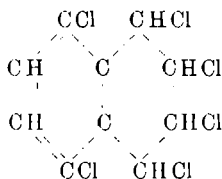


4) Die höher schmelzenden Halogenzimmtensäuren (Phenylhalogenacrylsäuren) enthalten das Halogen in der α -Stellung, die niedriger schmelzenden enthalten es in der β -Stellung. Ausführlichere Mittheilung erscheint einestheils in Groth's Zeitschrift für Krystallographie, anderentheils in Liebig's Annalen.

437. Oskar Widman: Ueber α - und ι -Dichlornaphtaline.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Untersuchung über die Einwirkung des freien Chlors auf Chlornaphtaline ausgeführt.¹⁾ Daraus ging unter anderem hervor, dass die α - und β -Dichlornaphtaline dasselbe Dichlornaphtalintetrachlorid geben. Da aber dieses Tetrachlorid beim Kochen mit Salpetersäure zu derselben Dichlorphtalsäure (der Schmelzpunkt des Anhydrids 187° C.), als das β -Dichlornaphtalin selbst oxydirt wird, so muss es nach folgendem Schema zusammengesetzt sein:



d. h. das α -Dichlornaphtalin ist beim Einwirken des freien Chlors in β -Dichlornaphtalintetrachlorid umgewandelt worden. Dieses Verhältniss ist sehr auffallend und kann nicht theoretisch erklärt werden, desto weniger, da die addirten Chloratome an dem unangegriffenen Benzolkern angelagert worden sind — das Tetrachlorid giebt mit alkoholischer Kalilauge ein Tetrachlornaphtalin, das 2 Chloratome in jedem Kern enthält — und eine umlagernde Einwirkung der sich addirenden Chloratome auf die substituirtensomit nicht angenommen werden kann.

Wenn diese Thatsache unerklärlich ist, so lange man die vollständige Verschiedenheit der beiden Chlornaphtaline α - und β aufrecht hält, so führt sie andererseits leicht zum Zweifel an der Reinheit des α -Dichlornaphtalins. Vielleicht könnte das Produkt von der Behandlung des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge, das von mehreren Forschern als ein besonderes Dichlornaphtalin aufgefasst worden ist, nur ein Gemenge oder vielleicht irgend eine Doppelverbindung von dem β -Dichlornaphtalin und einem anderen Dichlor-

¹⁾ Bull. soc. chim. XXVIII, 505, 1877.

naphthalin sein. In der That fehlen auch nicht andere Gründe für ein solches Vermuthen. Auffallend ist es z. B., dass das α -Dichlor-naphthalin bei der Behandlung mit Chlor zwei verschiedene Dichlor-tetrachloride (ein festes und ein flüssiges), die β -Verbindung aber nur ein (festes) giebt.¹⁾ Bemerkungswürdig ist auch das Verhalten des α -Dichlor-naphthalins beim Nitriren. Es hat sich nämlich unmöglich gezeigt vom α -Dichlor-naphthalin ein reines Mononitroderivat zu erhalten, obgleich sowohl α -Monochlor-naphthalin als die übrigen Dichlor-naphthaline unter denselben Verhältnissen wohl charakterisirte Mononitroderivate geben.

Zufolge dessen habe ich es für nöthig gehalten, das α -Dichlor-naphthalin einem genauen Reinigungsprocesse zu unterwerfen, um zu erfahren, ob dieses Chlorid ein Gemisch von mehreren Dichlor-naphthalinen sei und besonders, ob in demselben die β -Verbindung zum wesentlichen Theil enthalten sei.

Für die Bereitung des α -Dichlor-naphthalins wurde reines aus Eis-essig umkrystallisirtes Tetrachlorid (182° C.) mit grossem Ueberschuss von alkoholischer Kalilauge gekocht, welche Operation zweimal wiederholt wurde, damit keine Spur Tetrachlorid unzersetzt in das Reaktionsprodukt eingehen würde. Dann wurde dieses destillirt und in 3 Fractionen aufgefangen: a) siedend bei $280-281^{\circ}$ C., b) bei $281-282^{\circ}$ C. und c) bei 282° C. Die Fraction c enthielt nur noch einige Tropfen. (Barometerdruck 757 mm, nur die Thermometerkugel im Gase) Die Fraction

- | | | | | |
|----|---------|-----|-----------------|----|
| a) | schmolz | bei | $34-35^{\circ}$ | C. |
| b) | » | » | $33-34^{\circ}$ | C. |
| c) | » | » | 32° | C. |

Da der Siedepunkt der ganzen Masse nicht mehr als 2 Grade variierte, war keine grosse Verschiedenheit in der Zusammensetzung der verschiedenen Fractionen zu erwarten, was auch die Schmelzpunkte und die folgende Untersuchung bestätigten. Wenn die Masse indessen eine beträchtliche Menge β -Dichlor-naphthalin (68° C.) enthalten würde, sollte dieses besonders in der Fraction a vorhanden sein, die den höchsten Schmelzpunkt zeigte. Um womöglich noch mehr in einen gewissen kleineren Theil das höchst Schmelzende zu concentriren, liess ich diese Fraction langsam erstarren und als sie vielleicht zur Hälfte krystallisirt war, wurde das Flüssige abgegossen und jeder Theil für sich umkrystallisirt. Das zuerst Erstarrete wurde z. B. einem systematischen Reinigungsprocesse von 20 Umkrystallisationen unterworfen. Es zeigte sich dann, dass die Hauptmasse aus einem bei 38° C. constant schmelzenden Körper bestand, dass die letzten Mutterlaugen ein in Blättern krystallisirendes

¹⁾ Dabei darf man doch nicht vergessen, dass dieses Verhalten gegen Chlor nicht ohne Analogieen ist; das α -Monochlor-naphthalin giebt auch bei dieser Reaction 2 Tetrachloride.

Dichlornaphtalin enthielten, dass aber kein β -Dichlornaphtalin beobachtet werden konnte.

Der erste Körper muss in der That reines α -Dichlornaphtalin sein. Vorher ist freilich sein Schmelzpunkt bei 35—36° C. stets angegeben worden, dieses bezieht sich doch mehr auf das Einwirkungsprodukt der alkoholischen Kalilauge auf das Naphtalintetrachlorid als auf gereinigtes α -Dichlornaphtalin. Bisher waren nämlich die in dem Reaktionsprodukt vorhandenen Blätter stets übersehen und zufolge dessen wohl auch nicht entfernt. Dass das β -Dichlornaphtalin in der bei 38° schmelzenden Substanz enthalten sei, kann nicht angenommen werden, da der Schmelzpunkt nach 7 aufeinander folgenden Umkrystallisationen vollkommen konstant war, desto weniger da das β -Dichlornaphtalin aus einem Gemisch von α - und β -Dichlornaphtalin z. B. dem, welches bei der Destillation des Naphtalintetrachlorids erhalten wird, sehr leicht rein zu bekommen ist. Wenn das β -Dichlornaphtalin somit in freiem Zustande nicht vorhanden sein kann, ist es in der That auch nicht möglich, dass es in irgend einer Doppelverbindung enthalten ist, da ich bei einer Dampfdichtebestimmung, nach der V. Meyer'schen Methode ausgeführt, das Molekül $C_{10}H_6Cl_2 = 197$ fand.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	6.69	7.02

Es war nun von Interesse zu erfahren, ob auch dieses reine α -Dichlornaphtalin, das nachweislich keine Spur β -Dichlornaphtalin enthält, das β -Dichlornaphtalintetrachlorid ergäbe. Bei dem angestellten Versuche erwies sich, dass dieses der Fall war. Ich erhielt bei der Behandlung mit Chlor dieselben, schönen, wohl ausgebildeten Prismen, wie vorher aus dem β - als α -Dichlornaphtalin.

Somit steht eine Thatsache noch fest, die weder von der gewöhnlichen Gräbe-Erlenmeyer'schen Naphtalinformel noch von den übrigen vorgeschlagenen erklärt werden kann.

ι -Dichlornaphtalin, aus den letzten Mutterlaugen bei der Reinigung des α -Dichlornaphtalins erhalten, krystallisirt aus Alkohol in dünnen, rhombischen Blättern, die bei 120° C. schmelzen. Es ist in reinem Zustande in warmem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich schwer, in Wasser unlöslich. Es wird beim Kochen des Naphtalintetrachlorids mit alkoholischer Kalilauge in sehr geringer Menge gebildet.

	Berechnet	Gefunden
C_{10}	60.91	60.77 pCt.
H_6	3.05	3.59 »
Cl_2	36.04	— »

Dieses Dichlornaphtalin ist ohne Zweifel identisch mit einem von Leeds und Everhard¹⁾ beschriebenen, das sie aus dem Naphtalin-

¹⁾ Amer. chem. soc. 1880, II, 205 (nach dem Referate in diesen Berichten XIII, 1870).

tetrachlorid durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd bei 200° C. erhielten. Es ist das neunte in der Reihe von den 10 nach der gewöhnlichen Naphtalinformel theoretisch möglichen Dichlornaphtalinen und soll deshalb mit ι bezeichnet werden.

Ein zehntes geben Claus und Oehler¹⁾ an, durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die α -Naphtolsulfonsäure gebildet, dieses, dessen Schmelzpunkt zu 94° C. angegeben wird, scheint aber doch weiterer Bestätigung zu bedürfen, weil es in seinen Reaktionen von allen anderen Chlornaphtalinen abweicht. Theils wird es nämlich viel leichter als die übrigen oxydirt (mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat!), theils giebt es bei der Oxydation Naphtochinon und Phtalsäure, da aber alle übrigen in dieser Hinsicht untersuchten Chlornaphtaline ohne Ausnahme eine gechlorte Phtalsäure geben — bei der Oxydation eines Chlornaphtalins geht stets der Benzolkern, der die meisten Chloratome enthält, in die Phtalsäure hinein. Uebrigens würde dieses Dichlornaphtalin dieselbe Constitution, wie das β -Dichlornaphtalin haben, von welchem es doch sehr verschieden ist.²⁾

Upsala, Universitätslaboratorium, August 1882.

¹⁾ Diese Berichte XV, 312.

²⁾ Nach der ganz neuerlich von Claus aufgestellten Naphtalinformel sind freilich zwei Dichlornaphtaline mit den Chloratomen in α - α -Stellung und in demselben Kerne möglich; diese Formel scheint doch nicht sehr wahrscheinlich zu sein, da sie die Existenz von vier Monosubstitutionsderivaten voraussetzt und übrigens nicht mit der Thatsache in Einklang zu bringen ist, dass das Naphtalin vier gleichwerthige Stellen hat, wofür doch Atterberg zwei verschiedene Beweise lieferte (diese Berichte IX, 1736 und X, 549). Ich möchte übrigens darauf hinweisen, dass die Gründe, die Claus für seine Ansicht anführt, dass nicht alle Kohlenstoffatome des Naphtalins gleich wie Benzolkohlenstoffatome funktionieren, sondern dass einige derselben in ihrem Verhalten wenigstens in gewissem Sinne Kohlenstoffatomen fetter Bindung sich nähern, gar nicht überzeugend sind. Ausser denen, die Wreden lieferte, welche entweder schon veraltet sind (4, 5, 6 siehe diese Berichte IX, 591) oder sich auf pyrogenetische Vorgänge, die man nicht verfolgen kann, beziehen, ist nur die von Claus beobachtete Naphtylaminbildung aus der α -Nitronaphtalinsulfonsäure übrig (diese Berichte X, 1303). Diese Reaktion beweist doch gar nicht die Fettenreihe-Natur einiger Kohlenstoffatome des Naphtalins. Cleve hat nämlich aus derselben Säure mit Schwefelammon eine Amidonaphtalinsulfonsäure erhalten, die mit salpetriger Säure eine Diazonaphtalinsulfonsäure giebt (Bull. soc. chim, 506, 1875) und Hr. J. E. Alén hat in hiesigem Laboratorium aus derselben Nitrosulfonsäure mit alkoholischer Kalilauge sogar eine wohl charakterisirte Azoxynaphtalinsulfonsäure bekommen (indessen noch nicht publicirt). Diese zwei Reaktionen lassen keinen Zweifel an der aromatischen Natur der betreffenden Kohlenstoffatome übrig.