

entgegengesetzten Systemes aufgehoben wird. Wir hätten hier also einen mit der inactiven Weinsäure in Analogie zu bringenden Fall, bei welchem durch zwei entgegengesetzte gleichartige asymmetrische Systeme die optische Inactivität des ganzen Moleküles bedingt wird. Schon das Vorhandensein einer einzigen Symmetrieebene genügt, um optische Activität des betreffenden Moleküles nicht erscheinen zu lassen, wie dies die Beobachtung von Derivaten der Formel $C(R_1)_2R_2R_3$ dargethan haben. Es wird also auch die Anwesenheit der beschriebenen optischen Symmetrieebene bei allen normalen Derivaten des Benzols die Ursache von deren optischer Inactivität sein. Nichtsdestoweniger bleibt nach der gegebenen Darstellung die Existenz von geometrisch asymmetrischen Configurationen normaler Benzolderivate wahrscheinlich. Dieselbe könnte erkannt werden durch das Auftreten einer enantiomorphen Hemiëdrie bei den betreffenden Derivaten im krystalinischen Zustande, mit welcher, falls die Krystalle isotrop sind oder einem physicalisch-einaxigen Systeme angehören, die optische Activität für den festen Aggregatzustand verbunden sein müsste.

Den hier skizzirten Grundanschauungen soll an anderer Stelle weitere Entwicklung und Ausdehnung gegeben werden.

Bockenheim bei Frankfurt (Main), im Mai 1888.

360. S. Levy und A. Andreocci: Ueber Dichlorterephtalsäure und Dichlordihydrotereptalsäure.

(Fortsetzung.)

[Eingegangen am 6. Juni; mitgetheilt von Hrn. W. Will.]

Wie wir in einer vor Kurzem der Gesellschaft gemachten Mittheilung¹⁾ angegeben haben, verliert die aus dem Succinylbernsteinsäureäther mittelst Fünffachchlorphosphor entstehende *p*-Dichlordihydrotereptalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, unter dem Einfluss oxydirender Agentien, wie verdünnter Salpetersäure zwei Wasserstoffatome und geht in die gut krystallisirende, in kaltem Wasser schwer lösliche *p*-Dichlorterephtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, über. Wir haben diese Säure seitdem näher untersucht und ihre Zusammensetzung durch die Analyse einiger ihrer Salze und ihres Methyläthers bestätigt gefunden. Was den Schmelzpunkt der Dichlorterephtalsäure betrifft, so liegt derselbe oberhalb 300^0 ; für die durch Sublimation gereinigte Säure

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1468.

haben wir die Schmelztemperatur zwischen 305—306° beobachtet. (Quecksilberfaden ganz im Bade).

p-Dichlorterephthalsaures Baryum,
 $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba + 4H_2O$,

durch Neutralisation der wässerigen Lösung der Säure mit kohlen-saurem Baryum erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der auf ein kleines Volumen eingedampften Lösung in schwach rosafarbenen krystallinischen Krusten ab; besser krystallisiert, in Gestalt feiner Nadelchen fällt es aus der concentrirten wässerigen Lösung auf Zusatz von Alkohol aus.

0.1172 lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 210° 0.0184 Wasser und die zurückbleibenden 0.0988 des wasserfreien Salzes gaben 0.0622 Baryum-sulfat.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba + 4H_2O$		
4 H_2O	16.29	15.69 pCt.
für $C_6H_2Cl_2(COO)_2Ba$		
Ba	37.02	37.01 »

p-Dichlorterephthalsaures Silber, $C_6H_2Cl_2(COOAg)_2$,

scheidet sich aus der wässerigen Lösung des neutralen Ammonium-salzes auf Zusatz von Silberlösung als weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus. Am Licht wird das Salz rosafarben. Zur Analyse wurde es mit warmem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet.

I. 0.287 gaben 0.2282 Kohlensäure und 0.0122 Wasser.

II. 0.1251 gaben 0.0798 Chlorsilber.

Berechnet		Gefunden	
für $C_6H_2Cl_2(COOAg)_2$		I.	II.
C	21.38	21.68	— pCt.
H	0.44	0.47	— »
Ag	48.10	—	48.01 »
Cl	15.81	—	— »

p-Dichlorterephthalsäure Methyläther, $C_6H_2Cl_2(COOCH_3)_2$,

durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas dargestellt. Krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 131—132° schmelzen. (Quecksilberfaden ganz im Bade).

I. 0.1498 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2505 Kohlensäure und 0.0414 Wasser.

II. 0.1492 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2496 Kohlensäure und 0.041 Wasser.

III. 0.1216 der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Calciumoxyd geglüht 0.1322 Chlorsilber.

für $C_6H_2Cl_2(COOCH_3)_2$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45.62	45.60	45.62	— pCt.
H	3.04	3.07	3.05	— »
Cl	26.99	—	—	26.89 »

Die Ausbeute an Dichlorterephtalsäure beträgt nach diesem Verfahren (l. c.) nur ungefähr 12 pCt. vom Gewicht der angewendeten Dichlordihydrotereptalsäure; dieses verhältnissmässig weniger günstige Ergebniss erklärt sich dadurch, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen neben der Oxydation der Dichlordihydrotereptalsäure zu Dichlorterephtalsäure gleichzeitig Nitrirung der Dichlorterephtalsäure erfolgt, welche die Bildung der einfach nitrirten *p*-Dichlorterephtalsäure, $C_6H(NO_2)Cl_2(COOH)_2$, veranlasst. Und in diese Nitrosäure wird der bei weitem grössere Theil der gebildeten Dichlorterephtalsäure verwandelt.

Den gelb gefärbten Mutterlaugen mit Aether entzogen, bleibt die Nitrodichlorterephtalsäure beim Abdestilliren des Lösungsmittels, unreinigt mit noch geringen Mengen Dichlorterephtalsäure, gelb gefärbt zurück, von welchen sie durch Behandeln mit wenig Wasser ohne Schwierigkeiten getrennt werden kann. Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt die Nitrosäure sehr leicht auf und lässt die Dichlorterephtalsäure ungelöst zurück. Aus der stark eingeeengten, wässrigen Lösung krystallisirt die *p*-Nitrodichlorterephtalsäure in schwach gelben, blumenkohllartig aneinander gereihten Nadelchen, die sich wie in Wasser auch in Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe lösen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur erfährt sie gegen 180° eine intensivere Gelbfärbung, wird bei zunehmender Temperatur, bei etwa 205° braunschwarz und schmilzt unter Verkohlung und lebhafter Gasentwicklung bei $225-226^\circ$ (Quecksilberfaden bis 200° im Bade).

I. 0.1571 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.1998 Kohlensäure und 0.0163 Wasser.

II. 0.2231 der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 724 mm Druck und 15° 9.8 ccm Stickstoff.

III. 0.1338 der bei 100° getrockneten mit Calciumoxyd geglüht gaben 0.1355 Chlorsilber.

IV. 0.171 der bei 100° getrockneten gaben 0.2103 Kohlensäure und 0.0174 Wasser.

für $C_6H(NO_2)Cl_2(COOH)_2$	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	34.28	34.68	—	—	34.54 pCt.
H	1.07	1.15	—	—	1.13 »
N	5.00	—	4.91	—	— »
Cl	25.36	—	—	25.05	— »

Zur weiteren Charakterisirung dieser Säure wurden verschiedene Derivate derselben dargestellt und analysirt.

Nitro-*p*-Dichlorterephthalsaures Ammonium,
 $C_6H(NO_2)Cl_2(COONH_4)_2$,

ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus der stark eingeeengten, mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Säure in wolligen Nadelchen von rothoranger Farbe ab, die zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

I. 0.112 gaben 0.1262 Kohlensäure und 0.0281 Wasser.

II. 0.1556 gaben bei 729 mm Druck und 20° 19.2 ccm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden		
für $C_6H(NO_2)Cl_2(COONH_4)_2$		I.	II.	
C	30.57	30.73	—	pCt.
H	2.87	2.78	—	»
N	13.37	—	13.59	»

Nitro-*p*-Dichlorterephthalsaures Calcium,
 $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca + 3H_2O$.

Aus der concentrirt wässerigen Lösung des neutralen nitro-*p*-dichlorterephthalsauren Ammoniums fällt das Calciumsalz auf Zusatz von Chlorcalciumlösung in dichten rothorangen Nadelchen aus, die durch Krystallisation aus siedendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, gereinigt wurden.

0.1504 verloren beim Erhitzen auf 200° 0.0219 Wasser und die zurückbleibenden 0.1285 wasserfreien Salzes gaben 0.0552 schwefelsauren Kalk.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca + 3H_2O$		
H ₂ O	14.51	14.56 pCt.
für $C_6H(NO_2)Cl_2(COO)_2Ca$		
Ca	12.58	12.63 »

Nitro-*p*-Dichlorterephthalsäuremethyläther,
 $C_6H(NO_2)Cl_2(COOCH_3)_2$,

wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Nitrosäure erhalten und durch Krystallisation aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Er bildet kleine, farblose, glänzende Blättchen, die bei 207—208° (Quecksilberfaden ganz im Bade) zu einer bräunlich rothen Flüssigkeit schmelzen und sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Gasentwicklung zersetzen. Die Schmelztemperatur lässt sich am besten beobachten, wenn man das in einer Capillare befindliche Pröbchen in auf 200° erhitzte Schwefelsäure fallen lässt und dann die Temperatur langsam steigert. Auf die gewöhnliche Weise in einem Apparat zur Schmelzpunkts-

bestimmung allmählich erwärmt, lässt sich das Schmelzen der bis 180° beständigen Substanz weniger sicher wahrnehmen, weil teilweise Zersetzung erfolgt.

I. 0.1486 der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.213 Kohlensäure und 0.03 Wasser.

II. 0.1772 der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei 17° und 720 mm Druck 8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H(NO_2)Cl_2(COOCH_3)_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	38.96	39.09	—	»
H	2.27	2.24	—	»
N	4.54	—	4.97	»
Cl	23.05	—	—	»

Durch Zinn und Salzsäure lässt sich die Nitro-*p*-Dichlorterephthalsäure in die entsprechende Amidosäure überführen; doch haben wir dieses Reductionsproduct nicht näher studirt.

In Betreff des Verhaltens zeigt die zweifach gechlorte Dihydroterephthalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, grosse Aehnlichkeit mit der von A. von Baeyer¹⁾ eingehend untersuchten Dihydroterephthalsäure, $C_6H_6(COOH)_2$; sie hat mit derselben vor Allem »die Leichtbeweglichkeit der beiden addirten Wasserstoffatome« gemeinsam. Ausser durch verdünnte Salpetersäure haben wir die Elimination dieser beiden Wasserstoffatome auch durch Kochen der *p*-Dichlordihydroterephthalsäure mit alkalischer Ferricyanalkaliumlösung bewirken können, und die im Vorstehenden beschriebene *p*-Dichlorterephthalsäure wird sich jedenfalls als identisch mit derjenigen Dichlorterephthalsäure erweisen, welche von Baeyer²⁾ bereits bei der Zersetzung des *p*-Diamidoterephthalsäureäthers nach der Sandmeyer'schen Methode mittelst Kupferchlorür und Salzsäure »schön krystallisirt« unter Händen gehabt hat.

Gleich wie die Dihydroterephthalsäure durch Permanganatlösung momentan oxydirt wird, erfährt auch die in verdünnter Soda gelöste *p*-Dichlordihydroterephthalsäure durch dieses Reagens sofort eine Oxydation, indem unter vorübergehender Braunfärbung der Lösung Abscheidung von Manganhydroxyd erfolgt; Dichlorterephthalsäure wird von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur nicht momentan oxydirt.

Das analoge Verhalten der beiden Säuren erstreckt sich, wie wir weiter ermittelt haben, auch auf ihre Aether. Nach von Baeyer's Versuchen krystallisirt der Dihydroterephthalsäuremethyläther (Schmelzpunkt 130°) »am schönsten aus Essigäther« und bildet dann monosymmetrische Tafeln. Demselben System gehört nun auch der ebenfalls aus Essigäther krystallisirte *p*-Dichlordihydroterephthalsäuremethyl-

¹⁾ von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 104.

²⁾ von Baeyer, diese Berichte XIX, 431.

äther (Schmelzpunkt 109—110°) an. Hr. Dr. A. Fock hatte die Freundlichkeit die krystallographische Untersuchung auszuführen und theilt darüber Folgendes mit:

Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.2636 : 1 : 0.1857.$$

$$\beta = 89^\circ 53'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P, s = \{101\} - P \infty,$$

$$r = \{\bar{1}01\} + P \infty.$$

Die Krystalle bilden sehr dünne Blättchen nach der Symmetrieebene.

Fig. 1.



Fig. 2.



Von den Randflächen traten regelmässig nur das Prisma und das vordere Hemidoma *s* auf, so dass die Individuen dem Ansehen nach als rhombische Blättchen zu bezeichnen waren (Fig. 1). Das hintere Hemidoma *r* wurde nur an einzelnen Krystallen beobachtet und zwar in höchst unvollkommener Ausbildung (Fig. 2).

Beobachtet

$$m : m = \bar{1}10 : 110 = 29^\circ 32'$$

$$m : s = 110 : 101 = 56^\circ 5'$$

$$s : r = 101 : \bar{1}01 = \text{circa } 70^\circ 20'$$

Spaltbar vollkommen nach dem Hemidoma *s*. Die Auslöschungsrichtungen des Lichtes auf der Symmetrieebene liegen angenähert parallel und senkrecht zur Fläche des Hemidomas *s*. —

Wie bei dem Dihydroterephthalsäuremethyläther bewirkt alkoholisches Kali auch in der farblosen alkoholischen Lösung des zweifach gechlorten Hydroäthers eine intensive Gelbfärbung mit verstärkter Fluorescenz in's Bläulichgrüne, nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle die charakteristische Färbung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *p*-Dichlordihydroterephthalsäure erhielten wir unter später noch anzugebenden Bedingungen Dihydroterephthalsäure, welche in ihren Eigenschaften und in ihrem Methyläther (Schmp. 129—130°) mit A. v. Baeyer's Dihydrosäure übereinstimmt; doch bildet dieselbe nicht das Hauptproduct der Reduction, sondern es entsteht noch eine andere, in Wasser lösliche Verbindung, die wir bisher aus Mangel an Material nicht untersucht haben.

Genf, im Mai 1888. Universitätslaboratorium.