

Um nun zu ermitteln, wie viel Chrom als Chromsäure in der Substanz enthalten sei, wurde dieselbe in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Chromsäure darin nach der Methode von Schwarz maassanalytisch mit Eisendoppelsalz bestimmt.

I. 1.1310 g Subst. oxydirten 0.2053 g Eisen; letztere entsprechen 0.1228 g  $\text{CrO}_3 = 10.84$  pCt.  $\text{CrO}_3$ .

II. 1.0202 g Subst. oxydirten 0.1873 g Eisen; letztere entsprechen 0.1120 g  $\text{CrO}_3 = 10.97$  pCt.  $\text{CrO}_3$ .

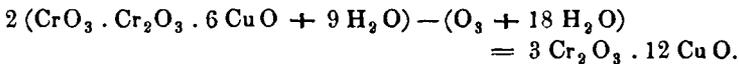
Dem grünen Salze kommt daher die Formel zu:



	Berechnet		Im Mittel gefunden
$\text{Cu}_6$	380.4	42.67	42.39
$\text{Cr}_3$	157.2	17.64	18.14
$\text{O}_{12}$	192	21.53	—
$9 \text{H}_2\text{O}$	162	18.16	17.69
	891.6	100.00.	

	Berechnet	Gegeben	
$\text{CrO}_3$	11.26	10.84	10.97.

Beim Erhitzen wird das Salz schwarz gefärbt; es dürfte dabei nach folgender Gleichung zerfallen:



Daraus berechnet sich ein Glühverlust von 20.80 pCt.

I. 0.6935 g Subst. verloren beim Glühen 0.1462 g = 21.08 pCt.

II. 0.7284 - - - - - 0.1552 g = 21.30 - .

	Berechnet	Gegeben	
Glühverlust	20.80	21.08	21.30.

Teschen, März 1879.

Laboratorium der k. k. Staatsrealsthule.

### 233. Oskar Widmann: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- $\beta$ -sulfonchlorid und über ein neues Trichlornaphtalin.

Vor einiger Zeit habe ich eine Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin und Chlornaphtalin beschrieben<sup>1)</sup>. Im letzten Jahre habe ich diese Untersuchung auch auf die Sulfonchloride des Naphtalins ausgedehnt, was mir von Interesse zu sein schien, da meines Wissens noch Niemand die Einwirkung des freien Chlors auf solche Verbindungen studirt hat.

<sup>1)</sup> On Naftalins klorföreningar, Upsala 1877 und Bull. de la Soc. Chim. T. XXVIII, 505; ferner diese Berichte X, 1841 und Bull. de la Soc. Chim. T. XXVIII, 518.

Das nächste Ziel war, wo möglich Dichloradditionsprodukte darzustellen, die durch geeignete Reactionen ziemlich leicht in Monochlor-sulfonsäure und letztere in Dichlornaphtalin hätten übergeführt werden können. Von diesen sind nämlich gegenwärtig nur 8 von 10 theoretisch möglichen bekannt. Die ausgeführte Untersuchung hat jedoch nicht Diadditionsprodukte, sondern stets Tetraverbindungen ergeben, was übrigens auch bei den Chlornaphtalinen der Fall ist.

Tetrachlorid des Naphtalin- $\beta$ -Sulfonchlorids,  
( $C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$ ) $Cl_4$ .

Trockenes Chlorgas wurde in eine Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung von reinem  $\beta$ -Sulfonchlorid (Spt.  $75^\circ$ ) eingeleitet bis die Gewichtsvermehrung 2 Mol. Chlor entsprach. Der Kolben, in welchem die Reaction vor sich ging, wurde eine Zeit lang in Ruhe gelassen, damit das Gas so viel wie möglich von der gelösten Substanz aufgenommen würde. Um Substitution zu vermeiden, wurde dann der Inhalt in offene Schalen gegossen und das Lösungsmittel durch freiwillige Verdunstung entfernt. Der Rückstand war eine harte Krystallmasse nebst einem flüssigen, dicken, stark riechenden Oel. Die feste Substanz wurde dann einmal aus Eisessig und darauf einige Male aus Chloroform umkrystallisirt, bis sie bei constanter Temperatur schmolz.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden, harten Würfeln, die bei  $131^\circ C.$  schmelzen. Geschmolzen erstarrt sie zu einer glasähnlichen, durchsichtigen Masse. Sie ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und kochendem Eisessig leicht, in Wasser nicht löslich. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht sie in das Kaliumsalz eines Dichlorsulfonsäure über.

	Berechnet	Gefunden
$C_{10}$	32.56	32.82
$H_7$	1.90	2.28
$Cl_5$	48.16	48.33
S	8.69	9.06
$O_2$	8.69	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00.	

Dichlornaphtalin- $\beta$ -sulfonchlorid,  $C_{10}H_5Cl_2 \cdot SO_2Cl$ .

Wie vorher bemerkt, war der erste Zweck der Untersuchung ein Dichlorid darzustellen. Hierzu wurde trocknes Chlorgas in eine Auflösung des Naphtalin- $\beta$ -sulfonchlorids in der eben beschriebenen Weise eingeleitet, aber das Einleiten unterbrochen, sobald die Gewichtsvermehrung 1 Mol. entsprach ( $C_{10}H_7SO_2Cl + Cl_2$ ). Nachdem das Lösungsmittel verdunstet war, blieb ein Oel zurück, das nicht in feste Form übergeführt werden konnte, und das seinem Ansehen nach

dem Naphtalindichlorid ähnelte, welches durch das Einwirken des Chlors auf Naphtalin in passenden Verhältnissen erhalten wird. Man konnte also nicht ohne Grund annehmen, dass das gesuchte Dichlorid gefunden wäre, umso mehr, da eine mit dem Oele angestellte Chlorbestimmung 35.84 pCt. Chlor ergab und ein Dichlorid des Sulfonylchlorids 35.87 pCt. Chlor erfordert. Das Oel wurde deshalb mit alkoholischer Kalilauge gekocht, worauf der Alkohol abdestillirt und das Kaliumsalz der so gebildeten Sulfonylsäure aus Wasser umkrystallisirt wurde. Bei hinreichender Concentration erstarrte die ganze Lösung zu einer Krystallkruste. Diese wurde zwischen Leinwand ausgepresst und getrocknet bis alles Krystallwasser entwichen war, und darauf mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben. Das rohe Sulfonylchlorid wurde zuerst aus Eisessig krystallisirt, da aber dieses Lösungsmittel sehr schlecht reinigt, wurde schliesslich Benzol angewandt, welches viel schneller zum Ziele führt. Bei der Analyse der reinen Substanz erwies sie sich als ein Dichlornaphtalinsulfonylchlorid. Kein Monosubstitut konnte isolirt werden. Das bei dem Chloriren gebildete Oel war also hauptsächlich ein Tetraadditionsprodukt. Die mit dem so bereiteten Sulfonylchloride angestellten Analysen gaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C <sub>10</sub>	40.61	41.08
H <sub>5</sub>	1.69	2.00
Cl <sub>2</sub>	36.04	34.50
S	10.83	11.41
O <sub>2</sub>	10.83	—
	<hr/> 100.00.	

Vollkommen identisch mit diesem ist das Sulfonylchlorid, das man erhält, wenn reines, krystallisirtes Tetrachlorid des Naphtalin- $\beta$ -sulfonylchlorids mit alkoholischer Kalilauge in vollkommener Uebereinstimmung mit dem eben genannten Verfahren behandelt wird. Eine Chlorbestimmung des so erhaltenen Materials ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	35.04	35.77.

Bei der Darstellung des krystallirenden Tetrachlorids wurde, wie früher bemerkt, auch ein Oel erhalten. Dieses Oel, für sich mit alkoholischer Kalilauge und mit Phosphorpentachlorid behandelt, lieferte auch dasselbe Dichlorsulfonylchlorid, wie in den vorigen beiden Fällen.

Gegen Erwarten muss man das Sulfonylchlorid eben so oft umkrystallisiren, wenn es aus reinem, festen Tetrachlorid, als wenn es aus den Oelen bereitet wird.

Das Dichlornaphtalin- $\beta$ -sulfonylchlorid krystallisirt aus Benzol in feinen, weissen, kugelförmig gruppirten Nadelchen, die bei 133° C.

(uncorr.) schmelzen. Die Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich, doch ist die Löslichkeit in vollkommen reinem Zustand geringer als in unreinem. Mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, geht es in eine Dichlornaphtalinsulfonsäure über, die in der nächsten Mittheilung beschrieben ist.

$\zeta$ -Trichlornaphtalin,  $C_{10}H_5Cl_3$ ,

Reines Dichlornaphtalin- $\beta$ -sulfonchlorid wurde mit einer äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid gemischt und die Mischung mit Vorsicht erhitzt, so lange Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid entwichen, worauf die Hitze gesteigert und das gebildete Trichlornaphtalin überdestillirt wurde. Das Destillat wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge behandelt, worauf der rein weisse Rückstand in benzolhaltigem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte die Verbindung in feinen, weissen, weichen Nadeln aus, die constant bei  $56^\circ C.$  schmolzen. Sie ist in kochendem Alkohol schwer, in Benzol leicht, in Wasser nicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
$C_{10}$	51.84	51.47
$H_5$	2.16	3.50
$Cl_3$	46.00	45.73
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100.00.	

Das  $\zeta$ -Trichlornaphtalin enthält mit Sicherheit ein Chloratom in der  $\beta$ -Stellung, weil es aus einem  $\beta$ -Sulfonchlorid dargestellt worden ist. Um einen Ausgangspunkt für die Beurtheilung der Stellung der übrigen Chloratome in dem Naphtalinmolekül zu erhalten, habe ich einige Versuche angestellt, aus demselben eine Phtalsäure darzustellen.

Reines Trichlornaphtalin wurde mit Salpetersäure (1.2 sp. Gew.) in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Tage auf  $150-160^\circ$  erhitzt. Es ging dabei in eine in Wasser lösliche Substanz über, die nach Reinigung in weissen Nadeln aus Wasser krystallisirte. Eine Chlorbestimmung (das Material reichte nicht zu den übrigen Bestimmungen) ergab 26.26 pCt. Chlor. Da die Monochlorphtalsäure 17.70 pCt., Nitrodichlorphtalsäure 25.36 pCt und Dichlorphtalsäure 30.22 pCt. erfordert, muss die erhaltene Säure eine wenn auch etwas verunreinigte Nitrodichlorphtalsäure sein. 2 Chloratome stehen somit in dem Benzolkerne, der bei der Oxydation in die Phtalsäure eingegangen ist.

Dieses dient auch zur Beleuchtung der Constitution des eben beschriebenen Tetrachlorids. Da nämlich die 4 addirten Chloratome in den krystallisirenden Tetrachloriden der Chlornaphtaline an demselben Kerne angelagert sind, kann man annehmen, dass hier alle Chloratome dem nicht substituirten Kerne zugehören; das  $\zeta$ -Trichlornaphtalin würde sonst alle seine Chloratome in demselben Kerne

