

cussion über diesen Gegenstand und zwar zu Gunsten der von mir vertretenen Ansichten ihre Erledigung findet. Denn die Sulfonsäure, welche Hr. Spica jetzt als des Derivat eines der beiden Metacymole (wie ich das vermuthungsweise schon diese Berichte XIV, 2142 angedeutet<sup>1)</sup> hatte) nachgewiesen hat, ist eben die, durch ihr schwerlösliches Barytsalz ausgezeichnete Säure, welche zuerst von Paterno dargestellt ist, und von welcher Paterno und Spica mir gegenüber bis jetzt immer behauptet hatten (vergl. auch diese Berichte XIV, 653), dass sie die zweite Sulfonsäure des Paracymols repräsentire. — Auch Hr. Spica findet jetzt diese Paracymol- $\beta$ -Sulfonsäure in dem leichter löslichen Barytsalz, das er früher (diese Berichte XIV, 654) als »ein Gemisch von normalem cymolschwefelsauren Baryum (mit  $3\text{H}_2\text{O}$ ), von dem isomeren Salz mit nur einem Molekül Wasser und von geringen Mengen anderer Baryumsalze, die wahrscheinlich mit Cymoldisulfonsäure gebildet sind« bezeichnet hatte. — Freilich wird Hr. Spica, da er nur mit einem Gemisch von Paracymol mit einem der Metacymole gearbeitet hat, wohl kaum das Barytsalz der Paracymol- $\beta$ -Sulfonsäure in reinem Zustand unter Händen gehabt haben, insofern ja nach den Untersuchungen von mir und Stüsser einerseits, nach den Untersuchungen von Kelbe und Ziegler andererseits (diese Berichte XIII, 899 und 1157) beide Metacymole beim Sulfoniren immer zwei Sulfonsäuren liefern, von denen je die Eine ein gleichfalls sehr leicht lösliches Barytsalz bildet.

Freiburg i. B., April 1883.

## 202. Ad. Claus und H. v. d. Lippe: Ueber die Oxydation des Pentachlornaphtalins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. April.)

Für die Darstellung des Pentachlornaphtalins haben wir es am praktischsten gefunden, einen Gewichtstheil  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon und zwei Gewichtstheile Phosphorpentachlorid, gut gemischt, im eingeschmolzenen Rohr, unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf  $250^\circ\text{C}$ ., zu erhitzen, und dann noch die Temperatur von  $200$  bis  $250^\circ\text{C}$ . 4 bis 5 Stunden zu erhalten. Man vermeidet bei diesem Verfahren die vielen Explosionen, welche nach dem von Graebe an-

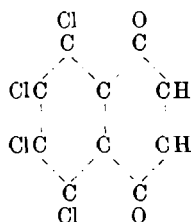
<sup>1)</sup> In der Originalabhandlung des Hrn. Spica ist das übrigens besonders als die Veranlassung jeder erneuerten Untersuchung dieser Säure hervorgehoben.

gegebenen Verfahren (eine Mischung des Chinons mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid anzuwenden) mit grosser Vorliebe einzutreten pflegen. Der erkaltete Röhreninhalt wird mit Wasser und nachher mit verdünnter Natronlauge wiederholt behandelt, und das so erhaltene rohe, graugefärbte Pentachlornaphtalin durch Umkrystallisiren aus Aetheralkohol resp. Aether gereinigt. Das rein weisse Präparat sublimirt bei etwa 150 bis 160° C. zu schönen, weissen Nadeln, die genau, wie Graebe angegeben hat, bei 168.5° C. schmelzen.

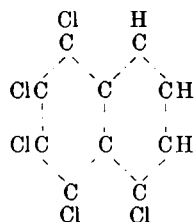
Unsere Hauptabsicht war, das von Claus und Spruck (vergl. diese Berichte XV, 1403) beschriebene Trichlornaphtochinon in grösserer Menge darzustellen und seine Beziehungen zur Tetrachlorphtalsäure zu eruiren. Unsere Versuche haben nun ergeben, dass dasselbe weder zu dieser Säure, noch überhaupt zu dem Pentachlornaphtalin in genetischer Beziehung steht, sondern nur als Nebenprodukt aus  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon entsteht, von welchem Claus und Spruck ausdrücklich angegeben haben, dass geringe Mengen desselben dem zu diesen Versuchen benutzten Pentachlornaphtalin angehangen hätten. Wir haben in der That die schönen, gelben Nadeln, die bei 250° C. schmelzen und durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in eine farblose, bei 95° C. schmelzende, Substanz übergehen, welche beim Sublimiren wieder die ursprüngliche gelbe Verbindung liefern, nur erhalten können, wenn wir dem reinen Pentachlornaphtalin vor der Oxydation 10 bis 20 g  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon zusetzen. Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind jedoch, wie schon Spruck gefunden hat, sehr gering, offenbar deshalb, weil die grösste Menge des  $\alpha$ -Dichlornaphtochinons zu Phtalsäure oxydirt wird, und nur ein kleiner Theil der nebensächlich verlaufenden Chlorirung durch das bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins in Form von Chloruntersalpetersäure abgeschiedene Chlor anheimfällt. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu bestätigen, wurde  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon mit Königswasser in geschlossenen Röhren auf verschiedene Temperaturen erhitzt, und in der That konnten auf diese Weise geringe Mengen des Trichlorchinons (an den oben beschriebenen Eigenschaften leicht erkennbar) erhalten werden, allein der weitaus grösste Theil des Chinons wurde auch unter diesen Umständen zu Phtalsäure (resp. Nitrophtalsäure) oxydirt. Doch hoffen wir, durch direktes Chloriren (etwa durch Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr) zu grösseren Mengen von diesem interessanten Körper gelangen zu können.

Bei den Versuchen, das Pentachlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5) im geschlossenen Rohr zu oxydiren, sind wir dagegen zu einer neuen Verbindung gelangt, die ein wirkliches Zwischenprodukt zwischen Pentachlornaphtalin und Tetrachlorphtalsäure repräsentirt und deren Entstehung und Verhalten bei weiter gehender Oxydation direkt beweist, dass die Tetrachlor-

phtalsäure sich aus dem Pentachlornaphtalin in glatter Weise, d. h. ohne Umlagerung von Chlor ableitet. Während nämlich bei der Einwirkung auch von concentrirter Salpetersäure in höherer Temperatur (200—250° C.) nur Tetrachlorphtalsäure gebildet wird, erhält man, wenn Pentachlornaphtalin mit dem achtfachen Gewicht rauchender Salpetersäure im eingeschmolzenenen Rohr 10 Stunden lang auf 110—120° C. erhitzt wird, neben geringen Mengen der Tetrachlorphtalsäure einen schönen gelben Körper, der sich bei der genaueren Untersuchung als Tetrachlornaphtochinon zu erkennen gegeben hat, und der bei der weiteren Einwirkung von Salpetersäure in höherer Temperatur vollständig zu Tetrachlorphtalsäure oxydirt wird. Dieser Verbindung kommt demnach unzweifelhaft die folgende Struktur zu:



und mit der Entstehung dieses Chinons, d. h. mit der Einführung der Chinonverbindung unter Austritt von einem Chloratom ist der strikte Beweis geliefert, dass in dem Pentachlornaphtalin das fünfte Chloratom in der  $\alpha$ -Stellung steht, dass also die Struktur des Pentachlornaphtalins dem folgenden Schema entspricht:

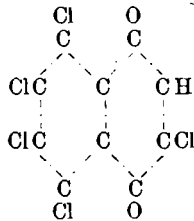


Das Tetrachlornaphtochinon wurde durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Salpetersäure und der gleichzeitig entstandenen Tetrachlorphtalsäure möglichst befreit, dann aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. — Eine Reinigung durch Behandeln mit alkalischen Flüssigkeiten ist ausgeschlossen, weil das Chinon von demselben sofort zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, offenbar unter Bildung von Trichloroxynaphtochinon gelöst wird. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzend gelben, langen Nadeln, die unzersetzt sublimirbar sind und bei 160° C. (uncorr.) constant schmelzen.

Die mit den sublimirten Krystallen ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{10}H_2Cl_4O_2$	I.	II.	III.
C	40.56	39.74	—	— pCt.
H	0.67	0.59	—	— »
Cl	47.94	47.72	47.74	47.71 »

Mit der Untersuchung der verschiedenen, von diesem Chinon derivirenden Verbindungen ist Hr. v. d. Lippe augenblicklich noch beschäftigt; vorläufig sei erwähnt, dass alkoholische Kali- und Natronlösungen unter Bildung von Chlormetall schön dunkelroth gefärbte Salze liefert, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, und aus denen durch verdünnte Säuren das Trichloroxynaphtochinon in Form von gelben Nadeln, die aber an der Luft bald roth werden, abgeschieden wird. Durch Ammoniak, Anilin, Toluidin u. s. w. in alkoholischer Lösung entstehen die entsprechenden Amidverbindungen, die in schönen, glänzend kupferrothen Nadeln krystallisiren. — Phosphorpentachlorid wirkt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $200^{\circ}$  leicht ein, wobei Heptachlorinaphtalin gebildet wird, das in kleinen, farblosen Nadeln sublimirt, vom Schmelzpunkt  $154^{\circ}$  C. (uncorr.). Wir hoffen aus dieser Verbindung durch vorsichtige Oxydation zu dem Pentachlornaphtochinon:



gelangen zu können.

Freiburg i./B., April 1883.

### 203. Ad. Claus: Ueber das Vorkommen freier Weinsäure im Wein und die Bestimmung derselben.

(Eingegangen am 24. April.)

Meines Wissens habe ich zum ersten Mal im Jahr 1880 darauf aufmerksam gemacht, dass der Nachweis kleiner Mengen freier Weinsäure im Wein nicht als ein Beweis für dessen Verfälschtsein angesehen werden darf, da in geringen Weinen schlechter Jahrgänge noto-