

2. Die Ueberführbarkeit der Phenylglycidsäure in Phenylpyrotraubensäure.

Behandelt man nämlich die Phenylglycidsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so findet wie schon früher erwähnt, keine Anlagerung von Bromwasserstoff, wohl aber eine Umlagerung statt.

Nach mehrtägigem Stehen hat sich die Phenylglycidsäure völlig verändert und ich zweifle nicht mehr daran, dass die daraus auf diesem Wege erhaltene neue Säure die längst gesuchte Phenylbrenztraubensäure ist.

Die neue Säure lässt sich im Gegensatz zur Phenylglycidsäure aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in schönen Tafeln krystallisirt erhalten. Sie schmilzt um 5—6° höher als die Glycidsäure, nämlich bei 160—161°. Sie zeigt auch noch wie diese die eisengrünende Reaction. Hierdurch dürfte auch die Thiophenreaction ihre Erklärung finden.

Wiewohl ich mit der genaueren Untersuchung dieser Säure noch beschäftigt bin, glaubte ich diese Thatsache schon heute mittheilen zu müssen, hauptsächlich um mir eine ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes, nämlich der isomeren Oxysäuren der Zimmtsäure zu sichern. Dann aber glaube ich auch, dass diese Zeilen vielleicht eher als die früheren Auseinandersetzungen dazu angethan sind, die Herren Erlenmeyer sen. und jun. von der Richtigkeit meiner Anschauungen zu überzeugen.

München, den 8. December 1886.

Organisches Labor. d. techn. Hochschule.

663. Ad. Claus und O. Schmidt: Ueber β -Naphtol- β -disulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. December.)

Im Anschluss an die früheren¹⁾ Arbeiten, in denen für die Monosulfonsäuren der beiden Naphtole der Stellungsnachweis mittelst der Phosphorpentachloridreaction im Ganzen leicht geführt werden konnte, haben wir es unternommen, auf dem gleichen Wege der Definirung der Disulfonsäuren des β -Naphtols näher zu treten. — Für

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1477 — XV, 312 — XVIII, 2924 und 3154.

unsere zunächst mit der β -Naphthol- β -disulfonsäure angestellten Versuche diente uns als Ausgangsmaterial das technische Natronsalz dieser Säure, das sogenannte *G-Salz*, von welchem uns die Firma Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., in gewohnter liebenswürdiger Weise die nöthigen Mengen zur Verfügung stellte.

Das scharf getrocknete Natronsalz wird von Phosphorpentachlorid schon bei gelindem Erwärmen angegriffen, doch ist, um eine vollständige Umsetzung zu bewirken, schon ein mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nöthig. Dabei geht die Reaction nur bis zur Bildung von β -Naphtholdisulfonchlorid vor sich. Dieses Disulfonchlorid, welches durch vorsichtiges Behandeln der Reaktionsmasse mit Aether (resp. Chloroform) und Wasser in der ätherischen (resp. Chloroform-) Lösung erhalten wird, hinterbleibt nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium entwässerten ätherischen Lösung als ein gelbrothes bis röthlichbraunes, dickflüssiges Oel, das keine Spur von Krystallisationsfähigkeit entwickelt. Da auch durch Umsetzung desselben mit trockenem Ammoniakgas ein nicht krystallisirendes Amid, das ebenfalls ein dickes, braunes Oel ist, erhalten wird, so wurde von einer genaueren Untersuchung dieser unhandlichen Producte abgesehen. Ihre Natur liess sich genügend dadurch constatiren, dass sie beim Kochen mit Natronlauge, das Eine unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium, das Andere unter Entwicklung von Ammoniak, das ursprüngliche Natronsalz wieder lieferten.

Wird das β -naphtholdisulfonsaure Natron mit mehr als 2 Molekülen Pentachlorid über 110° C. etwa bis zu 200° C. in offenen, langhalsigen Kolben erhitzt, so entstehen in vorwiegender Menge Phosphorsäureäther von ähnlicher Zusammensetzung, wie sie schon (Diese Berichte XIV, 1482) angegeben sind. Dichlornaphthol und Trichlornaphthalin entstehen in grösserer Menge erst, wenn im geschlossenen Rohr auf Temperaturen über 200° C. erhitzt wird, und zwar erhält man nach unseren Erfahrungen die besten Ausbeuten, wenn Gemenge von 1 Molekül Natronsalz mit 5 Molekülen Pentachlorid etwa 8—10 Stunden lang auf 210° C. im Autoclaven erhitzt werden. Das Reactionsproduct, eine dicke, braune, halbflüssige Masse, wird direct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und dabei werden aus 100 Theilen Natronsalz etwa 6—8 Gewichtstheile mit Wasserdampf flüchtiger, in der Vorlage zu fast weissen Massen erstarrender Producte erhalten. Auch wenn man fertig gebildetes Disulfonchlorid mit der entsprechenden Menge (3 Moleküle) Pentachlorid erhitzt, wird keine bessere Ausbeute erhalten. — Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Substanz, die, wie gesagt, sofort fast rein weiss erhalten wird, ist durchaus krystallinisch und zeigt zunächst den Schmelzpunkt

60—70° C. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin, dem regelmässig geringe Mengen Dichlornaphtalin und je nach Umständen wechselnde Mengen Tetrachlornaphtalin beigemischt sind. Das erstere, das Dichlornaphtalin, rührt davon her, dass in dem technischen *G*-Salz immer etwas β -naphtol- β -monosulfonsaures Natron enthalten ist, während das Tetrachlornaphtalin unzweifelhaft aus der β -Naphtoldisulfonsäure selbst her stammt und zwar einer weitergehenden chlorirenden Einwirkung des Phosphorpentachlorids, wie sie bei der Reactionstemperatur von 210° C. nicht auffallen kann, seine Entstehung verdankt. — Die Darstellung des Dichlornaphtols im reinen Zustand aus diesem Gemenge gelingt leicht, da diese Verbindung allein von wässrigen Alkalien aufgelöst wird. Mit grösserer Schwierigkeit ist dagegen die Reingewinnung des Trichlornaphtalins verbunden, und um es von den begleitenden zweifach resp. vierfach gechlorten Naphtalinderivaten vollständig zu befreien, ist schon ein wenigstens zwanzigmaliges Umkrystallisiren, am besten aus Alkohol, nöthig.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene

Dichlornaphtol, $C_{10}H_5Cl_2 \cdot OH$, ist in kochendem Wasser etwas löslich und wird aus dieser Lösung in feinen, farblosen Nadelchen, die sich beim Trocknen zu einem wolligen Filz zusammenlegen, erhalten.

Aus anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether etc., in denen es sich sehr leicht löst, bleibt es nach dem Eindunsten in verharteten Massen zurück und ist daraus nicht krystallisirt zu erhalten. Bei der Sublimation setzt es sich in farblosen, feinen Nadelchen an, doch ist die Sublimation nicht auszuführen, ohne dass ein beträchtlicher Theil verkohlt. — Der Schmelzpunkt der auf die eine oder andere Weise gereinigten Krystalle ist 125° C. (uncorr.). — Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Cl	33.24	33.33 pCt.

Das der β -Naphtol- β -disulfonsäure entsprechende

Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, ist in kaltem Alkohol nur wenig, dagegen in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig etc. sehr leicht löslich und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln und ebenso auch beim Sublimiren, in feinen, blendend weissen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) haben. — Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
C	51.2	51.8 pCt.
H	2.1	2.1 »
Cl	45.65	46.0 »

Trichlornaphtaline mit dem Schmelzpunkt 90° C. finden sich in der Literatur schon 2 angegeben: Nämlich Eins erhalten von Atterberg¹⁾ durch Chloriren von Nitronaphtalin und Eins erhalten von Claus und Knyrim²⁾ aus α -Naphtol- β -sulfonsäure durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürften diese beiden Trichlornaphtaline identisch sein; jedenfalls ist für das zweite durch seine Oxydation zu α -Dichlornaphtochinon von uns²⁾ die Constitution α_1 - β_1 - β_2 nachgewiesen, und ebenso sicher ist nach den folgenden Oxydationsreactionen, die wir mit dem aus der β -Naphtol- β -disulfonsäure erhaltenen, oben beschriebenen Trichlornaphtalin ausgeführt haben, dieses von jenem verschieden.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 im geschlossenen Rohr auf 210° C. wird das neue Trichlornaphtalin leicht oxydirt. Nach etwa 6—8stündigem Erhitzen ist eine auch nach dem Erkalten klar bleibende Lösung erzielt, aus der durch Eindampfen sowohl, wie auch durch Ausschütteln mit Aether und Eindunsten dieser Lösung eine Säure von der Zusammensetzung einer

Dichlorphtalsäure: $C_8H_4Cl_2O_4$, gewonnen wird, welche bis jetzt auf keine Weise in feste, krystallisirte Form übergeführt werden konnte. Auch als aus dem Bleisalz durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die zuverlässig ganz reine Säure dargestellt war, bildete sie immer dieselbe hellgelbe, halbflüssige Masse von honigartiger Consistenz, die keine Spur von Krystallisationstendenz entwickelt. Auch die Hoffnung, durch Sublimation etwa zu einem krystallisirten Anhydrid gelangen zu können, erwies sich nicht zutreffend. Die Säure sublimirt, das Sublimat setzt sich aber immer wieder in Form solcher nach dem Erkalten noch halbflüssig, weich bleibender Tropfen ab. — Wegen der unhandlichen Eigenschaften haben wir vor der Hand von analytischen Untersuchungen der freien Säure abgesehen und nur die Salze analysirt.

Das Kalium- und das Natriumsalz der Dichlorphtalsäure sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und hinterbleiben beim Eindunsten der wässrigen Lösungen als hellgelbe Massen von harzartiger Consistenz, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden können.

Das Baryumsalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt gleichfalls nicht. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird es durch Alkohol in Form von Flocken gefällt. Beim Erwärmen löst sich diese Fällung in der alkoholischen Flüssigkeit wohl auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Flocken aus, die nach dem

¹⁾ Diese Berichte IX, 926.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2927.

Filtriren zu einem spröden Harz zusammentrocknen. — Eine Baryumbestimmung dieses Salzes führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_2Cl_2O_4Ba$
Ba	36.7	37.03 pCt.

Das Bleisalz: $C_8H_2Cl_2O_4Pb$, stellt ein weisses, voluminöses, in Wasser fast vollkommen unlösliches Pulver dar; es wird daher am besten durch doppelte Umsetzung aus den löslichen Salzen erhalten, und wenn man die Fällung mit Bleiacetat fractionirt ausführt, so hat man in der Darstellung dieses Salzes zugleich ein bequemes Mittel zur Reinigung der Säure. — Bei den ersten Analysen, die wir mit dem Silbersalz ausführten, hatte sich nämlich herausgestellt, dass die Dichlorphtalsäure mit nicht zu überschendenden Mengen von Monochlorphtalsäure in den meisten Fällen verunreinigt ist. Diese Verunreinigung, sowie noch eine andere, welche die gelbe Färbung bedingt, wird bei der Darstellung des Bleisalzes sehr leicht weggeschafft, wenn man dabei so verfährt, dass man zuerst beschränkte Mengen Bleisalzlösungen zutropft, so lange der entstandene Niederschlag noch eine gelbe Farbe zeigt. Wenn man dann nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages mit Bleiacetat nicht vollständig, sondern nur etwa so weit ausfällt, dass noch $\frac{1}{12}$ des Salzes in Lösung bleibt, dann erhält man einen blendend weissen Niederschlag von reinem dichlorphtalsaurem Blei. Aus dem so gereinigten Salz wurde durch Schwefelwasserstoff die reine Säure abgeschieden, die dann zur Darstellung der anderen Salze diente.

Die Analyse des reinen Bleisalzes liess finden:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_2Cl_2O_4Pb$
C	21.60	21.80 pCt.
H	0.83	0.45 »
Pb	47.35	47.04 »

Das Silbersalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ag_2$, ist im frisch gefällten Zustand ein gleichfalls rein weisser Niederschlag, der in Wasser nicht so ganz unlöslich, in heissem Wasser sogar in bemerkenswerther Menge löslich ist, und sich am Licht bald violett und schwarz färbt. Bei den ersten Verbrennungen, welche zur Feststellung der Formel der Säure mit diesem Salz, das aus der direct gewonnenen, nicht weiter gereinigten Säure dargestellt war, ausgeführt wurden, ergaben sich folgende, die Anwesenheit einer Monochlorphtalsäure documentirende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_2Cl_2O_4Ag_2$
	I.	II.	
C	21.77	21.91	21.38 pCt.
H	0.75	0.72	0.44 »
Ag	49.00	51.00	48.10 »
Cl	14.2		15.81 »

Bei den mit dem reinen Silbersalz ausgeführten Bestimmungen ergab sich als Mittel aus 5 Silberbestimmungen: 48.35 pCt. Ag; eine Chlorbestimmung liess finden: 16.08 pCt. Cl.

Die weitere Untersuchung dieser Dichlorphtalsäure wird fortgesetzt.

Durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird unser Trichlornaphtalin im Ganzen ziemlich leicht angegriffen, dennoch gelingt es nicht, eine glatte, einfache Oxydation zu erzielen. Nach unseren Erfahrungen wird nämlich in erster Phase ein Naphtochinon, und zwar ein Trichlornaphtochinon, gebildet, dieses aber wird mindestens ebenso leicht zu einer Chlorphtalsäure weiter oxydirt, als es selbst aus dem Trichlornaphtalin durch Oxydation entsteht. Wendet man daher die für den letzteren Vorgang sich berechnende Menge von Oxydationsmittel an, so bleibt ein Theil des Trichlornaphtalins unverändert; will man aber alles Trichlornaphtalin oxydiren, so ist, um dieses zu erreichen, eine so bedeutende Menge Chromsäure mehr nöthig, dass fast nur Säure gebildet wird und sehr geringe Mengen Trichlorchinon unoxydirt bleiben. — Die beste Ausbeute an Trichlor- α -naphtochinon erhält man nach unseren Versuchen, wenn man das Trichlornaphtalin gerade mit der sich für seine Ueberführung in Chinon berechnenden Menge Chromsäure in möglichst concentrirter Eisessiglösung möglichst rasch zur Umsetzung bringt. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten reingrünen Lösung fällt dann ein reichlicher, eidottergelber, klumpiger Niederschlag, der ein Gemenge von Trichlornaphtalin und Trichlornaphtochinon ist. In der verdünnten Essigsäure findet sich eine gechlorte Phtalsäure vor, die wir noch nicht weiter untersucht haben.

Das auf die beschriebene Weise gebildete Trichlor- α -naphtochinon von dem Trichlornaphtalin zu trennen und in reinem Zustand darzustellen, ist uns bis jetzt nicht gelungen. Wir haben kein Lösungsmittel auffinden können, gegen welches sich beide Substanzen nicht ganz gleich verhielten, aus dem sie nicht beide zusammen auskrystallisirten, und ebensowenig ist eine Trennung durch fractionirte Sublimation zu erreichen. Die Eigenschaften des Trichlor- α -naphtochinons können wir daher nicht näher angeben, und seine Zusammensetzung haben wir nur auf indirectem Wege nachweisen können, indem wir es durch einfache Umsetzungen in Derivate übergeführt haben, die sich vom Trichlornaphtalin trennen lassen.

Behandelt man das oben beschriebene gelbe Reactionsproduct mit verdünnter alkoholischer Natronlösung, so löst es sich mit intensivrother Farbe auf. Dampft man diese Lösung auf dem Wasserbad sodann zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Wasser, so bleibt reines Trichlornaphtalin zurück, während ein rothes

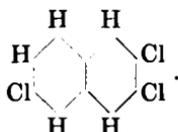
Kalisalz, gebildetes Chlorkalium und das überschüssige Kalihydrat in die wässrige Lösung gehen. Auf Zusatz von Säure im geringen Ueberschuss fällt aus dieser wässrigen Lösung ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit rother Farbe löst und alle die charakteristischen Eigenschaften eines gechlorten Oxy- α -naphtochinons besitzt. In der beschriebenen Weise dargestellt, ist das Oxychinon jedoch noch durchaus nicht rein, vielmehr hängt ihm ein harziges Product an, das seine Krystallisation zu verhindern scheint und nur schwierig, wenigstens bei so geringen Mengen, als uns bis jetzt zu Gebote standen, zu entfernen ist. Am besten scheint das noch zu gelingen, wenn man eine recht verdünnte wässrige Lösung des rothen Kalisalzes heiss mit Salzsäure fällt. Es scheiden sich dann alle Verunreinigungen allerdings mit einem guten Theil des Oxychinons aus, während ein kleiner Theil des letzteren in Lösung bleibt, der nach dem Abfiltriren des Niederschlages durch Schütteln der Lösung mit Aether aufgenommen werden kann und beim Eindunsten dieser ätherischen Lösung in kleinen, gelben Krystallnadelchen krystallisirt erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 185° C. (uncorr.) und sublimiren nur schwierig, unter ziemlich bedeutender Zersetzung, zu kleinen Kryställchen, die denselben Schmelzpunkt zeigen.

Besser und glatter lässt sich das Anilidderivat des Chinons im reinen Zustand erhalten. Trägt man in die alkoholische Lösung des Gemenges von Trichlornaphtalin und Trichlornaphtochinon Anilin ein und erwärmt, so färbt sich die Lösung alsbald dunkelroth und lässt, wenn nicht zuviel Alkohol genommen ist, nach einigem Kochen prachtvoll rothviolette Krystallblättchen, die einen eigenen metallischen Glanz besitzen, fallen. Beim Erkalten nach beendeter Reaction scheiden sich dann von diesen Krystallen noch mehr aus, während das Trichlornaphtalin in der alkoholischen Lösung neben salzsaurem Anilin gelöst bleibt. — Das erhaltene Anilid wird durch Umkrystallisiren am besten aus Eisessig gereinigt. Nach den unten folgenden Analysen ist es ein:

Dichlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_3Cl_2O_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. In Aether, wie in Wasser ist es fast unlöslich, auch in Alkohol ist es schwer löslich, so dass es durch dieses Lösungsmittel leicht vom Trichlornaphtalin getrennt werden kann. Es sublimirt ziemlich schwer, bildet aber auch bei der Sublimation dieselben charakteristischen, dunkelrothvioletten Krystallblättchen, welche bei 228° C. (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_9Cl_2NO_2$
C	59.76	60.2 pCt.
H	2.91	2.8 »
N	4.38	4.5 »
Cl	23.01	22.4 »

Da dieses Anilid aus dem Chinon nachgewiesener Maassen ¹⁾ durch Austausch von einem Chloratom gegen den Anilinrest gebildet wird, so beweist die Bestimmung dieses Anilides als eines Dichlornaphtochinonanilids, dass das ihm zu Grunde liegende Chinon selbst ein Trichlornaphtochinon sein muss, und dass es also aus dem Trichlornaphtalin, ohne dass bei der Oxydation ein Chloratom eliminirt wird, entsteht. — Da nun nach den bis heute ausnahmslos gemachten Erfahrungen immer, wenn ein Halogenatom am Naphtalinkern in α -Stellung steht, bei der Oxydation zu α -Naphtochinon dieses Halogenatom aboxydirt wird, so folgt für unser Trichlornaphtalin daraus, dass es ohne Chlorabspaltung zu Trichlornaphtochinon oxydirt wird, der Schluss ²⁾, dass in ihm kein Chloratom in α -Stellung steht, dass ihm also die Stellung β_1 - β_2 - β zukommt, entsprechend dem folgenden Schema:



Für das Dichlornaphtol und die dem Trichlornaphtalin zu Grunde liegende β -Naphtol- β -disulfonsäure ist damit selbstverständlich die Ortsbestimmung nicht in gleicher Weise erschöpfend ausgeführt; denn nach den bisher erhaltenen Resultaten bleibt es immerhin noch zweifelhaft, ob ein Chloratom resp. eine Sulfongruppe auf derselben Seite des Naphtylkerns steht, auf welcher der Hydroxylrest angelagert ist, oder ob beide Chloratome, resp. beide Sulfongruppen auf der andern Seite des Naphtalinkernes sich befinden. Durch ein eingehendes Studium, namentlich der Oxydationsproducte des Dichlornaphtols, für welches eben das nöthige Material beschafft wird, hoffe ich auch diese Fragen zur definitiven Entscheidung zu bringen.

¹⁾ Bei einer quantitativen Bestimmung des als Salzsäure abgeschiedenen Chlors wurden für die Umstände, insofern die Menge des umgesetzten Chinons aus der Differenz der angewendeten Substanz — dem Trichlornaphtalin — indirect bestimmt werden musste, genügend genaue Resultate erhalten.

²⁾ Nach demselben Prinzip hatte ich (diese Berichte XVIII, 3074) für das sogenannte α -Dichlornaphtalin aus seiner Oxydation zu einem Dichlornaphtochinon die β - β -Stellung der beiden Chloratome abgeleitet. Herr Alfred Réé hat (diese Berichte XVIII, 3359) die Ansicht geäußert, dass dieser Schluss nur für dasjenige Chloratom beweisend sei, welches sich an demselben Kern mit den beiden Sauerstoffatomen befindet, während für das andere Chloratom die Stellung unentschieden sei. — Er hatte wohl meine Argumentation nicht richtig verstanden. —