

Körper berechneten fand. Nun entspricht der Formel des Naphtal-säureanhydrids, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle O$, ein Gehalt von 72.73 pCt. Kohlenstoff, der des Acenaphtenchinons, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle$, ein solcher von 79.12 pCt., der des Naphtochinons, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \right\rangle$, aber ein solcher von 75.95 pCt., eine Zahl, die also gerade mitten zwischen den beiden Ersten liegt. Eine Oxydation des γ -Naphtochinons zu Naphtalsäure, die Graebe mit Permanganat aus seinem Chinon erhalten hat, wäre natürlich unmöglich; die Säure müsste vorher als Nebenproduct dem Chinon beigemischt gewesen sein, wofür auch das von Graebe bemerkte Steigen des Kohlenstoffgehaltes des Chinons beim Behandeln mit kohlensaurem Natron spricht.

Ein aussergewöhnliches, chemisches Verhalten ergaben die vorstehenden Versuche für das Acenaphten und seine Derivate somit:

1. bei dem Monoamidoacenaphten in der Bildung der Diacetylverbindung durch Essigsäureanhydrid, während Acetylchlorid die monosubstituirte Verbindung giebt, und in der des Senföles durch Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Kali, wo Schwefelkohlenstoff allein den Thioharnstoff erzeugt;

2. bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Mononitroacenaphten oder Acenaphten selbst, welche beide die Neigung, die CH_2 -Gruppen abzuspalten und Nitro- γ -naphtochinon zu bilden, zeigen.

256. S. Levy und A. Andreocci: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.

(Eingegangen am 10. April.)

Im Anschluss an die von dem Einen von uns ausgeführten Untersuchungen über Chloranilsäure, deren Beziehungen zum Dioxychinondicarbonsäure- resp. zum Succinylobernsteinsäureäther von A. Hantzsch unzweideutig nachgewiesen worden sind, haben wir uns seit einiger Zeit mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Aethyläther der Succinylobernsteinsäure beschäftigt. Ueber dieses Thema hat bereits vor 13 Jahren Ira Remsen ¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, welche jedoch über die bei der genannten Reaction erhaltenen Sub-

¹⁾ Ira Remsen, diese Berichte VIII, 1408 und IX, 4.

stanzen keine Aufklärung verschafft hat. Wir hielten demnach eine Aufnahme der von Remsen nicht weiter verfolgten Untersuchung für geboten und gestatten uns im Folgenden unsere bisherigen Resultate mitzutheilen. — 1 Molekül Succinylobernsteinsäureäther¹⁾ (25 g) wurde mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid (81.6 g) gemischt und die Masse im Wasserbade am aufsteigenden Rohre erhitzt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat. Dieselbe beginnt bei etwa 50°, geht dann ruhig fort und hat nach zweistündigem Erhitzen ihr Ende erreicht. Aus dem flüssigem Reaktionsproduct destillirt man darauf den grössten Theil des gebildeten Phosphoroxychlorids und des überschüssigen Fünffachchlorphosphors und entfernt den letzten Rest der Chlorverbindungen des Phosphors, indem man durch die im Oelbade auf 140° erwärmte Masse anhaltend trockene Luft durchsaugt. Das zurückbleibende, bräunlichgelbe Oel wird in wenig Eiswasser gegossen, die Zersetzung durch allmählich, schliesslich bis zur Siedehitze gesteigerte Wärmezufuhr unterstützt, und die sich ausscheidende feste Verbindung wiederholt mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der filtrirten Lösung erhält man ein gelbgefärbtes, krystallinisches Product (12 bis 13 g), das allem Anscheine nach aus einem Gemenge zweier Säuren besteht. Es wurde durch starkes Abpressen von der Mutterlauge befreit und einige Male mit warmem Wasser, am besten Wasser von 90° behandelt. Dabei bleibt ein Theil des Reactionsproductes intensiv gelb gefärbt zurück, der grössere geht in Lösung und fällt beim Erkalten in gelblich gefärbten Blättchen aus. Behufs weiterer Reinigung wurden dieselben öfter aus sehr verdünntem heissem Alkohol unter

¹⁾ Die zur Darstellung des Succinylobernsteinsäureäthers erforderlichen Quantitäten fein gekörnten Natriums haben wir durch Schmelzen des Metalls unter Paraffin bereitet. Wir verfahren derart, dass Natrium (je 100 g) in die sechsfache Menge geschmolzenen Paraffins eingetragen und darauf die Masse erhitzt wurde, bis die Temperatur des Paraffins auf 120—125° gestiegen war. Das flüssige Natrium sammelt sich am Boden des Gefässes an und vertheilt sich, wenn man den Kolbeninhalt etwa 10 Minuten ununterbrochen tüchtig und recht schnell durcheinanderjagt, in äusserst feine Kügelchen von $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ mm Durchmesser. Das flüssige Paraffin entfernt man zum grössten Theil durch Dekantiren, die letzten Reste werden durch Waschen mit etwa 50° warmem Ligroin fortgeschafft. Auf diese Weise gekörntes Natrium ist nach unseren Erfahrungen viel feiner und gleichmässiger vertheilt, als das durch Schmelzen unter hochsiedendem Petroleum erhaltene; bei Anwendung desselben geht die Einwirkung des Metalls auf Bernsteinsäureäther ausserordentlich rasch von Statten und war schon nach achttägiger Berührung der Ingredienzen als beendet anzusehen. Hierbei war die an Succinylobernsteinsäureäther erlangte Ausbeute hinter der von Herrmann erzielten nicht zurückgeblieben, aber das Rohproduct war sogleich fast farblos, so dass zum Zwecke seiner Reindarstellung ein einmaliges Krystallisiren aus Alkohol genügt hat.

Zuhilfenahme von Thierkohle, schliesslich aus siedendem Wasser krystallisirt; man erhält sie so vollkommen weiss. Die Analyse ergab für diese Säure, welche wir als *p*-Dichlordihydroterephthalsäure bezeichnen wollen, die Formel $C_8H_6Cl_2O_4$.

I. 0.2341 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0.3507 Kohlensäure und 0.0548 Wasser.

II. 0.2307 der bei 100° getrockneten Säure gaben 0.3416 Kohlensäure und 0.0494 Wasser.

III. 0.215 mit Calciumoxyd verbrannt gaben 0.2582 Chlorsilber.

IV. 0.1084 mit Calciumoxyd verbrannt gaben 0.1914 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2O_4$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	40.51	40.85	40.38	—	—	pCt.
H	2.53	2.60	2.38	—	—	»
Cl	29.96	—	—	29.75	29.98	»
O	27.00	—	—	—	—	»

Die ganz reine Dichlordihydroterephthalsäure bildet blendend weisse Blättchen, die in feuchtem Zustande silberglänzend sind. In Alkohol, Aether, Aceton ist sie leicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol schwer löslich; am besten krystallisirt sie aus Wasser, von welchem sie in der Siedehitze ziemlich leicht aufgenommen wird. In Sodalösung löst sie sich leicht und ganz klar auf und fällt auf Zusatz von Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag unverändert wieder aus. Im Capillarrohr erhitzt bräunt sie sich etwa bei 210° , ein kleiner Theil sublimirt bei fortgesetztem Erhitzen, dann schmilzt sie bei $272\text{--}275^\circ$ (Quecksilber ganz im Bade) unter Zersetzung zu einer braunschwarzen Flüssigkeit.

Die Dichlordihydroterephthalsäure ist zweibasisch und liefert gut charakterisirte Salze.

Dichlordihydroterephthalsaures Baryum, $C_8H_4Cl_2(CO_2)_2Ba + 3H_2O$. — Die Säure wurde in überschüssigem Barytwasser bei Siedehitze gelöst, der Ueberschuss von Hydroxyd durch Kohlensäure entfernt, und die Lösung abgedunstet. Das Salz krystallisirt in kleinen, blassrosafarbenen Prismen und ist einmal abgeschieden auch in kochendem Wasser schwer löslich, aber immerhin löslicher als das entsprechende Calciumsalz.

0.3018 lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 150° 0.0386 Wasser und gaben 0.1652 Baryumsulfat.

	Berechnet für $C_8H_4Cl_2(CO_2)_2Ba + 2H_2O$	Gefunden
$3H_2O$	12.67	12.79 pCt.
Ba	32.16	32.18 »

Anfangs bedienten wir uns auch dieses Baryumsalzes zur Reindarstellung der Säure. Durch Salzsäure frei gemacht, gab sie bei der Analyse auf die Formel $C_8H_6Cl_2O_4$ gut passende Zahlen.

0.2324 gaben 0.3449 Kohlensäure und 0.0516 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	40.51	40.48 pCt.
H	2.53	2.46 »
Cl	29.96	— »

Dichlordihydroterephthalsäures Calcium, $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ca + 4H_2O$ wird durch Zusatz von concentrirter Chlorcalciumlösung zu der wässrigen Auflösung des neutralen Ammoniumsalmes erhalten. Das Salz scheidet sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser fast unlöslich ist.

I. 0.3209 des lufttrockenen Salzes verloren bei 210^0 0.0659 Wasser und gaben 0.1277 Calciumsulfat.

II. 0.2686 des lufttrockenen Salzes verloren bei 210^0 0.0556 Wasser und gaben 0.1047 Calciumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_4Cl_2(CO_2)_2Ca + 4H_2O$		I.	II.
$4H_2O$	20.75	20.53	20.62 pCt.
Ca	11.52	11.68	11.46 »

Dichlordihydroterephthalsäures Silber, $C_6H_4Cl_2(CO_2Ag)_2$. Die wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und dann Silberlösung hinzugefügt; es entstand ein weisser, aus kleinen, asbestähnlichen Nadelchen bestehender Niederschlag. Derselbe ist sehr lichtbeständig und ist in kaltem wie in kochendem Wasser unlöslich. Zur Analyse wurde das durch Fällung erhaltene, gut ausgewaschene und bei 100^0 getrocknete Salz benutzt.

I. 0.2274 g gaben 0.1758 Kohlensäure und 0.017 Wasser.

II. 0.146 g gaben beim Glühen und nachherigen Behandeln mit Salpetersäure und Salzsäure 0.0934 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_4Cl_2(CO_2Ag)_2$		I.	II.
C	21.28	21.08	— pCt.
H	0.88	0.84	— »
Ag	47.89	—	48.14 »

Saures dichlordihydroterephthalsäures Natrium, $C_6H_4Cl_2 \left(\begin{smallmatrix} COOH \\ COONa \end{smallmatrix} \right) + 3aq$, krystallisirt aus der stark eingeeengten, rosafarbenen Lösung in fast farblosen, zweigartig gruppirten Nadelchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

0.128 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 150^0 0.0216 Wasser und gaben 0.028 Natriumsulfat.

	Berechnet	
für $C_6H_4Cl_2$	$\left(\begin{array}{c} OOH \\ C \\ COONa \end{array} \right)$	+ $3H_2O$
		Gefunden
$3H_2O$	17.25	16.87 pCt.
Na	7.31	7.08 »

Dichlordihydroterephthalsäureäthyläther,
 $C_6H_4Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$

wurde auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der bei 100° getrockneten Säure erhalten. Nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols und Waschen des Rückstands mit Sodalösung bleibt der Aether noch gefärbt zurück. Durch Krystallisation aus heissem verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt, bildet er kleine, farblose Prismen. Schmelzpunkt $70-71^{\circ}$. In Aether, Chloroform, Benzol löst er sich leicht, und die Lösungen zeigen Fluorescenz in's Blaue.

I. 0.2039 der bei 50° getrockneten Substanz gaben 0.3654 Kohlensäure und 0.0894 Wasser.

II. 0.148 der bei 50° getrockneten Substanz mit Calciumoxyd geglüht gaben 0.1469 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_4Cl_2(CO_2C_2H_5)_2$		I.	II.
C	49.14	48.87	— pCt.
H	4.77	4.87	— »
Cl	24.23	—	24.52 »

Dichlordihydroterephthalsäuremethyläther,
 $C_6H_4Cl_2(CO_2CH_3)_2$, wie der Aethyläther dargestellt, krystallisirt aus methylalkoholischer Lösung in fächerartig an einander gereihten, dünnen Täfelchen vom Schmelzpunkt $109-110^{\circ}$. Er zeigt dieselbe blaue Fluorescenz wie der Aethyläther und die Lösungen der Säure und ihrer Salze. Beide Aether sind destillirbar, doch haben wir ihre Siedepunkte noch nicht genau bestimmt.

0.1752 gaben 0.289 Kohlensäure und 0.0613 Wasser.

	Berechnet	
für $C_6H_4Cl_2(CO_2CH_3)_2$		Gefunden
C	45.28	44.98 pCt.
H	3.77	3.88 »
Cl	26.79	— »

Kocht man die wässerige Lösung der Säure kurze Zeit mit wenig verdünnter Salpetersäure (20 pCt.), so wird sie vollkommen verändert und geht, wie die Analyse gezeigt hat, in die 2 Wasserstoffatome weniger enthaltende *p*-Dichlorterephthalsäure über. Die neue Säure

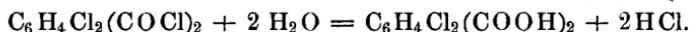
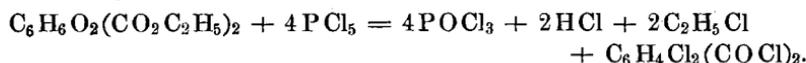
scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit schwach gelb gefärbt ab; von den gelben Mutterlaugen befreit und durch Krystallisation aus heissem Wasser gereinigt, bildet sie beim langsamem Verdunsten lange, haarfeine, farblose Nadeln, die sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur nicht schwärzen, bei 300° noch nicht schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen leicht ganz sublimirt werden können. Ihr Dimethyläther schmilzt zwischen 131—132°.

I. 0.1529 gaben 0.2275 Kohlensäure und 0.0248 Wasser.

II. 0.1595 gaben mit Calciumoxyd verbrannt 0.1969 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_4Cl_2O_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	40.85	40.57	—	pCt.
H	1.70	1.79	—	»
Cl	30.21	—	30.54	»
O	27.24	—	—	»

Was die Bildung der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure aus dem Succinylobernsteinsäureäthyläther anbetrifft, so lässt sich deren Bildung durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Der Process ihrer Bildung ist demnach analog demjenigen, welcher bei der Umwandlung des Acetessigäthers in die Chlorcrotonsäuren stattfindet.

Mit der weiteren Untersuchung der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure sind wir beschäftigt.

Genf, im März 1888. Universitätslaboratorium.

Nächste Sitzung: Montag, 23. April 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.