

keit erwies sich als Perchlormethan. Das Endreactionsprodukt war ein Gemenge von Perchlorbenzol, Perchloraethan und Perchlormethan; ich habe diese Körper wie üblich nachgewiesen. Schmelzpunkt des Perchloraethans 181° , des Perchlorbenzols 223° , sein Siedepunkt 310° (Thermometer bis 130° im Dpf., Brstd. 720 Mm.)

Der Sauerstoff des Camphers wird wohl zweifellos als Kohlendioxyd eliminirt worden sein.

Eine Uebersicht der bisher gewonnenen Resultate führt zur Annahme, dass fast alle sogenannten aromatischen Substanzen bei erschöpfender Chlorirung Perchlorbenzol oder eventuell Perchlordiphenyl liefern werden; eine Ausnahme hiervon dürften einige sehr sauerstoffreiche Körper bilden, indem bei solchen durch den Sauerstoff eine Zertrümmerung aller aromatischer Kerne veranlasst werden kann, so dass in derartigen Fällen ausser Kohlendioxyd nur Chlorkohlenstoffe der Fettreihe entstehen.

Die hier geschilderten Reactionen bei erschöpfenden Chlorirungen sind als eigentliche Verbrennungsvorgänge zu bezeichnen, indem sie immer wieder dieselben Produkte d. h. einzeln, paarweise oder zusammen Perchlorbenzol (Perchlordiphenyl), Perchloraethan und Perchlormethan ergeben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

398. E. Gessner: Zur Kenntniss der Naphtalinsulfinsäuren.

(Eingegangen am 6. October; verlesen in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Ueber diese Säuren scheint bis jetzt nur eine kurze Angabe von Otto¹⁾ vorzuliegen, wornach bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine aetherische Lösung des Naphtalinsulfochlorürs das Natriumsalz der Naphtalinsulfinsäure (naphtalinschwefligen Säure) entsteht. Die Säure selbst wird als ein dickliches, in Wasser schwer lösliches Oel beschrieben, welches sich an der Luft zu Naphtalinsulfosäure oxydirt, durch Zink und Schwefelsäure in Naphtylsulphydrat übergeht. Eine Analyse der Säure — wohl hauptsächlich α Sulfinsäure — ist nicht zu finden.

Ich habe unter diesen Verhältnissen, auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz die Untersuchung der α und β Naphtalinsulfinsäure sowie einiger ihrer Derivate übernommen.

α Naphtalinsulfinsäure.

Um diese Säure zu erhalten, trug ich in eine absolut aetherische Lösung des α Naphtalinsulfochlorürs (20 bis 25 Gr.), welche sich in

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 183.

einem Kolben am Rückflusskühler befand, allmählig und in kleinen Portionen schliesslich bis zum Ueberschuss Natriumamalgam ein; das Erhitzen wurde so lange unterhalten, bis eine Probe der Lösung beim Verdunsten keinen Rückstand hinterliess; hierzu mögen 10 bis 12 Stunden genügen. Ist die Reaction vollendet, so destillirt man den Aether ab, löst die Reactionsmasse, welche der Hauptsache nach aus der Natriumverbindung der α Sulfinsäure und aus Kochsalz besteht, in nicht zu vielem Wasser auf, setzt überschüssige Salzsäure hinzu und dampft stark ein; nach dem Erkalten und mehrstündigem Stehenlassen hatte sich die meiste α Naphtalinsulfinsäure krustig ausgeschieden.

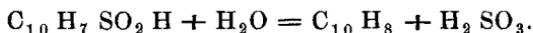
Um die noch gefärbte Säure zu reinigen, stellt man wiederholt ihr Bariumsalz dar und zersetzt es wieder durch verdünnte Schwefelsäure, das Bariumsulfat hält färbende Stoffe zurück; hierauf wird die wässerige Lösung der Sulfinsäure mit Bleicarbonat gekocht, filtrirt und das entstandene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff wieder zerlegt; das Schwefelblei reisst die noch übrigen Verunreinigungen mit sich zu Boden, so dass das Filtrat davon beim Eindampfen rein weisse, krystallinische Sulfinsäure absetzt.

Die Analyse der Säure ergab zur Formel, $C_{10}H_7SO_2H$, stimmende Werthe.

| | gefunden | berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 62.40 | 62.50 |
| Wasserstoff | 4.18 | 4.16 |

Die reine α Sulfinsäure bildet schöne, weisse, glänzende Schüppchen, welche erst bei hoher Temperatur schmelzen; sie löst sich nur schwer in salzsäurehaltigem, weit leichter in reinem Wasser, mässig in Alkohol und spärlich in Aether.

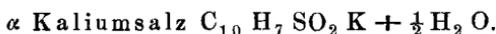
Durch verdünnte Salzsäure wird die Sulfinsäure bei 180° unter Bildung von Naphtalin und schwefliger Säure resp. Schwefeldioxyd und Wasser zersetzt.



Die Spaltungsprodukte wurden in üblicher Weise nachgewiesen; das Naphtalin schmolz bei 79.5° .

In wässriger Lösung fixirt die α Naphtalinsulfinsäure direct Brom und scheint eine gebromte Sulfinsäure zu entstehen.

Die Salze der α Säure bilden seidenglänzende Schüppchen oder Nadeln; sie sind in Wasser und in Alkohol mehrentheils leicht löslich.



Gefd. im entwässerten Salz 16.28, ber. 16.96 pCt. Kalium. Lufttrockne Verbindung gefd. 3.71, ber. 3.75 pCt. Wasser. — Weisse, seidenglänzende Schüppchen, die aus concentrirter wässriger Lösung strahligh gruppirt anschliessen.

α Bariumsalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Wasserfreie Verbindung gefd. 26.54, ber. 26.39 pCt. Barium. Lufttrocknes Salz gefd. 4.89, ber. 4.95 pCt. Wasser. — Bildet feine, seidenglänzende, wenig lösliche Nadeln. 1 Theil des Salzes löst sich in 201 Thln. Wasser von 14^0 und in 50 Thln. siedendem Wasser.

 α Bleisalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Pb + H_2O$.

Entwässertes Salz gefd. 34.85, ber. 35.15 pCt. Metall. Krystallisirte Verbindung lieferte 2.86, ber. 2.97 pCt. Wasser. Dieses entweicht gegen 200^0 , wobei die Verbindung etwas grau wird. — Das Bleisalz krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in langen, verzweigten und seidenglänzenden Nadeln, wird auch von Alkohol reichlich gelöst.

 α Silbersalz $C_{10}H_7SO_2Ag$.

Gefd. 36.32, ber. 36.12 pCt. Metall. Ist wasserfrei. — Weisse, in Wasser wie Alkohol leicht lösliche Schüppchen; können unverändert auf 200^0 und darüber erhitzt werden.

 β Naphtalinsulfinsäure.

Das β Naphtalinsulfchlorür wird durch Natriumamalgam (von teigiger Beschaffenheit) leicht angegriffen. Bei concentrirten aetherischen Lösungen vollzieht sich die Reaction wenigstens zum grossen Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, was bei der α Verbindung nicht der Fall war. Die Zersetzung wurde schliesslich durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig gemacht. Man erhält das Natriumsalz der β Naphtalinsulfinsäure gemischt mit Kochsalz als krystallinisches Pulver; durch Alkohol ist es leicht auszuziehen und zu isoliren. Wird die wässrige Lösung des Salzes mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so fällt die β Naphtalinsulfinsäure direct heraus.

Ihre Analyse ergab die erwarteten Werthe:

| | gefunden | | berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 62.13 | 62.35 | 62.50 |
| Wasserstoff | 4.18 | 4.17 | 4.16 |

Die β Säure bildet ein weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver und ist unterschiedlich von der isomeren α Substanz nahezu glanzlos. Von Alkohol, Aether und reinem Wasser wird die β Substanz nicht gerade schwer gelöst, dagegen kaum von verdünnter Salzsäure, sie schmilzt bei 105^0 und erstarrt wieder bei $84-86^0$. Auffallender Weise wird die β Säure durch verdünnte Salzsäure leichter zersetzt wie α Substanz, nämlich schon bei 150^0 . Auch hier entstehen Schwefeldioxyd und Naphtalin.

Unter den Salzen der β Naphtalinsulfinsäure erwähne ich zuerst das

β Kaliumsalz $C_{10}H_7 \cdot SO_2 K + \frac{1}{2}H_2O$.

Entwässerte Verbindung gefd. 16.13 pCt. Kalium; lufttrocknes Salz gefd. 3.52 pCt. Wasser, ber. s. a. a. O. — Weisse, schwach glänzende Schüppchen, lösen sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

 β Bariumsalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Ba$.

Gefd. 26.48 pCt. Baryum. Anhydrisches Salz. — Weisse, schwach seidenglänzende und ziemlich wenig lösliche Nadeln. 1 Theil des Salzes bedarf 21.5 Thl. Wasser von 15^0 oder 16 Thl. siedenden Wassers zur Lösung; ist somit leichter löslich wie α Verbindung.

 β Calciumsalz $(C_{10}H_7 \cdot SO_2)_2Ca + 3H_2O$.

Wasserfreie Verbindung enthielt 9.31 pCt. Calcium; krystl. Salz gefd. 11.33, ber. 11.34 pCt. Wasser. — Weisses, glanzloses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

 β Magnesiumsalz $(C_{10}H_7SO_2)_2Mg + 6H_2O$.

Entwässertes Salz gefd. 6.02, ber. 5.91 pCt. Magnesium; lufttrockene Verbindung gefd. 21.05, ber. 21.01 pCt. Wasser. — Fettglänzende Schüppchen, die sich leichter in Alkohol wie in Wasser lösen.

Leitet man über eine wässrige Lösung von β Naphtalinsulfinsäure Bromdampf, so wird als weisses Pulver sofort eine Brom- β -Naphtalinsulfinsäure abgeschieden. Auch das Bariumsalz dieser Säure bildet ein weisses, körniges, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht lösliches Pulver.

Das entwässerte Bariumsalz lieferte 19.92 pCt. Metall statt der 20.18 pCt., welche die Formel $(C_{10}H_6BrSO_2)_2Ba$ verlangt, und ist dadurch das Vorkommen einer Monobromsulfinsäure bewiesen.

Wiederholte Versuche, um aus den Chlorüren der isomeren Naphtalindisulfosäuren die entsprechenden Disulfinsäuren zu erhalten, blieben erfolglos. Die in Benzol gelösten Chlorüre wurden von Natriumamalgam auf dem Wasserbade überhaupt gar nicht angegriffen; auch im geschlossenen Rohre bei 150^0 war das Ergebniss kein anderes erhitzte man noch höher, so erfolgte eine langsam zunehmende Verkohlung.

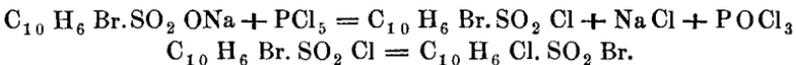
Ich suchte nun diejenige Bromnaphtalinsulfinsäure darzustellen, welche Otto¹⁾ aus dem Bromnaphtalinsulfochlorür mit Natriumamalgam erhalten zu haben glaubte, indessen nicht genauer untersucht hat.

1) Ann. Chem. Pharm. 147, 186.

Das Bromnaphthalinsulfochlorür bildet nach Otto eine olförmige bis terpentinartige, klebrige Masse.

Eine solche Masse erhielt auch ich bei Anwendung des von Otto beschriebenen Verfahrens (Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf das Natriumsalz der Bromnaphthalinsulfosäure). Durch wiederholtes Kochen der aetherischen Lösung dieser Masse mit Thierkohle wurde indessen eine feste Substanz erzielt, welche ich mehrmals aus Aether umkrystallisirte und endlich in schön weissen Nadeln erhielt, die bei 115—116° schmolzen.

Eine vermeintliche Chlorbestimmung zeigte, dass diese Krystalle nicht das vermuthete Bromnaphthalinsulfochlorür sondern ein Chlor-naphthalinsulfobromür seien. In der That wurden bei Zersetzung der Substanz mit Ammoniak u. s. w. als Bromsilber 26.47 pCt. Brom erhalten, während der zuletzt erwähnte Körper 26.19 pCt. liefern sollte. Zunächst wird wohl ein Bromnaphthalinsulfochlorür entstanden sein und aus diesem durch Umglagerung der Halogenatome das Chlorsulfobromür.



Zur Erlangung der dem Chlornaphthalinsulfobromür entsprechenden Chlorsulfinsäure habe ich das Bromür in absolutem Aether gelöst und mit Natriumamalgam zusammengebracht; schon in der Kälte trat eine lebhaft Reaction ein und setzte sich reichlich krystallinische Substanz ab. Die Reactionsmasse wurde in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt und zur Trockne eingedampft; hierauf habe ich die freie Halogensulfinsäure durch Alkohol vom Kochsalz getrennt. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung schied sich die Sulfinsäure theils in Krusten, theils noch ölig aus; sie wurde durch wiederholte Darstellung ihres Bariumsulfates und Zersetzung desselben durch verdünnte Schwefelsäure (Bariumsulfat hält viel Verunreinigung zurück) gereinigt und in weissen Schüppchen schliesslich aus Alkohol in feinen Nadeln erhalten.

Die Analyse ergab zur Formel einer Chlornaphthalinsulfinsäure, $\text{C}_{10} \text{H}_6 \text{ Cl. SO}_2 \text{ H}$, stimmende Werthe:

| | gefunden | berechnet |
|-------------|----------|-----------|
| Kohlenstoff | 52.83 | 52.98 |
| Wasserstoff | 3.12 | 3.09 |
| Chlor | 15.48 | 15.67 |

Das bei der Bestimmung des Chlors nach Carius erhaltene Halogensilber hatte vor und nach dem Glühen im Chlorstrom dasselbe Gewicht und war somit ganz frei von Bromsilber.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung der Chlornaphthalinsulfinsäure Chlorbarium, so entsteht zuerst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit ein pulveriger Niederschlag, der aus siedendem Wasser

in lebhaft glänzenden Schuppen anschoss und die reine Bariumverbindung der Chlornaphtalinsulfinsäure, $(C_{10}H_6Cl.SO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, war. Wasserfreie Verbindung gefd. 23.16, ber. 23.30 pCt. Barium; lufttrocknes Salz gefd. 4.38, ber. 4.40 pCt. Wasser. Von Alkohol wird diese Verbindung fast gar nicht gelöst.

Noch will ich erwähnen, dass aus den alkoholischen Mutterlaugen der rohen öligen Chlornaphtalinsulfinsäure in geringer Menge weisse, glänzende Schüppchen anschossen, welche durch Umkrystallisiren gereinigt und durch die Analyse als eine Naphtalinsulfinsäure erkannt worden sind.

| | gefunden | | berechnet |
|-------------|----------|-------|-----------|
| Kohlenstoff | 62.55 | 62.38 | 62.50 |
| Wasserstoff | 4.15 | 4.16 | 4.16 |

Nach ihren Eigenschaften ist die hier erwähnte Substanz sicher α Naphtalinsulfinsäure. Wie schon erwähnt, war nur sehr wenig von dieser Säure entstanden und ist wohl ihr Auftreten spurweiser Feuchtigkeit im angewandten obschon scheinbar ganz trocknen Aether zuzuschreiben.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

399. Emil Gessner¹⁾: Ueber die erschöpfende Einwirkung des Broms auf einige aromatische Körper.

(Eingegangen am 6. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Halogene verhalten sich bekanntlich bei ihrer Einwirkung auf Körper der Fettreihe sowie der aromatischen Reihe stufenweise analog, und zwar nimmt das Chlor bezüglich der chemischen Energie die erste, das Brom eine mittlere, das Jod die letzte Stelle ein. Dabei nähert sich nach den vorliegenden Angaben das Brom entschieden mehr dem Chlor als dem Jod; wir kennen z. B. ein Perchlornaphtalin und ein Pentabromnaphtalin, dagegen lässt sich aus Jod und Naphtalin kaum ein einziges Substitutionsprodukt erhalten.

Es sind nun in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium zahlreiche organische Substanzen in erschöpfender Weise chlorirt worden und haben sich dabei einfache Reactionsverhältnisse ergeben, indem schliesslich immer wieder dieselben drei bis vier Chlorkohlenstoffe, bez. Perchlorbenzol (Perchlordiphenyl), Perchlormethan und Perchloräthan, erhalten wurden. Unter solchen Verhältnissen hatte es ein

¹⁾ Herr Gessner weilt leider nicht mehr unter den Lebenden. Der hoffnungsvolle junge, erst einundzwanzigjährige Mann, ebenfalls Mitglied unserer Gesellschaft, erlag nach wenigen Tagen einem heftigen Typhus. Von befreundeter Seite her ist für demnächst eine kurze Lebensskizze in Aussicht gestellt worden. Merz.