fünf Fractionen krystallisiren gelassen, von denen jede wieder für sich umkrystallisirt wurde.

Die Chlorbestimmungen dieser fünf Fractionen ergaben folgende Resultate:

1. Fraction:	0.1005 Gr. Subst.	gaben	0.1905 Gr. Ag Cl	=	46.89 pCt. Cl.
2.	- 0.1375 - - -	-	0.2705 - - -	=	48.67 - Cl.
3.	- 0.2245 - - -	-	0.4632 - - -	=	51.04 - Cl.
4.	- 0.2305 - - -	-	0.5630 - - -	=	57.53 - Cl.
5.	- 0.2425 - - -	-	0.5677 - - -	=	57.90 - Cl.

Die erste Fraction ist der oben beschriebene Körper mit 3 Atomen Chlor im Molekül, sein Schmelzpunkt liegt zwischen 178—180°. Die dritte Fraction besteht aus β Naphtalintetrachlorid und zeigte den Schmelzpunkt 115° C., die zweite Fraction ergibt sich als Gemenge dieser beiden Körper.

Die beiden letzten Fractionen, die im Moleküle 5 Atome Chlor zeigen (berechnet für $C_{14}H_7ClCl_4 = 58.29$), besitzen beide den

Schmelzpunkt 121° C. und erstarrten wieder bei $98-100^{\circ}$. Bei längerem Erhitzen auf $120-130^{\circ}$ tritt allmählig Zersetzung ein unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas. Durch alkoholisches Kali wird der Körper zersetzt, doch war die Menge der angewandten Substanz zu gering, um das entstandene Produkt einer näheren Untersuchung unterziehen zu können. Möglicherweise ist der Körper identisch mit dem von Faust und Saame (Ann. Chem. u. Pharm. 160, 66) beschriebenen Monochlornaphtalintetrachlorid, das sie erhielten, indem sie Monochlornaphtalin mit Chlorgas behandelten. Die Entstehung des Körpers würde alsdann seine Erklärung dadurch finden, dass ein Theil des anfangs gebildeten Naphtalindichlorids durch örtlich entstandene Reactionswärme sich in Monochlornaphtalin und Salzsäure zersetzte, und dieses nun bei weiterer Chloreinwirkung Monochlornaphtalintetrachlorid lieferte. Allerdings liegt der Schmelzpunkt des von mir erhaltenen Körpers um $7-9^{\circ}$ niedriger als der des Chlornaphtalintetrachlorids von Faust und Saame, welche den Schmelzpunkt bei 128 bis 130° fanden.

Stuttgart, chem. technolog. Laboratorium.

182. R. Röhrle: Ueber das Verhalten der beim Behandeln des Brucins mit Salpetersäure erhaltenen Produkte gegen reducirende Mittel.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. April.)

In Heft 5, S. 517 des laufenden Jahrgangs dieser Berichte findet sich eine Notiz, dass Lindo durch Behandeln einer Brucinlösung in Salpetersäure mit einer kräftigen Lösung von Schwefligsäure ein in violetten Nadeln krystallisirendes Salz erhalten hat. — Ich sehe mich daher veranlasst, die vorläufigen Resultate einer von mir begonnenen Untersuchung über das Verhalten des Brucins in salpetersaurer Lösung gegen Reductionsmittel, wengleich nur in fragmentarischer Form schon, jetzt mitzutheilen, um mir die Fortsetzung meiner Versuche zu sichern.

Hr. Prof. R. Fresenius hatte mir mitgetheilt, dass er bei der bekannten Brucinreaction, wobei das Brucin in conc. Salpetersäure gelöst, die Lösung erwärmt und dann, nachdem ihre rothe Farbe in Gelb übergegangen, mit Zinnchlorür versetzt wird, (Fresenius, Anleit. zur qual. An. 14te Aufl. § 239, 6) nicht bloss eine höchst intensiv violett gefärbte Flüssigkeit, sondern bei längerem Stehen auch violette Krystalle erhalten habe. Auf seine Veranlassung unternahm ich es, diesen Gegenstand weiter zu untersuchen.