

**52. Wilhelm Wislicenus und Otto Penndorf:  
Notiz über den Äthylester der Naphthalsäure.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1912.)

Die Naphthalsäure läßt sich nach Graebe<sup>1)</sup> nicht direkt esterifizieren, da sie sich in ihr Anhydrid verwandelt. Den Dimethylester haben Behr und Dorp<sup>2)</sup> aus dem Silbersalz und Jodmethyl, Graebe aus der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat erhalten. Den Diäthylester hat kürzlich Errera<sup>3)</sup> auf dem Umwege über den Dimethylester durch Kochen mit Äthylalkohol und einer kleinen Menge von Natriumäthylat dargestellt. Er beschreibt ihn als in farblosen Krystallen krystallisierend, die bei 54.5° schmelzen.

Da wir die gleiche Substanz vor Jahren in Händen hatten<sup>4)</sup>, können wir Erreras Angaben in einigen Richtungen vervollständigen. Wir hatten den Ester in annähernd quantitativer Ausbeute durch mehrstündiges Erhitzen von naphthalsaurem Silber mit Jodäthyl auf 100° erhalten. Er siedet unter einem Druck von 19 mm unzersetzt bei 238—239°. Das dickflüssige Destillat erstarrt langsam. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Ester in farblosen, glänzenden Blättchen, die äußerlich dem krystallisierten Naphthalin gleichen und bei 59—60° schmelzen<sup>5)</sup>.

0.2716 g Sbst.: 0.7019 g CO<sub>2</sub>, 0.1449 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.6, H 5.9.  
Gef. » 70.5, » 6.0.

Charakteristisch ist die blaue Fluoreszenz, welche die Lösung des Esters in konzentrierter Schwefelsäure zeigt.

Wie Errera, hatten wir beabsichtigt, den Naphthalsäureester als »Esterkomponente« zu Kondensationen gleich dem Phthalsäureester<sup>6)</sup> zu benutzen, und haben bei zahlreichen Versuchen das gleiche ungünstige Resultat gehabt. Mit verschiedenen, sonst sehr wirksamen »Methenkomponenten«<sup>7)</sup>, wie Essigester, Propionsäureester, Acetophenon war er nicht in Reaktion zu bringen. Mochte man Natrium

<sup>1)</sup> A. **340**, 247 [1905]. <sup>2)</sup> A. **172**, 273 [1874]. <sup>3)</sup> G. **41**, I, 190 [1911].

<sup>4)</sup> Penndorf, Diss., Tübingen 1906.

<sup>5)</sup> Wir fanden den Schmelzpunkt mithin 6° höher als Errera, aber in Übereinstimmung mit Ranfaldi (R. A. L. **15**, I, 722 [1906]), der die Substanz vor Errera erhalten hat.

<sup>6)</sup> W. Wislicenus, B. **20**, 593 [1887]; A. **246**, 347 [1888].

<sup>7)</sup> Vergl. B. **43**, 1824 [1910].

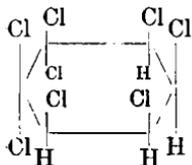
oder Natriumäthylat als Kondensationsmittel benutzen, diese bei niederer oder höherer Temperatur anwenden, immer wurde der Naphthalsäureester fast vollständig und unverändert wieder gewonnen. Die Ursache dieser Reaktionsträgheit wird vermutlich in das Kapitel der »sterischen Hinderungen« gehören.

### 53. T. v. d. Linden: Über die Addition von Chlor an Dichlor-benzole.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Die Produkte, welche durch Addition von Chlor an Benzolkohlenwasserstoffe gebildet werden und als mehrfach chlorierte Hexamethylene zu betrachten sind, spalten bekanntlich häufig sehr leicht drei Moleküle Salzsäure ab unter Bildung von chlorierten Benzolkohlenwasserstoffen<sup>1)</sup>. Wenn man bei der Konfigurationsbestimmung von *cis-trans*-Isomeren stets annimmt, daß zwei in *cis*-Stellung befindliche Gruppen viel leichter mit einander in Reaktion treten als zwei in *trans*-Stellung, so liegt es auch hier nahe, anzunehmen, daß die Salzsäureabspaltung nur dann leicht stattfinden wird, wenn jedes Paar von den als Salzsäure austretenden Wasserstoff- und Chloratomen sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befindet. Diese Annahme veranlaßte denn auch die älteren Untersucher dazu, für das  $\beta$ -Benzol-hexachlorid eine *cis*-Formel aufzustellen, weil diese Substanz viel schwerer Salzsäure abspaltet als die anderen Benzolhexachloride.

Unter den möglichen Konfigurationen, welche man den durch Addition von Chlor an Dichlorbenzole entstehenden Produkten zuerteilen kann, befindet sich eine, bei welcher alle sechs addierten Chloratome sich an derselben Seite der Fläche der Kohlenstoffatome befinden. Im Falle der Addition an das *o*-Dichlor-benzol hat dieses Isomere also nebenstehende Formel. Wie man sieht, stehen in dieser Raumformel nur zwei von den Chloratomen mit Wasserstoffatomen an derselben Seite der horizontalen Fläche. Kraft des oben gegebenen Prinzips sollten deshalb nur diese zwei Chloratome leicht als Salzsäure abgespalten werden, während die Abspaltung des dritten Moleküls höchstwahrscheinlich einen größeren Widerstand finden wird. Nach der Abspal-



<sup>1)</sup> Vgl. hierzu auch B. 45, 231 [1912].