

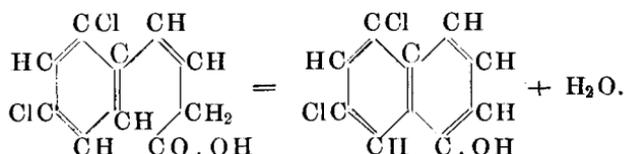
### 634. Hugo Erdmann: Ueber die Constitution einiger Dichlornaphtaline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Vorgetragen von Herrn E. Erdmann.)

Nachstehende vorläufige Notizen entnehme ich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, die mich seit dem Frühjahr mit Herrn Schwechten beschäftigt. Ich theile die Grundzüge der erhaltenen Resultate schon jetzt der Gesellschaft mit, da neuerdings von verschiedenen Seiten werthvolle Veröffentlichungen gemacht wurden, welche das Interesse für den uns beschäftigenden Gegenstand zu wecken geeignet sind <sup>1)</sup>.

Wir erhielten aus *o-p*-Dichlorbenzaldehyd (Prismen vom Schmelzpunkt 70—71°) mit Bernsteinsäure eine *o-p*-Dichlorphenylparaconsäure <sup>2)</sup>, die aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 164.5—165.5° krystallisirt. Diese Säure liefert beim Destilliren *o-p*-Dichlorphenylisocrotonsäure, die aus Schwefelkohlenstoff in prächtigen weissen Prismen erhalten wurde. Einige Minuten auf ihren Siedepunkt erhitzt, spaltet die ganz trockene *o-p*-Dichlorphenylparaconsäure deutlich sichtbar Wasser ab und verwandelt sich in 2-4-Dichlor-8-naphtol <sup>3)</sup>:



Das 2-4-Dichlor-8-naphtol krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 132°. Wir haben von dieser schönen Verbindung grössere Mengen (im Ganzen etwa 50 g) dargestellt, vornehmlich um zu ermitteln, unter welchen Umständen dieselbe in das entsprechende 2-4-Dichlornaphtalin überführbar ist. Durch Zinkstaubdestillation verliert sie ihr Chlor und geht in Naphtalin über; dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Durch einfaches Erhitzen mit wässrigem Ammoniak verwandelten wir unser

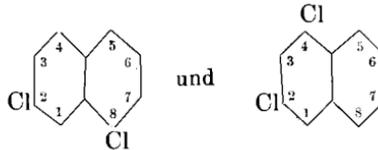
<sup>1)</sup> Cleve, diese Berichte XXI, 3271; Armstrong, Sitzung der Chem. Soc. vom 15. Nov. 1888; vergl. Chemikerzeitung für 1888, 1589.

<sup>2)</sup> Vergl. über Phenylparaconsäure Fittig und Jayne, Ann. Chem. Pharm. 216, 100, 108.

<sup>3)</sup> Vergl. Fittig und Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 227, 242; Erdmann und Kirchhoff, daselbst 247, 366 ff. — Bezüglich der Nomenclatur der Naphtalinderivate siehe Ann. Chem. Pharm. 247, 310.

Dichlornaphtol nach bewährter Methode <sup>1)</sup> in 2-4-Dichlor-8-naphtylamin. Die Umsetzung erfolgt glatt; nur bleibt ein kleiner Theil des Dichlornaphtols (Schmp. 132<sup>0</sup>) unverändert. Das 2-4-Dichlor-8-naphtylamin schmilzt bei 116—117<sup>0</sup>; sein Hydrochlorat <sup>2)</sup> bei 204—205<sup>0</sup>. Die Diazoverbindung, mit Alkohol oder mit Zinnchlorür und Kupferchlorid <sup>3)</sup> behandelt, lieferte das 2-4-Dichlornaphtalin, welches aus Alkohol in hübschen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 60—61<sup>0</sup> krystallisirte <sup>4)</sup>.

Wir haben somit die merkwürdige Erscheinung zu verzeichnen, dass sich in der Reihe der zehn isomeren Dichlornaphtaline, obwohl deren Schmelzpunkte sich auf mehr als hundert Grade (34.5<sup>0</sup>—136<sup>0</sup>) vertheilen, zwei Isomere befinden, welche bei fast genau derselben Temperatur schmelzen, nämlich das von mir mit Kirchhoff <sup>5)</sup> synthetisch erhaltene 2-8-Dichlornaphtalin (Schmelzpt. 61.5<sup>0</sup>) und die vorliegende 2-4-Verbindung:



Man sieht, dass die beiden Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit in der Constitution besitzen, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften zeigt; wir betrachten es als unsere nächste Aufgabe, die chemischen Verschiedenheiten beider Isomeren genügend festzustellen und sichere Unterscheidungsmerkmale für dieselben aufzufinden.

Die von mir gewählte synthetische Methode gegen alle möglichen Einwürfe sicher zu stellen, kann erst die Aufgabe einer ausführlichen Darlegung sein, welche an anderer Stelle erscheinen wird, sobald unsere Versuche abgeschlossen sind. Immerhin ist es ein bei der Schwierigkeit des Gegenstandes sehr werthvoller Beweis für die Zuverlässigkeit der synthetischen Methode, dass in neuester Zeit mehrere andere Forscher unabhängig von mir dieselben Schlüsse aus ihren Versuchen in der Naphtalinreihe gezogen haben, zu welchen unsere Arbeiten führen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 361, 363.

<sup>2)</sup> Auch aus dem isomeren 5-7-Dichlor-8-naphtylamin (Schmelzpunkt 84<sup>0</sup>) lässt sich entgegen der Angabe Cleve's ein Chlorhydrat (Schmelzpunkt ungefähr 205<sup>0</sup>) erhalten.

<sup>3)</sup> Vergl. Ann. Chem. Pharm. 247, 333 u. 337.

<sup>4)</sup> Sämmtliche hier erwähnten Verbindungen sind durch Analysen festgestellt.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 379.

Reverdin und Nölting<sup>1)</sup> hatten zuerst die Ansicht bestimmt ausgesprochen, dass zwei Dichlornaphtaline vom Schmelzpunkt 61° existirten und Cleve<sup>2)</sup> hatte derartige Chloride aus zwei verschiedenen  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphtalinsulfosäuren erhalten. Während nun Cleve früher bei einer dieser Reactionen eine innere moleculare Umlagerung annahm, hat er nach seinen neuesten Versuchen die Ansicht gewonnen, dass die beiden so erhaltenen Chloride nicht identisch, sondern isomer seien und giebt denselben die nämliche Formeln, welche wir durch unsere synthetischen Versuche ermittelten. Die Arbeiten Cleve's ergänzen sich demnach mit den unsrigen in erfreulicher Weise derart, dass die einzige scheinbar gut beglaubigte Thatsache, welche man gegen meine Ansicht<sup>3)</sup> von der Beständigkeit der isomeren Reihen von Naphtalinderivaten in's Feld führen konnte, als widerlegt zu betrachten ist. Wir kennen in der That, wenn wir von den auf andere Weise zu erklärenden<sup>4)</sup> Umsetzungen der Sulfosäuren mit Wasser oder Schwefelsäure in der Hitze absehen, nunmehr keinen einzigen Fall von Umlagerung eines Naphtalinderivates in ein anderes stellungs-isomeres Derivat.

Auch Armstrong<sup>5)</sup> hat neuerdings die Beobachtung gemacht, dass es zwei Dichlornaphtaline von sehr ähnlichem Schmelzpunkte giebt; allerdings findet er den Schmelzpunkt des »verschiedenkernigen« (2-8-) Dichlornaphtalins 2.5° höher als den der 1-3-Verbindung. Indessen ist Armstrong der Ansicht, dass durch die Synthesen aus *m*- und *p*-Chlorphenylparaconsäure die Constitution der 2-8- und 3-8-Dichlornaphtaline noch nicht mit Sicherheit entschieden sei, »da« — ich kann nur nach dem Referat in der Chemikerzeitung citiren, da mir das Original vor der Hand nicht zugänglich ist — »der Ursprung des Hydroxyls in »unseren« Naphtolderivaten nicht bestimmt werden kann.«<sup>6)</sup> In der That ist bei den Chlorphenylparaconsäuren ein Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden und es war von vornherein nicht widersinnig, z. B. von einer *p*-Chlorphenylparaconsäure statt des

1) La constitution de la naphtaline et de ses dérivés, (Mühlhausen, bei Bader's Wittwe & Co.), Seite 48.

2) Diese Berichte XIX, 2182; XXI, 3275.

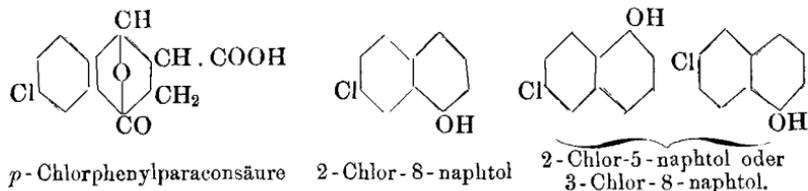
3) Ann. Chem. Pharm. 247, 308.

4) Dasselbst Seite 309. — Ueber die Umwandlungen der Naphtylaminsulfosäuren habe ich besondere Versuche angestellt, auf die ich in nächster Zeit zurückzukommen gedenke.

5) Loc. cit.

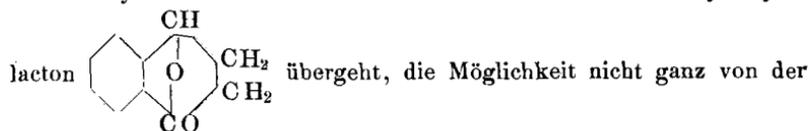
6) »Erdmann and Kirchhoff have indeed put forward the view that  $\eta$ -dichloronaphtalene is the 1:3 modification, but their method cannot be regarded as trustworthy, as the origin of the hydroxyl in their naphtol derivatives cannot be determined« (Abstracts 1888/89, pag. 107).

2-8-Chlornaphtols das 2-5- oder, was dasselbe ist, das 3-8-Chlornaphtol abzuleiten:



Armstrong's Misstrauen gegen unser Verfahren hat demnach darin seinen Grund, dass wir es unterliessen, die aus den drei Chlorphenylparaconsäuren durch blosse Kohlensäureabspaltung entstehenden Chlorphenylisocrotonsäuren in reinem Zustande zu isoliren und dann weiter in die Chlornaphtole zu verwandeln; ein Versäumniss, das gelegentlich nachgeholt werden soll, aber dadurch veranlasst war, dass die Weiterumwandlung der Chlorphenylisocrotonsäuren in Chlornaphtole, wenigstens bei der Ortho- und der Paraverbindung, besonders leicht von statten geht und daher die Crotonsäuren nur in sehr geringer Menge erhalten wurden. Indessen scheinen mir die Beobachtungen mit Phenylisocrotonsäure, sowie die eben mitgetheilten mit Dichlorphenylisocrotonsäure den Mechanismus der Naphtolsynthese bereits genügend aufzuklären; Armstrong dürfte kaum im Stande sein, eine Formulirung zu finden, nach der sich beispielsweise aus einer *p*-Chlorphenylisocrotonsäure ein 2-Chlor-5-naphtol ungezwungen ableiten liesse. Jedenfalls ist ausgeschlossen, dass die Synthese regelmässig in dem eben angedeuteten Sinne verläuft: es müsste dann z. B., da aus *o*-Chlorphenylparaconsäure das Anadichlornaphtalin (Schmelzpunkt 107°) entsteht, die Ana- mit der Perireihe des Naphtalins vertauscht werden, und das höchst eigenartige Verhalten der Periverbindungen, ihre Aehnlichkeit mit den Orthoverbindungen, ihre Neigung zur Wasserabspaltung würde wieder ganz unverständlich werden.

Immerhin dürfte man bei Berücksichtigung der eigenthümlichen Beziehungen, welche zwei in der sogenannten  $\gamma$ -Stellung befindliche Kohlenstoffatome zeigen, speciell bei Berücksichtigung des Umstandes, dass Phenylisocrotonsäure ausserordentlich leicht in das Phenylbutyrolacton



Hand weisen, dass unter Umständen eine Umlagerung im oben angedeuteten Sinne stattfindet. Schon die grosse Beständigkeit des Phenylbutyrolactons — dasselbe lässt sich, wie bereits Jayne<sup>1)</sup> fand,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 103.

ganz unzersetzt erhitzen und destilliren — macht jedoch einen derartigen Verlauf der Naphtolsynthese sehr unwahrscheinlich. Und im vorliegenden Falle ist eine solche Umlagerung dadurch völlig ausgeschlossen, dass aus *m*- und *p*-Chlorphenylparaconsäure zwei verschiedene Chlornaphtole und Dichlornaphtaline entstehen. Denn dass *p*-Chlorphenylparaconsäure statt des 2-Chlor-8-naphtols durch Umlagerung 3-Chlor-8-naphtol, *m*-Chlorphenylparaconsäure aber umgekehrt statt des 3-Chlor-8-naphtols das 2-Chlor-8-naphtol liefern sollte, ist undenkbar, weil eine Umlagerung eine labile Form voraussetzt, welche in die stabile übergeht, die nicht unter denselben Bedingungen sich wieder zurückverwandeln kann.

Es ist somit als völlig sicher zu betrachten, dass dem bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalin die Constitution 3-8- zukommt, während die 2-8-Verbindung bei etwa 61.5° schmilzt. Ob letzterer Körper bei besonders sorgfältiger Reinigung seinen Schmelzpunkt ein wenig höher zeigen wird, was besser mit den Beobachtungen Armstrong's im Einklang stehen würde, vermag ich noch nicht anzugeben.

### 635. Rud. Weber: Ueber Libellen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die so vielfach an Nivellirinstrumenten, auch an physikalischen und chemischen Apparaten angebrachten Glaslibellen erleiden in sehr vielen Fällen eine namhafte Verminderung ihrer Genauigkeit, indem sich im Innern der Röhren, meistens erst nach Jahresfrist, krystallinische Gebilde erzeugen, welche die Beweglichkeit der Blase abmindern.

Nun ist es den Mechanikern lange bekannt, dass, wenn der zur Füllung wegen seiner Beweglichkeit bei feineren Instrumenten allgemein benutzte Aether durch Feuchtigkeit merklich verunreinigt ist, nach sehr kurzer Zeit schon diese Krystallabsätze sich bilden.

In den Kreisen der Fachtechniker ist ferner allgemein bekannt, dass, seitdem das weiche Glas auf dem Markte modern geworden und die reelle Waare zurückgedrängt ist, nun auch gute, d. h. haltbare Instrumente dieser Gattung sich darum so schwer erzielen lassen, weil es an diesem reell beschaffenen Glase im Grosshandel fehlt. Bei den vielfachen Berührungen mit den renommirtesten Mechanikern ist mir oft der Wunsch ausgesprochen worden: Schaffen Sie uns bei