

wissheit ausgeschlossen ist, kann man hierin eine biologisch-chemische Veränderung der Kommabacillen erkennen. Die Annahme, dass die Einwirkungen des Nährmediums in gewissen Grenzen die biologischen Eigenschaften der Mikroorganismen beeinflusst, hat ja sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, und dieser Umstand gab mir die Veranlassung zur Veröffentlichung einer derartigen un abgeschlossenen Beobachtung, und es würde mich freuen, wenn ich durch diese Veröffentlichung zu Versuchen in dieser Richtung Veranlassung geben würde.

Weitere Prüfungen der Mikroorganismen in ihrer Einwirkung auf Leukanilin, Indophenol und ähnliche Reagentien, die zur Feststellung einer chemischen differentiellen Diagnose von Bacterien dienen können, habe ich in Arbeit.

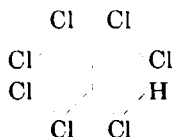
St. Petersburg, den 29. März 1886.

**248. Ad. Claus und C. Wenzlik: Ueber  $\beta$ -Heptachlor-naphtalin und  $\beta$ -Pentachlornaphtochinon.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher von Ad. Claus und H. v. d. Lippe angegeben ist<sup>1)</sup>, entsteht aus dem Tetrachlor- $\alpha$ -naphtochinon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Heptachlornaphtalin, welchem die Structur:



zukommt, und welches wir deshalb als  $\beta$ -Heptachlornaphtalin bezeichnen. Zur Darstellung wird 1 Gewichtstheil Tetrachlornaphtochinon mit 2 Gewichtstheilen Phosphorsuperchlorid im geschlossenen Rohre während 6—8 Stunden auf 250° C. erhitzt; das nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali bleibende Product wird durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimiren ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1019.

reinigt und bildet dann farblose, kleine Krystallnadelchen, die bei 194° C. (uncorr.)<sup>1)</sup> schmelzen. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedriger gechlorten Derivate des Naphtalins und destillirt schwerer mit Wasserdämpfen als diese. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden		Berechnet
	v. d. Lippe	Wenzlik	für C <sub>10</sub> HCl <sub>7</sub>
C	31.85	32.24	32.47 pCt.
H	0.58	0.33	0.27 »
Cl	67.52	66.89	67.25 »

Durch Oxydation können aus dem  $\beta$ -Heptachlornaphtalin zwei Pentachlornaphtochinone entstehen, je nachdem die Chinonbildung an der vierfach gechlorten oder an der dreifach gechlorten Seite des Naphtalinkernes erfolgt; im ersteren Falle wird dann durch weitere Oxydation eine Trichlorphtalsäure, im letzteren Falle die Tetrachlorphtalsäure entstehen müssen. Der Versuch hat ergeben, dass der letztere Fall eintritt und die Oxydation zum Chinon, analog wie bei dem Pentachlornaphtalin, an der weniger gechlorten Seite des Naphtalinkernes vor sich geht.

Für die Darstellung des Pentachlornaphtochinons eignet sich am besten Salpetersäure als Oxydationsmittel und zwar so, dass 1 Gewichtstheil Heptachlornaphtalin mit etwa dem 12fachen Gewichte concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.5 im geschlossenen Rohre 5—6 Stunden lang im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt wird. Nach dem Erkalten der Röhren findet sich in denselben eine gelbe, krystallinische Ausscheidung, die sich auf Zusatz von Wasser zu der concentrirten Salpetersäurelösung noch beträchtlich vermehrt. Diese Ausscheidung ist ein Gemenge von unverändert gebliebenem Heptachlornaphtalin mit den gebildeten Oxydationsproducten Pentachlornaphtochinon und Tetrachlorphtalsäure. Wenn man die Einwirkung der Salpetersäure länger, als oben angegeben, fortsetzt, oder wenn man sie bei höherer Temperatur als 100° C. verlaufen lässt, dann kann man allerdings erreichen, dass alles Heptachlornaphtalin der Oxydation anheimfällt, aber die Ausbeute an Pentachlornaphtochinon wird dadurch nicht etwa eine grössere; im Gegentheil, je länger oder je höher man erhitzt, um so geringer wird sie, und nach einer Reihe von Versuchen ist sie bei Einhaltung der oben gegebenen Versuchsbedingungen die günstigste. Aus dem erhaltenen Gemenge kann man zunächst die Tetrachlorphtalsäure durch Behan-

<sup>1)</sup> Die frühere Angabe Schmelzpunkt 154° C. bezog sich auf ein noch nicht ganz reines Präparat.

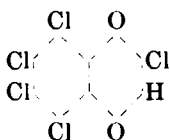
deln mit Wasser<sup>1)</sup>, dem wenig Alkohol zugesetzt ist, ausziehen, während die beiden anderen Verbindungen in diesem Lösungsmittel so gut wie unlöslich sind. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren erhält man die Säure leicht rein vom Schmelzpunkt 250° C. (uncorr.). Das so erhaltene Präparat ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>
C	31.39	31.58 pCt.
H	0.68	0.66 »
Cl	46.85	46.71 »

Die Trennung des unveränderten Heptachlornaphtalins vom Pentachlornaphtochinon gelingt am besten durch Auskochen des Gemenges mit 90procentigem Alkohol; dabei löst sich das erstere ziemlich leicht auf, während das Chinon in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich ist.

Das  $\beta$ -Pentachlornaphtochinon krystallisirt aus Chloroform, in dem es sich gut auflöst, in goldgelben, glänzenden Krystallblättchen; es sublimirt in langen, glänzenden Nadeln. Beide Formen schmelzen constant bei 217° C. (uncorr.).

Man erhält dieses Chinon aus dem Heptachlornaphtalin auch durch Oxydation mit Chromsäure, doch waren die Ausbeuten, die wir bei allen unseren Versuchen mit diesem Oxydationsmittel erhielten, immer sehr geringe, und zwar einfach aus dem Grunde, weil das Chinon durch Chromsäure sehr leicht zu Tetrachlorphtalsäure oxydirt wird. Diese Ueberführung des Pentachlornaphtochinons in Tetrachlorphtalsäure, die übrigens auch durch Erhitzen mit Salpetersäure glatt bewirkt wird, ist für die Auffassung des neuen Chinons maassgebend, es kann ihm nur die Structur:

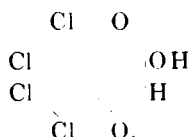


zugeschrieben werden, und da demnach das einzige noch vorhandene Wasserstoffatom in  $\beta$ -Stellung steht, so bezeichnen wir die Verbindung als  $\beta$ -Pentachlornaphtochinon. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> HCl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
C	36.25	36.30 pCt.
H	0.71	0.30 »
Cl	53.62	53.70 »

<sup>1)</sup> Begreiflicherwise kann man die Säure nicht durch alkalische Lösungsmittel aufnehmen, da dadurch das Pentachlornaphtochinon verändert wird.

Das  $\beta$ -Pentachlornaphtochinon lässt bei der Einwirkung von basischen Körpern eins seiner Chloratome leicht austauschen, und derartige Umsetzungen geben sich, wie bei den meisten gechlorten Derivaten des  $\alpha$ -Naphtochinons, sofort durch Auftreten einer intensiven rothen Färbung zu erkennen. Unter der Einwirkung gelöster Metalloxyde entstehen dabei die Salze des Tetrachloroxynaphtochinons,  $C_{10}H_2Cl_4O_3$ . dem, da es durch Oxydationsmittel, wie das Pentachlornaphtochinon in Tetrachlorphtalsäure übergeführt wird, die allerdings auch a priori zu erwartende Constitution entsprechend der folgenden Formel zukommt:



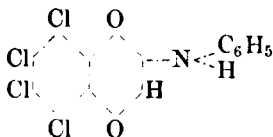
Zur Darstellung dieser Tetrachlornaphtalinsäure löst man das Pentachlornaphtalin in alkoholischer Natron- oder Kalilauge und dampft die intensiv dunkelrothe Lösung zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade ein; den Rückstand nimmt man in Wasser auf und erhält nun auf Zusatz von Säure das Oxychinon als röthlichgelben Niederschlag. Allein das so erhaltene Präparat ist nicht rein, sondern ist durch einen rothen, harzigen Farbstoff verunreinigt, der durch Umkrystallisiren oder Sublimiren nur unter grossen Verlusten und schwierig zu entfernen ist. Leicht lässt sich diese Verunreinigung jedoch dadurch wegschaffen, dass man die wässrige Lösung des Natronsalzes mit etwas Alaunlösung versetzt und einige Zeit stehen lässt. Es bildet sich dann bald eine braune Ausscheidung, und wenn man nun die davon abfiltrirte Lösung mit concentrirter Salzsäure fällt, so erhält man einen rein gelben Niederschlag. Diesen Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser so lange aus, bis das ablaufende Waschwasser sich schwach röthlich färbt; während die Verbindung in Salze enthaltendem Wasser unlöslich ist, löst sie sich in reinem Wasser auch schon in der Kälte mit rother Farbe auf, und man braucht nun das Präparat nur einmal zu sublimiren, um das reine Oxychinon zu erhalten. Es bildet so rein gelbe Krystallnadeln, welche den constanten Schmelzpunkt  $265^{\circ}$  C. (uncorr.) besitzen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_2Cl_4O_3$
C	38.42	38.46 pCt.
H	1.30	0.64 »
Cl	45.31	45.01 »

Von den Salzen des Tetrachloroxynaphtochinons sind die mit alkalischer Base in Wasser leicht löslich. Mit Silber-, Kupfer-, Blei- u. s. w. -Salzlösungen geben sie rothe, voluminöse Niederschläge, die

nach dem Trocknen braune Pulver bilden. Eine Metallbestimmung des Silbersalzes liess finden: 25.68 pCt. Silber, während die Formel Ag. C<sub>10</sub>HCl<sub>4</sub>O<sub>3</sub> 25.77 pCt. Silber verlangt.

Durch Einwirkung von Anilin in kochender. alkoholischer Lösung wird leicht das entsprechende Tetrachlornaphtochinonanilid,



gebildet. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt bildet es prachtvoll glänzende, dunkelrothe Krystallblättchen, welche bei 240° C. (uncorr.) schmelzen.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird das Pentachlornaphtochinon sowohl wie das Tetrachloroxynaphtochinon in Perchlornaphtalin übergeführt, doch ist dazu ein etwa 6stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf eine Temperatur von 250° C. nötig. Das durch Waschen mit Wasser, Auskochen mit Kalilauge und Sublimiren gereinigte Präparat wurde in farblosen Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 203° C. (uncorr.) zeigten.

Freiburg i./Br., April 1886.

#### 249. L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Phosphor- pentachlorid auf Hippursäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass die Bildung von Abkömmlingen des Chinolins bei der Einwirkung von Phosphor-  
pentachlorid auf Malonanilidsäure und deren Homologen im Wesentlichen darauf zurückzuführen ist, dass sich zunächst aus diesen Säuren Imid-  
chloride bilden, welche, entsprechend der Umwandlung von Phenyl-  
isocrotonsäure in  $\alpha$ -Naphthol<sup>2)</sup>, durch die weitere Einwirkung der  
Chloride des Phosphors in halogenhaltige, in  $\gamma$ -Stellung hydroxylierte  
Chinoline, resp. deren Umsetzungsproducte mit Phosphor-  
pentachlorid übergehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2975.

<sup>2)</sup> Fittig und Erdmann, diese Berichte XVI, 43.