

schlägt. Man giebt dann noch einen kleinen Ueberschuss von Eisenchlorid zu, bis eine schwache Trübung entsteht, und lässt auf dem Wasserbade erkalten. Man erhält eine eisenhaltige Verbindung, welche in prächtigen, gelben, quadratischen Blättchen krystallisirt. Dieselbe ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Schmelzpunkt 155—160° C.

Um aus diesem Eisensalz die Base der bei der Oxydation sich bildenden Azoniumverbindung zu erhalten, wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die prächtig gelbgrün fluorescirende, ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein gelbes, zähflüssiges Oel, das auf keine Weise in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte. Die Base bildet mit Mineralsäuren beständige Salze, die in verdünnter, neutraler Lösung schön grüngelb fluoresciren, und entspricht auch im Uebrigen das Verhalten der Base vollständig dem der bisher bekannten Azoniumverbindungen. — Schliesslich wurde noch versucht, ob sich bei der Einwirkung von Benzil auf Aethyltoluylendiamin, bei welcher sich nach den Untersuchungen von Witt dieselbe Azoniumbase bilden muss, ein besser krystallisirendes Product gewinnen liesse. Der Versuch ergab ganz dasselbe Resultat: auch hier ein gelbes, zähes Oel, das im Uebrigen genau dieselben Eigenschaften zeigte wie das vorhin beschriebene.

41. Richard Meyer: Ueber einige Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Körper der Fluoresceingruppe habe ich auch einige Beobachtungen über die Einwirkung der Phtalsäure auf Phenole gemacht, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

Phtalylchlorid und β -Naphthol.

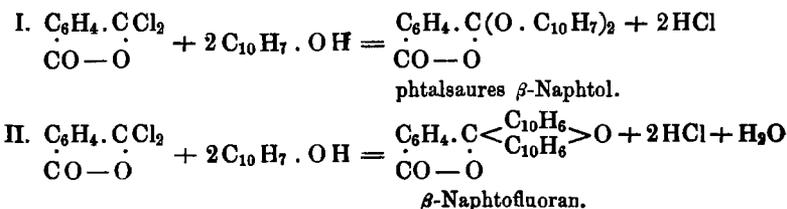
Schon früher ist mitgetheilt worden, dass Phtalylchlorid und β -Naphthol auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung auf einander einwirken¹⁾. Das Product ist eine indifferente Substanz, welche durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge von den unverändert gebliebenen Antheilen der reagirenden Körper getrennt, und

¹⁾ Diese Berichte 24, 1414.

dann durch Umkrystallisiren, zuerst aus Eisessig, darauf aus Alkohol, gereinigt wurde. Es erscheint so in kleinen, farblosen Blättchen, welche bei 115—117° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Fluorescenz lösen. Aus den Analysen wurde die Formel $C_{28}H_{16}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ abgeleitet und der Körper als das Fluoran des β -Naphthols angesehen. Eine nähere Untersuchung hat aber gezeigt, dass diese Auffassung nur theilweise richtig war. Kocht man die Substanz nämlich mit alkoholischem Kali, so scheiden sich, wie bereits angegeben, feine farblose Nadelchen aus, welche auch in kochendem Alkohol fast unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich sind. Sie erwiesen sich bei näherer Prüfung als phtalsaures Kalium. Die aus ihnen abgeschiedene Säure zwischen Uhrgläsern erhitzt, liess Wasserdampf entweichen und sublimirte dann in den bekannten langen Nadeln des Phtalsäureanhydrides, welche noch durch den Schmelzpunkt 128—130° identificirt wurden. — Die von dem phtalsauren Kalium abfiltrirte Lösung wurde von Alkohol befreit und dann mit Salzsäure übersättigt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich nach dem Auswaschen nur theilweise wieder in Natronlauge löste. Von dem Rückstande [a] abfiltrirt, wurde die Lösung abermals mit Salzsäure übersättigt und dabei ein Niederschlag [b] erhalten, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisirt, durch den Schmelzpunkt 120—122°, sowie durch eine mittels Chloroform und Natronlauge erzeugte blaue Färbung als β -Naphthol erkannt wurde. — Der eine der bei der Einwirkung von β -Naphthol auf Phtalylchlorid entstehenden Körper ist also nichts anderes als der Phtalsäureäther des β -Naphthols.

Der in Alkali unlösliche Rückstand [a] wurde gewaschen und getrocknet. Sein Schmelzpunkt liess sich, da der Körper noch nicht rein war, nur annähernd zu etwa 290° bestimmen. In Schwefelsäure löste sich die Substanz mit sehr starker rothgelber Fluorescenz; zur weiteren Reinigung und näheren Untersuchung war ihre Menge zu gering. Doch geht aus den weiter unten mitgetheilten Versuchen unzweifelhaft hervor, dass in ihr thatsächlich das gesuchte β -Naphthofluoran vorlag.

Die Reaction zwischen Phtalylchlorid und β -Naphthol verläuft demnach in zwei Richtungen:



Bei I., welches die Hauptreaction ist, greift das Phtalylehlorid in die Hydroxylgruppen der beiden Naphtolmoleküle ein; bei II. in die Naphtalinkerne derselben. Ob übrigens dem phtalsäuren β -Naphtol die oben formulirte unsymmetrische Structur des Phtalylehlorides oder die symmetrische der Phtalsäure zuzuschreiben ist, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Versuche, die beiden Reactionsproducte ohne Zerstörung des einen von einander zu trennen, waren ohne Erfolg; doch können wohl dem Naphtoläther, welcher den vorherrschenden Bestandtheil des untersuchten Productes bildet, im Grossen und Ganzen die angegebenen Eigenschaften zugeschrieben werden.

β -Naphtofluoran.

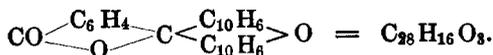
Da es auf dem beschriebenen Wege nicht gelungen war, das β -Naphtofluoran in grösseren Mengen zu gewinnen, so habe ich gemeinsam mit Hrn. stud. Erich Saul Versuche in anderer Richtung angestellt. Nachdem sich gezeigt hatte, dass das Phtalylehlorid mit dem Hydroxyl des β -Naphtols leichter reagirt, als mit dem Naphtalinkern, dachten wir die Hydroxylgruppe vor diesem Eingriffe zu schützen, indem wir das β -Naphtol in Form seines Benzoates anwandten. Doch fanden wir, dass Phtalylehlorid sich gegen den Benzoësäure- β -Naphtolester vollkommen indifferent verhält.

Es wurde daher nun Phtalsäureanhydrid mit β -Naphtol erhitzt. Kocht man beide Körper mit einander, so tritt indessen leicht Verharzung ein, und wir zogen es daher vor, die Einwirkung auf dem Oelbade bei einer genau geregelten Temperatur und während einer längeren Zeit sich vollziehen zu lassen. So konnte die Verbindung auch erhalten werden; die Ausbeuten blieben aber, trotzdem die Bedingungen auf das verschiedenste abgeändert wurden, stets nur geringe, während sich ein grosser Theil der Componenten in dem Reactionsproducte unverändert vorfand.

Beispielsweise wurden 28.8 g β -Naphtol und 14.8 g Phtalsäureanhydrid während 16 Stunden im Oelbade auf einer Temperatur von 220° erhalten; darauf die Masse mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet, und schliesslich wiederholt aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug 2.7 g der einmal umkrystallisirten Substanz. — Die Verbindung scheidet sich bei raschem Erkalten der essigsäuren Lösung in glänzenden Blättchen ab; bei langsamer Abkühlung in farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 293° . — In kochendem Alkohol ist der Körper nicht merklich löslich; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit der bereits erwähnten gelbrothen Fluorescenz. Wasser fällt anscheinend die unveränderte Verbindung wieder aus. Erwärmt man die Schwefelsäure-

lösung, so färbt sie sich viel dunkler, die Fluorescenz verschwindet und Wasser giebt dann einen dunkelrothen Niederschlag.

Die Analysen führten zur Formel des β -Naphthofluorans,



Analysen: Ber. Proc.: C 84.0, H 4.0; gef. Proc.: C 84.39; 84.13, H 4.32, 4.48.

Die Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel darüber, dass er eine dem Fluoran entsprechende Constitution besitzt, insbesondere, dass er auch den, für dieses charakteristischen Pyronring enthält. Uebrigens könnte das β -Naphthofluoran möglicherweise in drei isomeren Modificationen auftreten: zwei symmetrischen und einer unsymmetrischen; doch haben wir die Bildung verschiedener Verbindungen nicht beobachtet.

α -Naphthofluoran.

Das β -Naphthofluoran ist isomer mit dem entsprechenden Derivate des α -Naphtols, welches Grabowski durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid und α -Naphtol erhielt¹⁾, und welches man passend als α -Naphthofluoran bezeichnen kann. Zur Vergleichung mit der β -Verbindung haben wir auch den Grabowski'schen Körper dargestellt. 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. α -Naphtol wurden etwa 1 Stunde im Oelbad auf 280° erwärmt. Die Schmelze wurde mit Natronlauge ausgekocht, durch Behandeln mit Alkohol von anhaftenden Unreinigkeiten befreit, und darauf mehrmals theils aus Xylol, theils aus Eisessig, unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. Die Ausbeuten waren sehr viel besser als bei der Darstellung der β -Verbindung. — Die Substanz schießt aus kochendem Xylol in farblosen, glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln an. Der Schmelzpunkt liegt bei 300°. — Die Analyse bestätigte die von Grabowski ermittelte Zusammensetzung:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{28} \text{H}_{16} \text{O}_3$ Proc.: C 84.0, H 4.0; gef. Proc.: C 84.19, H 3.94.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das α -Naphthofluoran mit gelbrother Farbe, auffallender Weise aber fast ohne Fluorescenz. Wasser fällt aus dieser Lösung hellröthliche Flocken aus. Wird die Schwefelsäurelösung erhitzt, so färbt sie sich zuerst dunkelbraun, schliesslich schmutzig carmoisinroth. Giesst man sie nun in Wasser, so fällt, wie schon Grabowski angiebt, ein dunkelrother Körper aus. Zuweilen erhält man auf Zusatz von Wasser auch eine kirschrothe Lösung, welche erst allmählich dunkelrothe Flocken abscheidet.

¹⁾ Diese Berichte 4, 661.

Das α -Naphthofluoran kann nur in einer Modification von symmetrischer Structur auftreten. Das Fehlen einer starken Fluorescenz seiner Schwefelsäurelösung ist vielleicht auf eine, bereits in der Kälte eintretende, chemische Umwandlung zurückzuführen. Verliert doch die Schwefelsäurelösung des β -Naphthols schon bei gelindem Erwärmen ihre Fluorescenz. Auch die Hydrofluoransäure¹⁾, welche unzweifelhaft den Pyronring enthält, zeigt in schwefelsaurer Lösung keine Fluorescenz; sie löst sich erst bei gelindem Erwärmen mit rother Farbe, wobei sie aber in das entsprechende Phtalidin verwandelt wird.

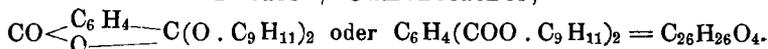
Phtalylchlorid und ψ -Cumenol, $C_6H_2(CH_3)_3.OH$.

Das ψ -Cumenol wurde durch Einwirkung von salpetriger Säure auf krystallisirtes ψ -Cumidin bereitet. Für letzteren Zweck diene eine technische Base, welche aber zuvor in das schwerlösliche Nitrat übergeführt und aus diesem, nachdem es noch durch Umkrystallisiren gereinigt worden, wieder abgeschieden wurde. — Das Phenol wurde durch Ueberdestilliren mit Wasserdampf, Auflösen in Natronlauge, Wiederausfällen und zuletzt durch anhaltendes Bearbeiten auf dem Thonteller gereinigt. Es zeigte den Schmelzpunkt 67° ; mit Eisenchlorid gab es keine Reaction.

5.4 g ψ -Cumenol und 4.0 g Phtalylchlorid reagirten auf dem Wasserbade unter starker Salzsäureentwicklung. Die Reaction war in ziemlich kurzer Zeit beendet. Das Rohproduct wurde durch Auskochen mit Natronlauge gereinigt. Es wurden so 6.5 g einer indifferenten Substanz erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in grossen, glänzenden Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt $118-119^\circ$; er blieb bei mehrfachem Umkrystallisiren constant. In conc. Schwefelsäure lösen sich die Krystalle ohne Farbe und ohne Fluorescenz.

Die Analysen führten zur Formel des

Phtals- ψ -Cumenoläther,



Analysen: Ber. Proc.: C 77.6, H 6.4; gef. Proc.: C 77.7, 77.5, H 6.2, 6.5.

Ein Fluoran war in diesem Falle auch in kleinen Mengen nicht entstanden. Der Versuch, ein solches durch Verschmelzen von ψ -Cumenol mit Phtalsäureanhydrid unter Mitwirkung von Schwefelsäure zu erhalten, führte nur zu einem schmierigen ganz verharzten Product.

Phtalylchlorid und p -Kresol.

Nach den mit β -Naphthol und ψ -Cumenol gemachten Erfahrungen schien es von Interesse, auch noch das Verhalten des p -Kresols

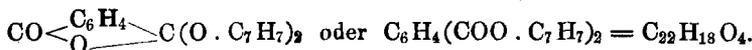
¹⁾ Diese Berichte 25, 1388, 2119.

gegen Phtalylchlorid kennen zu lernen, weil dieses Phenol mit Phtalsäureanhydrid ein Fluoran giebt¹⁾.

Gleiche Theile *p*-Kresol (aus *p*-Toluidin) und Phtalylchlorid wurden mit einander gemischt; sie begannen schon bei gewöhnlicher Temperatur zu reagiren. Auf dem Wasserbade wurde die Reaction stürmisch und war in etwa 10 Minuten anscheinend beendet; doch wurde die Masse noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct erstarrte beim Erkalten zu einer firnissartigen Masse, aus welcher durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge die entstandene Verbindung zunächst als farblose, amorphe Substanz erhalten wurde. In Eisessig, heissem Alkohol, Chloroform u. s. w. löste sie sich überaus leicht und verrieth zunächst wenig Neigung zur Krystallisation. Eine Probe löste sich in concentrirter Schwefelsäure farblos und mit einer ganz schwachen, kaum bemerkbaren Fluorescenz. Schliesslich schoss der Körper bei längerem Stehen der eisessigsäuren Lösung in grossen farblosen, glänzenden Prismen an. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig constant bei 83—84°. — Die gereinigte Verbindung zeigte in der Schwefelsäurelösung durchaus keine Fluorescenz.

Die Analysen führten zur Formel des

Phtals-Kresoläthers,



Analysen: Ber. Proc.: C 76.30, H 5.20; gef. Proc.: C 76.82, 76.41, H 5.70, 5.65.

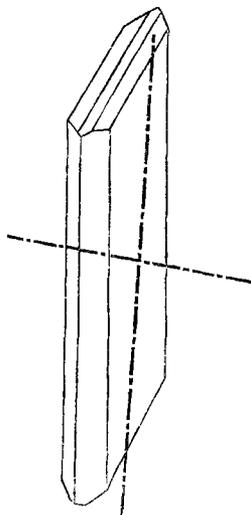
Ein Verseifungsversuch bestätigte das Ergebniss der Analyse. Derselbe wurde mit alkoholischem Kali ebenso durchgeführt, wie der oben bei dem Product aus β -Naphthol und Phtalylchlorid beschriebene. Er lieferte einerseits Phtalsäure, welche in Form ihres Anhydrides mit dem Schmelzpunkt 128—130° charakterisirt wurde; andererseits *p*-Kresol, welches der angesäuerten Lösung mit Aether entzogen und von etwas Phtalsäure durch Sodalösung getrennt wurde. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure erstarrte es krystallinisch und gab mit Eisenchlorid die, für das *p*-Kresol charakteristische, blaue Reaction.

Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf *p*-Kresol ist also wesentlich nur der Aether entstanden. Die schwache Fluorescenz, welche das Rohproduct in schwefelsaurer Lösung zeigte, deutet darauf hin, dass auch eine sehr geringe Menge des *p*-Kresofluorans dabei gebildet wird.

Die aus Eisessig angeschossenen Krystalle des phtalsäuren *p*-Kresols hatte mein College, Hr. Prof. Dr. J. Kloos, die Güte zu

¹⁾ Baeyer u. Drewsen, Ann. d. Chem. 212, 340.

messen. Nach seinen Mittheilungen bilden die Krystalle dünne,



schmale Tafeln, welche bis zu 13 mm Kantenlänge messen. Das vorherrschende Flächenpaar wird von Säulenflächen, und am Ende von einem schief aufgesetzten pyramidalen Flächenpaar begrenzt. Das andere Ende ist stets abgebrochen. Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe unter dem Polarisationsmikroskop ergab im Durchschnitt mehrerer Messungen einen Winkel von $13^{\circ} 50'$ mit den Säulenkanten. In der nebenstehenden Figur ist durch die gestrichelt punktirten Linien die Lage der optischen Elasticitätsaxen gegenüber den kristallographischen Elementen angedeutet. Axenaustritt ist durch das vorherrschende Flächenpaar nicht wahrzunehmen; ebensowenig ergaben Spaltungsblättchen, hierauf untersucht, ein positives Resultat. — Der Prismenwinkel

konnte am Reflexionsgoniometer mit grosser Schärfe zu $110^{\circ} 11'$ gemessen werden; der Winkel der Pyramidenflächen dagegen, wegen unvollkommener Spiegelung, nur angenähert zu $125^{\circ} 1'$. Die schmale abstumpfende Fläche der Pyramidenpolkante ist dieser gerade aufgesetzt, was den monosymmetrischen Charakter des Krystallsystems bestätigt. — Die Neigung der Pyramidenpolkante zur Säulenkante beträgt etwa 66° . — Zur Anfertigung von Präparaten für die genauere Erforschung der optischen Verhältnisse waren die Krystalle nicht geeignet; jedenfalls aber liegt die optische Axenebene senkrecht zum vorherrschenden Flächenpaar.

Braunschweig. Technische Hochschule. Laboratorium für
analyt. u. techn. Chemie.

42. P. Walden: Ueber die vermeintliche optische Activität der Chlorfumarsäure und über optisch active Halogen- bernsteinsäure.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach der van 't Hoff'schen Betrachtungsweise ist bei organischen Körpern optische Activität nur möglich beim Vorhandensein eines »asymmetrischen« Kohlenstoffatoms; mit dem Verlust der Asymmetrie des Kohlenstoffs, sowie mit dem Uebergang der einfachen in eine Doppelbindung ist daher auch ein Verlust der Activität verbunden.