

setzung $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + 2\text{Br}_2$ besitzt. Diese Verbindung schmilzt bei 171° , ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig, verliert aber beim Erwärmen allmählig alles Brom. In dasselbe Produkt geht die rothe Verbindung mit 5 Molekülen Brom beim Liegen an der Luft über. Im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser erhitzt, erleidet es auch bei 200° keine Veränderung.

Mit der Untersuchung der Derivate der Mono- und Diphosphoniumverbindung bin ich beschäftigt.

Aachen, Januar 1882.

41. Henry E. Armstrong: Untersuchungen über die Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe¹⁾.

(Bingegangen am 15. August 1881.)

In der Absicht, weitere Beiträge zur Kenntniß der immerhin sehr unvollständig erforschten Substitutionsgesetze in der Naphtalenreihe zu liefern, habe ich vor ungefähr einem Jahre eine Reihe von Versuchen begonnen, welche die Untersuchung besonders einiger β -Verbindungen

¹⁾ In dieser Mittheilung erlaube ich mir, die gebräuchlichen Ausdrücke Benzol und Naphtalin in Benzen und Naphtalen umzuändern, und möchte ich die Aufmerksamkeit meiner deutschen Collegen besonders darauf lenken. Die hiesige chemische Gesellschaft hat vor mehreren Jahren einige Regeln aufgestellt, welche von den Berichterstattern der Redaktion der Referate für das Journal der Gesellschaft benutzt werden sollten, und wurde beschlossen, alle Kohlenwasserstoffe, welche nicht der Paraffinreihe angehören, durch Namen zu bezeichnen, deren Endsilbe ene sei; und allen Alkoholen, sowie Carbinolen als Phenolen Namen beizulegen, welche die Endsilbe ol besitzen. Es wäre höchst wünschenswerth, dass eine solche Bestimmung auch seitens der deutschen chemischen Gesellschaft getroffen werden könnte.

Auf die Verwirrung, welche in der chemischen Literatur dadurch entsteht, dass man z. B. einmal Aethylen, Anthracen, Phenanthren u. s. w., das andere Mal aber Benzol, Toluol und Naphtalin schreibt, und dass man Verbindungen der verschiedensten Art, wie Furfurol, Anisol, Phenol, Indol, Carbazol, alle durch Namen bezeichnet, welchen die Endsilbe ol gemein ist, braucht wohl kaum aufmerksam gemacht zu werden. Um noch ein Beispiel zu geben, erlaube ich mir, aus der letzten schönen Abhandlung des Hrn. Ladenburg (diese Berichte XIV, 2403) Folgendes zu entnehmen: Hr. Ladenburg sagt: In meiner ersten Abhandlung . . . habe ich gezeigt, dass . . . das Dimethyltropin in . . . zwei stickstofffreie Körper von den Formeln $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ und C_7H_8 zerlegt werden kann. Ich hatte übrigens früher versäumt, für diese neuen Körper Namen einzuführen. Ich hole dieses nach, indem ich das sauerstoffhaltige Oel, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$, Tropilen, und den Kohlenwasserstoff, C_7H_8 , Tropi-

bezweckte. Ueber einen Theil der Untersuchung habe ich schon vorläufig berichtet (Chemical Society's Transactions 1881, S. 133; diese Berichte XIV, 1286). Um meinen Mitarbeitern die Gelegenheit zur weiteren Ausführung und namentlich zur Vollendung ihrer Arbeiten möglichst zu sichern, möchte ich einige der Hauptresultate unserer neueren Versuche schon jetzt der Oeffentlichkeit übergeben.

Ueber die Sulfonirung des Betanaphtols.

Um Betanaphtolsulfonsäure oder Betanaphtol- β -Sulfonsäure, wie ich sie künftig nennen will, darzustellen, soll man, nach Schaeffer, Betanaphtol mit dem doppelten Gewichte Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmen, bis vollständige Lösung eingetreten ist; wenn das Produkt in das Calciumsalz übergeführt wird, so erhält man dieses sogleich in Gestalt schöner, glänzender Schuppen, oft von beträchtlicher Grösse. Insofern aber, als die Molekulargewichte des Betanaphtols und der Schwefelsäure im Verhältniss von 144:98 zu einander stehen, so wendet man, wenn nach Schaeffer's Angaben

liden benenne. Gesetzt, man höre zum ersten Male, Hr. Ladenburg habe zwei interessante neue Verbindungen, Tropilen und Tropiliden, aus dem Tropin erhalten, und dass die Formeln dieser neuen Verbindungen nicht mitgetheilt worden seien: so würde man sich nicht die geringste Vorstellung von der Natur dieser Körper bilden können.

Ich behalte mir vor, diese Nomenklaturfrage bei einer anderen Gelegenheit eingehend zu behandeln.

H. E. Armstrong.

London Institution, 26. November 1881.

Die Publications-Commission hält es für ihre Pflicht, der Note des Hrn. Armstrong noch einige Worte hinzuzufügen zu sollen, welche den Grund des verspäteten Abdrucks der bereits im August vorigen Jahres eingelaufenen Mittheilung darlegen. In der ursprünglich eingesendeten Abhandlung hatte Hr. Armstrong eine Reihe in Deutschland allgemein gebräuchlicher Namen von organischen Verbindungen durch neue Bezeichnungen ersetzt, ohne dieses Vorgehen des Näheren zu motiviren. Die Publications-Commission glaubte, angesichts der bereits entstandenen, unliebsamen Verwirrung in der chemischen Nomenklatur sich mit diesen Namensveränderungen nicht ohne Weiteres einverstanden erklären zu dürfen und hat daher Anstand genommen, dem Verlangen des Hrn. Armstrong Folge zu geben. Es wurde ein Meinungs-austausch zwischen beiden Theilen herbeigeführt, welcher gar nicht fehlen konnte, eine Verständigung zu erzielen. Nach der im Vorstehenden abgedruckten Darlegung der Gründe, welche Hrn. Armstrong eine Aenderung der gebräuchlichen Namen wünschenswerth erscheinen lassen, steht der Veröffentlichung der Abhandlung in der von Hrn. Armstrong beanspruchten Form kein Hinderniss mehr im Wege.

Die Publications-Commission.

gearbeitet wird, einen beträchtlichen Ueberschuss der Säure an. Daher schien es geboten, zu versuchen, ob nicht eine geringere Menge der Säure ausreichen würde. Versuche, welche von Hrn. Stallard angestellt worden sind, haben denn auch gezeigt, dass sich beinahe die vollständige Ueberführung des Betanaphtols in Sulfosäure schon durch Anwendung der theoretischen Menge Schwefelsäure erreichen lässt; aber es gelingt nie, unter diesen Umständen das Calciumsalz in den für das reine Salz charakteristischen, glänzenden Schuppen krystallisirt zu erhalten.

Diese Beobachtung hat uns veranlasst, die Einwirkung der Schwefelsäure auf Betanaphtol unter verschiedenen Bedingungen etwas näher zu verfolgen, da sie auf Bildung isomerer Säuren hindeuten liess. Es hat sich herausgestellt, dass, wenn man Betanaphtol in überschüssiger Schwefelsäure unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung auflöst, ein Produkt erhalten wird, welches, obschon derselben Zusammensetzung wie die Betanaphtol- β -Sulfosäure, doch durchaus verschiedene Eigenschaften besitzt. Das daraus dargestellte Kaliumsalz löst sich in Wasser, besonders heissem, sehr leicht auf; aus der concentrirten Lösung scheidet es sich in Gestalt kleiner Schuppen aus, welche nur schwer von weisser Farbe gewonnen werden. Wird es nur kurze Zeit mit Salzsäure gekocht, so spaltet es sich gerade auf in Betanaphtol und Kaliumhydrosulfat. Lässt man auf seine wässrige Lösung Brom einwirken, so bildet sich dasselbe Monobrombetanaphtol (Schmelzp. 84°), welches durch Behandlung des Betanaphtols mit Brom gewonnen wird. Erwärmt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so wird das schon 1870 von Wallach und Wichelhaus beschriebene Dinitrobetanaphtol gebildet. Das trockne Salz zersetzt sich schon bei 100° . Diese Säure soll später ausführlich beschrieben werden.

Nachdem wir diese Beobachtung gemacht hatten, erfuhr ich durch die gefällige Mittheilung des Hrn. Dixon in Glasgow, dass dieselbe Verbindung schon durch Hrn. Rumpff entdeckt worden sei und dass er die Darstellungsmethode der Säure, sowie deren Anwendung in der Farbentechnik im März dieses Jahres patentirt habe. Hr. Rumpff hat sie, wie ich glaube, als eine isomere Betanaphtolsulfosäure beschrieben. Auch wir sind längere Zeit derselben Meinung gewesen, aber allmählich hat sich die Ansicht aufgedrängt, dass uns in der Wirklichkeit keine Sulfosäure, sondern ein Betanaphtylsulfat in die Hände gefallen sei. Diese Ansicht stieg zur Gewissheit, als es uns gelang, unter den Produkten der Einwirkung der Schwefelsäure auf Betanaphtol bei niedriger Temperatur noch eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{10}H_8SO_4$ zu finden, welche unzweifelhaft eine Sulfosäure ist, sich aber von der isomeren β -Sulfosäure, sowie von dem eben beschriebenen Sulfat, durch sein Verhalten gegen Brom und Salpetersäure scharf unterscheiden lässt; die Salze dieser Säure lösen sich,

wie es scheint, durchgehends viel leichter in Wasser auf wie diejenigen der β -Säure.

Auffällig ist das Verhalten des Betanaphtylkaliumsulfats gegen Brom im Vergleich mit seinem Verhalten gegen Salpetersäure. Noch ehe wir erkannten, dass wir es mit einem Sulfat zu thun hatten, haben wir folgenden Versuch zur Erklärung der Einwirkung der Salpetersäure gemacht. Eine verdünnte Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Salpetersäure im Verhältniss von einem Molekül zu einem Molekül versetzt und die Lösung durch gelindes Erwärmen allmählich eingedampft. Erst nach längerer Zeit fand auf einmal eine heftige Einwirkung statt und schied sich eine harzartige Masse ab, aber Dinitronaphtol wurde nur spurenweise gebildet. Kurz vor dem Eintreten der Einwirkung war eine Probe herausgenommen worden und wurde bemerkt, dass die Lösung nicht im geringsten gelb gefärbt worden war. Hieraus lässt sich wohl schliessen, dass kein Nitrosulfat gebildet wird, sondern dass bei einer bestimmten Concentration der Säurelösung das Betanaphtol abgespalten und darauf sofort nitriert wird. Die Bildung eines Di- statt eines Mononitronaphtols kann nur daher rühren, dass sich das Mononitronaphtol sehr leicht weiter nitriren lässt. Um diese Ansicht zu prüfen, haben wir Nitronaphtol bei gelinder Wärme mit Salpetersäure von ungefähr derselben Verdünnung digerirt, welche zur Zersetzung des Sulfats angewandt wurde; wie erwartet, wurde es in das bei 197° schmelzende Dinitrobetanaphtol übergeführt.

Als das Betanaphtylkaliumsulfat mit Fünffachchlorphosphor (1 Molekül zu 3 Molekülen) erhitzt und das Produkt nachher im Dampfstrom destillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen ein Oel über und es schied sich aus dem Destillate eine kleine Menge glänzender Schuppen. Das Oel erstarrte beim Abkühlen gegen 0° ; beim Ausbreiten der festen Masse auf Fliesspapier fing sie aber an zu schmelzen. Dieses Oel enthielt 32.3 pCt. Chlor. Der Schmelzpunkt der Schuppen wurde bei 59° gefunden und enthielt dieses Produkt eine dem Monochlornaphtalen entsprechende Menge Chlor. Wahrscheinlich hatte sich ein Gemenge von β -Chlornaphtalen mit der bisher unbekanntenen 1:2 Modification des Dichlornaphtalens gebildet.

Alle Versuche zur Bildung des β -Naphtochinons durch Oxydation des Betanaphtylkaliumsulfats sind fehlgeschlagen.

Eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids, $\text{Cl SO}_2 \cdot \text{OH}$, wobei ich von Hrn. Graham unterstützt worden bin, haben einige bemerkenswerthe Resultate geliefert.

Lässt man 1 Molekül des Chlorids auf 1 Molekül in Schwefelkohlenstoff gelösten Betanaphtols einwirken, so bildet sich ausschliesslich das Beta-

naphtylhydrosulfat, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot SO_3H$. Destillirt man den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade ab, statt ihn einfach abzugiessen, und erhitzt man den Rückstand noch eine Zeit lang, so findet vollständige oder beinahe vollständige Umlagerung des Sulfats in die isomere Betanaphtol- β -Sulfosäure statt.

Wendet man 2 Moleküle des Chlorids auf 1 Molekül Betanaphtol an, so bildet sich eine Verbindung, welche wohl nach der Formel $C_{10}H_6(SO_3H)O \cdot SO_3H$ zusammengesetzt und mit den zwei von Griess beschriebenen Betanaphtoldisulfosäuren isomerisch ist. Es liefert dieses Produkt ein Baryumsalz, welches in schönen, harten Prismen von beträchtlicher Grösse krystallisirt erhalten werden kann. Einmal abgeschieden, lässt sich dieses Salz nur äusserst schwer in Wasser auflösen. Wird seine Lösung mit Salpetersäure erwärmt, so tritt schnell eine Fällung eines sehr schwer löslichen Nitroderivats ein. Das entsprechende Kaliumsalz krystallisirt auch sehr schön, ist aber sehr leicht löslich in Wasser; wird es mit Brom behandelt, so bildet sich das schon früher von uns beschriebene brombetanaphtol- β -sulfosaure Kalium. Keins von diesen beiden Salzen wird durch Kochen mit Salzsäure zersetzt.

Weiteres über die Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids auf Betanaphtol und mehrere andere Phenole und Phenolderivate soll später mitgetheilt werden.

Ueber die Sulfonirung des Naphtalens.

Aus anderswo entwickelten Gründen habe ich es für rathsam gehalten, die Arbeit von Ebert und Merz über Naphtalendisulfosäuren zu wiederholen. Hierbei habe ich mich wiederum der Hülfe des Hrn. Graham zu erfreuen gehabt. Was die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphthalen bei 180° betrifft, so stehen unsere Beobachtungen mit denen von Ebert und Merz im Einklange, nur wollte es uns nicht gelingen, eine relativ so grosse Menge der sogenannten β -Disulfosäure zu erhalten. Zu bemerken ist noch, dass wir das Chlorid der α -Disulfosäure aus Benzen umkrystallisirt haben und dass wir es immer in Gestalt grosser, dicker, klarer Prismen (Schmelzp. 162°), welche nie trübe geworden sind, erhalten haben.

Aus dem Produkte der Einwirkung bei 160° haben wir ausser den zwei von Ebert und Merz beschriebenen α - und β -Disulfosäuren in den letzten Mutterlaugen noch eine dritte Säure gefunden. Das Chlorid dieser Säure bildet, aus Benzen umkrystallisirt, schöne, kleine Prismen vom Schmelzp. 125° , welche zuerst ganz klar aussehen, aber nach kurzer Zeit zum grössten Theil trübe werden.

Die Chloride, welche aus den verschiedenen Fraktionen der rohen α -Disulfonsäure erhalten werden, sind gewöhnlich mehr oder minder

zähe Massen und beim Umkrystallisiren bleibt zuletzt ein zäher Rückstand. Ob dieser einer anderen Disulfosäure entspricht, ist noch zu untersuchen.

Wir haben die Beobachtungen von Cleve über die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf das α - und β -Naphthalendisulfochlorid bestätigen können. Durch Untersuchung des Dichlornaphtalens, welches aus dem bei 162° schmelzenden Disulfochlorid erhalten wird, hoffe ich Beiträge zur Kenntniss der Constitution der α -Disulfosäure zu gewinnen. Jedenfalls hat eine der Sulfogruppen die β -Stellung und ist es wahrscheinlich, dass auch die zweite eine β -Stellung hat.

Aus dem bei 125° schmelzenden Disulfochlorid haben wir durch Phosphorpentachlorid ein Produkt erhalten — wohl ein Dichlornaphtalen — welches verhältnissmässig leicht im Dampfstrom destillirbar ist und bei 59° schmilzt. Wir hatten eine zu kleine Menge, um es weiter reinigen zu können. Es entspricht dieses am nächsten dem von Cleve dargestellten *o*-Dichlornaphtalen, welches bei 61.5° schmelzen soll und auch unzweifelhaft eines der Chloratome in der β -Stellung hat.

Vor zehn Jahren habe ich die Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids auf Naphtalen geprüft und gefunden, dass sich auf diese Weise eine Disulfosäure erhalten lässt. Ich habe jetzt das Studium dieser Reaktion von Neuem aufgenommen und hat sich das interessante Resultat ergeben, dass das Hauptprodukt eine Disulfosäure ist, welche mit keiner der bisher bekannten identisch ist. Dessen Sulfochlorid scheidet sich aus Benzen in schönen, kleinen Prismen ab, welche bei 183° schmelzen. Erhitzt man dieses Chlorid mit Phosphorpentachlorid, so wird das bei 107° schmelzende γ -Dichlornaphtalen erhalten. Es entspricht also diese Säure dem α -Dinitronaphtalen.

Weiteres über die Sulfonirung des Naphtalens vermittelt Schwefelsäure, sowie des Sulfonylhydroxychlorids behalte ich einer anderen Mittheilung vor.

Ueber die Constitution der Betanaphtolderivate.

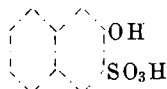
β -Naphtochinon.

In allen bisher bekannten Monoderivaten des Betanaphtols, wie Brombetanaphtol, Nitrosobetanaphtol und Betanaphtolsulfosäure kommen sowohl die Hydroxylgruppe als auch das andere Radikal auf derselben Seite der Formel zu stehen. Nun fragt sich aber, welche Stellung zur Hydroxylgruppe nimmt das Brom-, die Nitroso-, die Sulfogruppe in diesen Verbindungen ein.

Nach den allgemeinen Erfahrungen, welche bei den Phenolen gemacht worden sind, darf man wohl erwarten, dass die eintretende Gruppe in die Nähe der Hydroxylgruppe zu stellen ist und dass sie

entweder die eine α -Stellung oder die β -Stellung einnehmen wird. Nach den in der Benzenreihe gewonnenen Erfahrungen ist es wenig wahrscheinlich, dass die fernliegende zweite α -Stellung zunächst ersetzt wird.

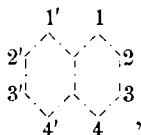
Das Verhalten der Betanaphtolsulfosäure gegen Brom lässt, wie ich glaube, nur die eine Erklärung seiner Constitution zu, welche durch folgende Formel geliefert wird



Die Resultate, welche in dieser Abhandlung mitgeteilt worden sind, haben ein neues Licht auf die Bildung der Betanaphtol- β -sulfonsäure geworfen und den Beweis geliefert, dass sie jedenfalls nicht direkt entsteht. Sonst könnte man versucht sein, den übrigen Mono-derivaten des Betanaphtols kurzweg eine ähnliche Constitution wie dieser Säure zuzuschreiben.

Es ist mir gelungen, die Verschiedenheit in der Constitution der Betanaphtol- β -sulfonsäure einerseits und des Brombetanaphtols andererseits respektive des Nitrosobetanaphtols, des Amidobetanaphtols und des β -Naphtochinons auf sehr einfache Weise zu beweisen. Wird nämlich das Brombetanaphtol durch Einwirkung des Sulfonylhydroxychlorids sulfurirt, so bildet sich dieselbe Brombetanaphtol- β -sulfosäure, welche durch Bromirung der Betanaphtol- β -sulfosäure zu erhalten ist.

Wenn man die Stellungen der Naphtalenformel auf der einen Seite durch die Zahlen 1, 2, 3, 4 und die entsprechenden Stellungen auf der anderen Seite durch die Zahlen 1', 2', 3', 4', wie in der folgenden Formel ausdrückt:



so ist die Betanaphtol- β -sulfosäure ein 2:3 Derivat des Naphtalens; dagegen sind das Brombetanaphtol, das Nitrosonaphtol, das β -Naphtochinon u. s. w. 1:2 Derivate des Naphtalens.

Hinsichtlich der Constitution des β -Naphtochinons bin ich also zu derselben Ansicht wie Hr. Liebermann gekommen. Wenn aber diese Ansicht richtig ist, so muss es doch gelingen, das β -Naphtochinon auch aus dem β -Amido- α -naphtol zu erhalten, da diese Verbindung gewiss ein 1:2 Derivat des Naphtalens ist.

Auf einen Widerspruch mag hier aufmerksam gemacht werden. Meiner Ansicht nach sollte durch Ersetzung der Sulfogruppen in der Naphtalen- β -disulfosäure, welche der Betanaphtol- β -sulfosäure

entspricht, durch die Carboxylgruppen eine Säure entstehen, welche mit der Naphtolsäure identisch wäre. Nach Ebert und Merz ist dies bekanntlich nicht der Fall und es wäre also zu untersuchen, ob nicht bei der Bildung der Dicarboxylsäure aus Naphtalendisulfosäure eine Umlagerung stattfindet.

Addendum. London, den 22. Oktober.

Einige Wochen, nachdem ich die vorige Mittheilung zur Veröffentlichung übergeben hatte, gelangte ich zur Kenntniss des Inhaltes des Rumpff'schen Patentes und ersah ich alsbald, dass die von mir gefasste, in obiger Abhandlung ausgedrückte Meinung wohl eine irrige gewesen sei. Zuerst wird die Rumpff'sche Säure bei einer Temperatur gebildet, welche bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure zur vollständigen Ueberführung in damit metamere Sulfosäuren ausreichen würde. Zweitens beschreibt Hr. Rumpff ein Dinatriumsalz der Formel $C_{10}H_6(O\text{Na}) \cdot SO_3\text{Na}$, dessen Bildung aus einem Betanaphtylsulfat selbstverständlich unmöglich wäre. Zum Ueberfluss habe ich mich durch den Versuch überzeugt, dass kein solches Salz gebildet wird und hat sich sogar herausgestellt, dass das Betanaphtylnatriumsulfat, $C_{10}H_6 \cdot O \cdot SO_3\text{Na}$, durch Eindampfen mit Natriumhydroxyd zersetzt wird.

Man gelangt also zu folgenden Schlüssen hinsichtlich der Einwirkung der Schwefelsäure auf Betanaphtol. Bei niedriger Temperatur bildet sich ein Sulfat des Betanaphtyls, und wenn unter diesen Umständen dieses Salz nicht das einzige Produkt ist (was noch zu untersuchen bleibt), so erhält man wenigstens keine Betanaphtol- β -sulfosäure.

Lässt man aber die Einwirkung bei mittlerer Temperatur stattfinden, so bildet sich ein Gemenge der Rumpff'schen (α -)Sulfosäure mit der damit isomeren Schäffer'schen (β -)Sulfosäure. Bei höherer Temperatur kann letztere sogar ausschliesslich entstehen. Wendet man statt Schwefelsäure das Sulfonylhydroxychlorid an, so bildet sich nur das Betanaphtylsulfat. Dieses Resultat dürfte theoretisch von einiger Wichtigkeit sein, weil dadurch, wie ich glaube, zum ersten Male bewiesen wird, dass ein Phenol sich gegen Schwefelsäure genau wie ein Carbinol verhalten kann.

Die Vergleichung der α - mit der β -Säure ist nach mehreren Richtungen hin mit Interesse zu verfolgen und freue ich mich, durch gütige Uebermittlung des Hrn. Dixon die Erlaubniss des Hrn. Rumpff, sie durchzuführen, erhalten zu haben, wofür ich letzterem Herrn meinen verbindlichsten Dank hier aussprechen möchte. Man darf sogar erwarten, durch Reduktion der daraus entstehenden Azofarbstoffe ein Amidonaphtol zu erhalten, welches zur Entdeckung eines dritten Naphtochinons führen kann.