

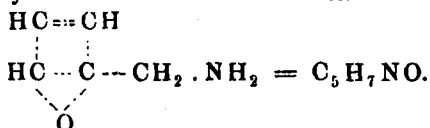
von orangegelber Farbe bestehender Niederschlag heraus, welcher das Platindoppelsalz des Furfurylamins  $[(C_5H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4]$  darstellt. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heissem ziemlich leicht löslich, in concentrirter Salzsäure fast unlöslich.

Die Analysen des im Vacuum getrockneten Salzes bestätigten die oben angegebene Formel:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$
C	19.60	19.80 pCt. <sup>2</sup>
H	2.83	2.64 -
Pt	32.22	32.54 -

Die Ausbeute an Furfurylamin aus dem Nitril der Brenzschleimsäure ist nicht gut und übersteigt nie 20 pCt. des angewendeten Furfuronitrils. Trotzdem ergaben alle anderen von uns versuchten Reduktionsmittel, wie z. B. Natriumamalgam in saurer Lösung, Eisenfeile und Essigsäure u. s. w. nur viel schlechtere Resultate.

Die Constitutionsformel unserer Base muss nach den Untersuchungen Baeyers über die Brenzschleimsäure die folgende sein:



Als unsere nächste Aufgabe betrachten wir die Elimination des im Furfurylamin enthaltenen Sauerstoffs.

Zuletzt wird es vielleicht hier am Platze sein, die Siedepunkte des Furfuronitrils und des Furfurylamins jenen der entsprechenden Benzolverbindungen gegenüber zu stellen:

Furfuronitril  $[C_4H_3O \cdot CN]$  siedet bei 147°

Furfurylamin  $[C_4H_3O \cdot CH_2NH_2]$  siedet bei 145—146°

Benzonitril  $[C_6H_5 \cdot CN]$  siedet bei 191°

Benzylamin  $[C_6H_5CH_2 \cdot NH_2]$  siedet bei 183°.

Wie man sieht, ist die Siedepunktdifferenz zwischen Nitril und Amin in der Benzolreihe bei weitem grösser als in der Furfurgruppe.  
Rom, Istituto Chimico.

## 277 Ad. Claus und O. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf $\beta$ -Naphtholsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

Gegenüber der grossen Leichtigkeit, mit welcher bekanntlich  $\beta$ -Naphthol ätherificirt wird, mit welcher es z. B. durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor in den Phosphorsäureäther übergeführt wird, musste es von Interesse erscheinen, auch die  $\beta$ -Naphtholsulfon-

säure, resp. ein Salz derselben, der Umsetzung mit Phosphorsuperchlorid zu unterziehen. — In der That entstehen bei dieser Reaktion eine ganze Reihe von interessanten Verbindungen, deren Bildung einerseits von der Menge des zur Anwendung kommenden Reagens und andererseits von der Temperatur, bei welcher die Einwirkung stattfindet, abhängt und deren Verschiedenheit wesentlich dadurch bedingt ist, in welcher Weise die  $\beta$ -Naphtholhydroxylgruppe bei der Reaktion in Mitleidenschaft gezogen wird.

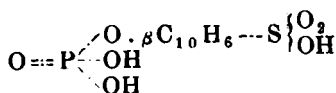
Auf vollkommen entwässertes  $\beta$ -Naphtholsulfonsaures Kali wirkt Phosphorpentachlorid erst bei einer Temperatur von  $50-60^{\circ}$  C. ein, und bei Einhaltung dieser Temperatur scheint nur 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül des Salzes zu reagiren. Nach 1—2stündigem Erhitzen auf  $60^{\circ}$  C. ist ein Gemisch gleicher Moleküle unter ziemlich reichlicher Entwicklung von Salzsäure in eine teigige, weiche Masse verwandelt, die beim Ausschütteln mit Aether alle organische Masse von diesem in Lösung aufnehmen lässt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man einen noch etwas Phosphoroxychlorid einschliessenden Rückstand, dem man dieses durch Zersetzen mit kaltem Wasser vollkommen entziehen kann, ohne dass nennenswerthe Mengen der organischen Substanz dabei verändert und in die wässrige Lösung übergeführt werden. — Offenbar ist bei der Einwirkung als primäres Produkt  $\beta$ -Naphtholsulfonchlorid entstanden, dennoch aber repräsentirt die Reaktionsmasse durchaus nicht einen einheitlichen Körper, sondern ist vielmehr ein Gemenge einer ganzen Reihe von Verbindungen. Diese sind unzweifelhaft durch secundäre Umsetzung der Naphtholhydroxylgruppe mit den entstandenen Chloriden gebildet, und dieser secundären Umsetzung verdankt ebenso unzweifelhaft die bei der Reaktion auftretende Salzsäure ihre Entstehung. — Die einfachste Verbindung, die sich auf diese Weise aus dem  $\beta$ -Naphtholsulfonchlorid ableiten lässt, ist das innere

Anhydrit der Naphtholsulfonsäure:  $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown SO_2 \end{array}$ , entstanden nach

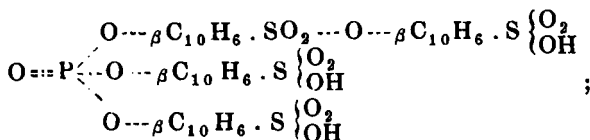
dem Schema:  $C_{10}H_6 \begin{array}{c} \diagup O \\ | \\ \diagdown S \begin{array}{|l} H \\ Cl \\ O_2 \end{array} \end{array}$ ; leider liess sich nicht feststellen, ob

dieser einfachste Ester wirklich entsteht, dass aber die Esterificirung der Naphtholhydroxylgruppen mit  $S \begin{array}{|l} O \\ Cl \end{array}$ -gruppen anderer Moleküle stattfindet und dass auch Phosphoroxychlorid an der Aetherificirung theilnimmt, das haben wir, wenn auch nicht in dem direkt erhaltenen Produkt, so doch mit aller Sicherheit nachgewiesen. Es ist nämlich, wie unsere eingehenden Untersuchungen uns gelehrt haben, nicht möglich, aus der direkt erhaltenen Reduktionsmasse die

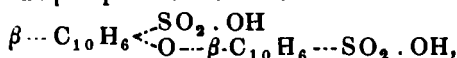




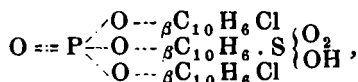
und



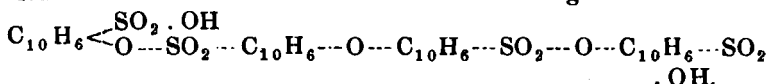
daneben ferner Di- $\beta$ -naphtholäthersulfonsäure der Formel:



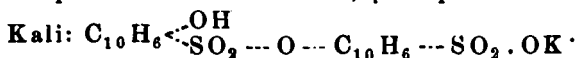
in welcher Aetherification zweier Naphtholhydroxylgruppen stattgefunden hat: weiter, namentlich wenn die Temperatur bis auf 150° C. gesteigert worden ist, ein Dichlornaphtalin, bei dessen Entstehung die Sulfongruppe in Form von Sulfinchlorid (SOCl<sub>2</sub>) ausgetreten und die Naphtholhydroxylgruppe zugleich durch Chlor ersetzt ist; dann einen Phosphorsäurenaphtholäther, der theils von Naphtholsulfonsäure theils von einem, unter Austritt der Sulfongruppe entstandenen Chlornaphtol derivirt, von der Formel:



und endlich eine durch Aetherification von 4 Molekülen  $\beta$ -Naphtholsulfonsäure entstandene Säure der Zusammensetzung:



Werden endlich auf 1 Molekül des sulfonsauren Salzes 3 Moleküle Phosphorpentachlorid angewandt und wird dabei die Temperatur auf etwa 165° C. gesteigert, so erfolgt in vorwiegender Menge die Bildung von Dichlornaphtalin und von Phosphorsäureäther des Chlornaphtols, aus welchem letzteren man schon beim anhaltenden Kochen mit Wasser, besser nach dem Verseifen mit Kali durch Destillation der sauregemachten Flüssigkeit mit Wasserdämpfen, das neue Chlornaphtol gewinnen kann. Von einem bestimmten Punkt der Steigerung der Reaktionsenergie an wird also die Eliminirung der Sulfongruppe unter Substituierung derselben durch Chlor bewirkt, und dann kann auch die Chlorirung der Naphtholhydroxylgruppe erreicht werden. Aber jedenfalls erfolgt das letztere entschieden schwieriger und später, als das erstere, denn unter keinen Bedingungen ist es uns gelungen, eine Chlornaphtylsulfonverbindung zu erhalten, so sehr wir uns auch bemüht haben, eine solche aufzufinden. —

1)  $\beta$ -Naphtholsulfonsäureäther,  $\beta$ -naphtholsulfonsaures

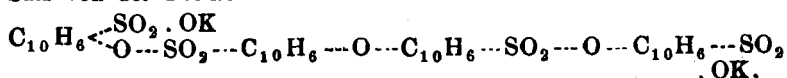
Wird am einfachsten, in der Menge von etwa 9—10 pCt. des angewendeten naphtholsulfonsauren Kalis, erhalten, wenn 1 Molekül des letzteren Salzes mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid etwa 2 Stunden lang auf 100° C. erhitzt, sodann mit Aether und Wasser die Reaktionsmasse ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser bis zum Verjagen des Aethers und bis zur vollkommen klaren Lösung gekocht wird. Nach dem Neutralisiren der heissen Lösung mit kohlenbarem Kali krystallisirt das in Wasser schwer lösliche Salz beim Erkalten aus: durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem es in der Hitze ziemlich löslich ist, wird es in Form farbloser Blättchen erhalten. — Beim Abglühen des Salzes wurden erhalten:

18.65 pCt.  $K_2SO_4$ , berechnet: 18.59 pCt.

Die Schwefelbestimmung ergab: S = 14.88 pCt.; berechnet 13.67 pCt.

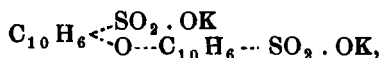
Mit salpetersaurem Silber giebt das Salz einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, aus dem durch Zersetzen mit Salzsäure die freie Säure erhalten wird, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, und aus heisser, wässriger Lösung sich als gelatinöse, durchscheinende, weisse Masse ausscheidet — durch Kochen mit überschüssigem Alkali wird das Salz, wie die freie Säure in  $\beta$ -naphtholsulfonsaures Kali übergeführt, dessen Entstehung sich sofort durch die intensiv blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung zu erkennen giebt — durch Salzsäure wird das Kalisalz nicht zersetzt, sondern krystallisirt aus der heissen, salzsauren Lösung unverändert wieder aus.

2. Das, von 4 Molekülen  $\beta$ -naphtholsaurem Kali derivirende, Salz von der Formel:

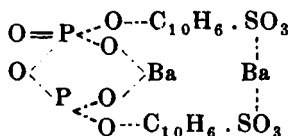


wir nennen es tetraanhydronaphtholsulfonsaures Kali, entsteht hauptsächlich, wenn das, durch Erhitzen von 1 Molekül naphtholsulfonsaurem Kali mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 150° C. erhaltene, Produkt, nach dem Waschen mit kaltem Wasser, mit Wasser gekocht und die erhaltene Lösung mit Kaliumcarbonat neutralisirt wird. — Es scheidet sich aus der wässrigen Lösung als gelatinöse Masse aus, die aus Alkohol in kleinen, undurchsichtigen, kugeligen Massen erhalten wird: durch verdünnte Salzsäure wird es zerlegt und scheidet die Säure in Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen, ab. — Die Analysen des noch näher zu untersuchenden Salzes ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
$K_2SO_4$	18.78	18.95 pCt
S	13.95	13.94

3.  $\beta$ -naphtholätherdisulfonsaures Kali:

wird erhalten aus dem Reaktionsprodukt von 1 Molekül  $\beta$ -naphtholsulfonsaurem Kali und 2 Molekülen Phosphorpentachlorid nach zwei-stündigem Erhitzen auf  $100^\circ \text{C}$ .; die mit kaltem Wasser ausgezogene Reaktionsmasse wird mit heissem Wasser bis zur Lösung gekocht und diese Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt. — Zuerst krystallisirt Salz 1), dann ein Gemenge dieses Salzes mit  $\beta$ -naphtholsulfonsaurem Kali — dieses Gemenge wird durch Alkohol getrennt, in dem unser Salz leicht löslich; aus Wasser scheidet es sich in un-deutlichen, zweigartigen Gebilden ab. Die Schwefelbestimmung ergab: 12.90 pCt., berechnet: 12.64 pCt. Schwefel.

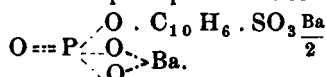
4. Aetherpyrophosphorsäure - Dinaphtholsulfonsaurer Baryt<sup>1)</sup>:

von den, durch Erhitzen von gleichen Molekülen sulfosaurem Salz und Phosphorpentachlorid auf  $100^\circ$ , durch Auswaschen der Reaktionsmasse mit kaltem Wasser, dann Auflösen in kochendem Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Kali, dargestellten Kalisalzen bleibt nach dem Auskrystallisiren des Salzes 1) und des  $\beta$ -naphtholsulfonsauren Kalis das sehr leicht lösliche Salz dieser Säure in den Mutterlaugen: diese werden mit Schwefelsäure zersetzt, das schwefelsaure Kali auskrystallisirt und dann die Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt; aus der concentrirten Lösung fällt das Barytsalz auf Zusatz von Alkohol in kleinen Krystallblättchen aus.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.85	30.99 pCt.
S	7.44	7.63 -
P	7.21	6.98 -

Durch Kochen mit überschüssigem, freien Alkali wird das Salz leicht in phosphorsaures und  $\beta$ -naphtholsulfonsaures Salz zerlegt.

## 5. Sulfonaphtholätherphosphorsaurer Baryt:



Dieses Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und wird aus dem leicht löslichen Kalisalz, das am reichlichsten aus den Reaktionsprodukten von 1 Molekül naphtholsulfonsaurem Kali und 2 Molekülen

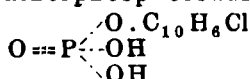
1) Oder disulfonaphtholätherpyrophosphorsaurer Baryt.

Phosphorpentachlorid bei Erhitzen auf 100° C. gewonnen wird, in gleicher Weise, wie für Salz 4) beschrieben, erhalten; nur braucht man in diesem Fall die Barytaalzölösung nicht mit Alkohol zu fällen, vielmehr scheidet sich der grösste Theil des Salzes zugleich mit dem schwefelsauren Baryt aus und muss diesem durch Auskochen mit vielem Wasser entzogen werden: das Salz fällt beim Erkalten der heissen Lösung als Pulver aus.

	Berechnet	Gefunden
Ba	40.53	40.43 pCt.
S	6.32	6.18 -
P	6.12	6.25 -

Auch diese Verbindung wird durch Kochen mit freiem Alkali leicht in phosphorsaures und  $\beta$ -naphtolsulfonsaures Salz zerlegt. —

#### 6. Chlornaphtolätherphosphorsäure:



Diese Säure, die unzweifelhaft aus dem, der vorhergehenden Verbindung zu Grunde liegenden, Chlorid durch Austritt der  $\text{SO}_2$ -Gruppe entstanden ist, wird in geringen Mengen gewonnen aus der Reaktionsmasse, die durch Erhitzen von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid mit 1 Molekül sulfonsaurem Salz auf 150° C. entsteht. Nachdem diese in der üblichen Weise mit kaltem Wasser ausgewaschen, sodann in kochendem Wasser gelöst und endlich diese Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt ist, wird nach dem Auskrystallisiren der Salze 1) und 2) die noch heisse Mutterlauge mit Salzsäure übersättigt: Beim Erkalten fällt die Säure in kleinen, glänzenden Blättchen aus, die aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 205° C. (uncorr.) schmelzen. Beim anhaltenden Kochen mit freiem Alkali wird die Säure in Phosphorsäure und Chlornaphtol zerlegt, welches letztere nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung in Krystallnadelchen ausfällt.

Eine Phosphorbestimmung der Säure liess finden:

11.42 pCt., während sich 11.95 pCt. berechnen.

7) Dichlornaphtalin:  $\text{C}_{10} \text{H}_6 \text{Cl}_2$ . Diese Verbindung entsteht stets, wenn  $\beta$ -naphtolsulfonsaure Salze mit mehr als 1 Molekül Phosphorpentachlorid auf 100° C. übersteigende Temperatur erhitzt werden. Eine gute Darstellungsmethode ist die, dass 1 Molekül Salz mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid etwa 5 Stunden im Oelbad auf 165° C. (Thermometer in Oel) erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle eine weiche, bröckliche Masse und durch einfaches Destilliren derselben mit Wasser wird das Dichlorid, das sich in weissen Krystallen im Destillat ausscheidet, gleich rein erhalten. Die-

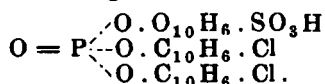
ses Dichlornaphtalin ist identisch mit dem  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin, welches Clève (Bull. coc. chim. 26, 244; Jahresber. 1876, 405) aus  $\beta$ -Naphthalindisulfonsäure durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid zuerst erhalten hat.

Die Verbindung schmilzt bei 135° C. (uncorr.) und siedet bei 285° C. (uncorr.), ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Man erhält sie aus heissem Alkohol oder durch Sublimation in Nadeln, aus Aether und Benzol dagegen krystallisirt sie in prachtvollen, grossen, monoklinen Tafeln, deren krystallographische Beschreibung Hr. Prof. Groth nächstens mittheilen wird. — Die Resultate der Analysen sind folgende:

	Berechnet	Gefunden
C <sub>10</sub>	60.92	60.22 pCt.
H <sub>6</sub>	3.04	3.31 -
Cl <sub>2</sub>	36.04	36.47 -

Mit der weiteren Untersuchung dieses Dichlornaphtalins ist Hr. Dehne im hiesigen Laboratorium beschäftigt. —

8) Chlornaphtol: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>.Cl.OH. Man erhält diese Verbindung zugleich mit der vorhergehend beschriebenen, wenn man nach der dort gegebenen Vorschrift verfährt, und die Trennung beider ist sehr einfach, da das Chlornaphtol nur sehr schwer mit Wasserdämpfen überzutreiben ist. In der ursprünglichen Reaktionsmasse des Phosphorpentachlorids auf naphtolsulfonsaures Kali ist das Chlornaphtol nicht als solches enthalten, sondern es entsteht erst bei der Destillation derselben mit Wasser und zwar einmal aus der sub 6) beschriebenen Naphtolätherphosphorsäure, der Hauptsache nach aber aus einer anderen, complicirter zusammengesetzten Verbindung, deren Formel wir ihrer unhandlichen Eigenschaften wegen noch nicht genau feststellen konnten, die aber, da sie sich in Phosphorsäure, Naphtolsulfonsäure und Chlornaphtol beim Kochen mit überschüssigem Alkali spaltet, wohl als der gemischte Phosphorsäureäther von Chlornaphtol und Naphtolsulfonsäure anzusprechen ist, etwa der folgenden Struktur entsprechend:



Hat man nämlich nach der unter 7) beschriebenen Methode das Dichlornaphtalin abdestillirt, so krystallisirt beim Erkalten des wässrigen Inhalts des Destillirgefässes Chlornaphtol aus, während sich zugleich ein braunes, nicht erstarrendes Oel, unlöslich in Wasser, auf dem Boden ansammelt. Dieses ist die eben besprochene Verbindung, aus der man nach dem Kochen mit Kali und Ansäuern der erhaltenen alkalischen Lösung weitere Mengen von Chlornaphtol erhält. — Das Chlornaphtol krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen



Nädelchen; in Alkohol, Aether u. s. w. ist es sehr leicht löslich, und hinterbleibt aus diesen Lösungen in Form einer verfilzten Masse; es sublimirt zu stark glänzenden, farblosen, feinen Prismen, welche bei 115° C. (uncorr.) schmelzen. — Zwei mit dem reinen Präparat bis jetzt ausgeführte Chlorbestimmungen haben finden lassen: 20.44 pCt., und 20.25 pCt. Chlor, während die Formel:  $C_{10}H_6 \cdot Cl \cdot OH$  verlangt: 19.84 pCt. Chlor. —

Die weitere Untersuchung des Chlornaphtols und der anderen, im Vorstehenden vorläufig beschriebenen Verbindungen behalte ich mir vor. Ebenso ist Hr. Fasolt mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die  $\beta$ -Naphtoldisulfonsäuren beschäftigt, und über die Reaction von Phosphorpentachlorid und  $\alpha$ -Naphtolsulfonsäure, deren Untersuchung ich in Gemeinschaft mit Hrn. Oehler ausgeführt habe, werde ich mir erlauben in einem der nächsten Hefte zu berichten. —

Freiburg, den 26. Juni 1881.

### 278. W. Will: Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und von Alkylhalogenen auf substituirte Sulfoharnstoffe.

[Vorgetragen in der Sitzung am 27. Juni vom Verfasser.]

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CCCCLVII.]

Die Einwirkung von Phosgenas auf Harnstoff ist von Schmidt <sup>1)</sup> untersucht worden. Er erhitzte gewöhnlichen Harnstoff mit überschüssigem Chlorkohlenoxyd zwei Tage lang auf 100° und erhielt einen Carbonyldiharnstoff, der bei weiterer Digestion mit Chlorkohlenoxyd auf 160° Dicyansäure neben Cyanursäure lieferte.

Ganz anders wirkt das Phosgenas auf Sulfoharnstoffe. Beide reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur meist unter Wärmeentwicklung auf einander.

Das zu meinen Versuchen nöthige Chlorkohlenoxyd habe ich zum Theil nach der vortrefflichen Methode von Wilm und Witschin, zum Theil bei Mangel an Sonnenlicht nach der Methode von Paterno <sup>2)</sup> (durch Ueberleiten von Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd über Kohle) dargestellt und in abgekühltem Benzol aufgefangen. Auch bei letzterem Verfahren erhält man leicht Lösungen von 20—25 pCt., welche sich lange Zeit unverändert in verkorkter Flasche aufbewahren und sich bequemer handhaben lassen, als das reine Chlorkohlenoxyd.

<sup>1)</sup> Journal pr. Chem. N. F. 5, 84.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1888.