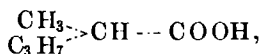


Aus den angeführten Eigenschaften der Capronsäure des Harzöls geht hervor, dass dieselbe mit der Methylpropylessigsäure,



identisch ist.

Karlsruhe, Februar 1882.

64. Ad. Claus und H. Oehler: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Naphtolsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unsere Versuche wurden planmässig mit verschiedenen Mengenverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, ganz in der Weise, wie es früher für die Reaktion von Phosphorpentachlorid auf die Sulfosäure des β -Naphtols (diese Berichte XIV, 1477) beschrieben ist. Dabei zeigte sich dann, dass die Umsetzungsfähigkeit der α -Naphtolsulfonsäure¹⁾ in einer Richtung von der der β -Naphtolsulfosäure sehr wesentlich abweicht: dass nämlich — was übrigens nach schon längst bekannten Thatsachen kaum überraschen kann — die Bildung weder von ätherartigen Bindungen zwischen den α -Naphtolhydroxyl- und Sulfongruppen, noch von Phosphorsäureäthern²⁾ stattfindet.

¹⁾ Zur Darstellung der α -Naphtolsulfonsäure empfiehlt es sich, 1 Theil α -Naphtol mit 2 Theilen englischer Schwefelsäure 2 Stunden lang auf dem Wasserbade zu erwärmen; wie wir durch besondere Versuche festgestellt haben, entsteht zwar beim Sulfoniren immer nur eine α -Naphtol-Monosulfonsäure — wendet man aber rauchende Schwefelsäure an oder erhitzt längere Zeit resp. auf höhere Temperatur, dann bildet sich (eine oder mehrere?) Disulfonsäure. — Beim Absättigen der α -Naphtolmonosulfonsäure mit Aetzbaryt entsteht gern ein basisches Salz, das beim Behandeln seiner kochenden Lösung mit Kohlensäure in das neutrale Salz übergeht. — Aus α -Naphtoldisulfonsäure, mit deren Untersuchung Hr. Schulze beschäftigt ist, entsteht dagegen ein basisches Salz: $\text{Ba}_{1\frac{1}{2}} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_5 \text{O} \cdot (\text{SO}_3)_2$, das durch Kohlensäure nicht zersetzt wird.

²⁾ Dieses muss der durch Schäffer (Ann. Chem. Pharm. 152, 298) gefundenen Thatsache gegenüber, dass α -Naphtol durch Phosphorpentachlorid so leicht in den Phosphorsäureäther übergeführt wird — einigermaassen auffallen. Hr. Oehler hat daher das Verhalten von α -Naphtol gegen Phosphorpentachlorid studirt und dabei gefunden: dass nur bei Temperaturen unter

Bei etwa 60° C. tritt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entwässerten Salze der α -Naphtholsulfonsäure ein, und wenn die Temperatur nicht über 100° C. gesteigert wird, so erfolgt ohne wesentliche Nebenreaktion, ohne Entstehung bemerkenswerther Mengen verharzter Produkte, glatt die Bildung von α -Naphtholsulfonchlorid. Schüttelt man nach beendeter Reaktion das, eine mehr oder weniger weiche und plastische Masse darstellende Produkt mit Wasser und Aether aus, so löst es sich vollständig auf, und die getrennte und entwässerte, ätherische Lösung hinterlässt beim Eindunsten einen, je nach Umständen heller oder dunkler gelb gefärbten Syrup, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann und beim Sublimiren fast vollkommen verkohlt, während geringe Mengen von Naphthalin sublimiren. Diese Substanz ist das α -Naphtholsulfonchlorid, das beim anhaltenden Kochen mit Wasser in die Sulfonsäure und Salzsäure zerlegt wird. — Eine andere ausser diesen Säuren, — wie bei den entsprechenden Versuchen mit den β -Naphtholderivaten, — konnte unter keinen Umständen erhalten werden. Leitet man in die ätherische Lösung des Sulfonchlorids trocknes Ammoniakgas, so fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, offenbar ein Gemenge von α -Naphtholsulfamid und Chlorammonium, aus welchem das erstere zu isoliren bis jetzt nicht gelungen ist, da beide Körper allen versuchten Lösungsmitteln gegenüber gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen.

Werden die Gemenge von α -naphtholsulfonsaurem Salz und Phosphorpentachlorid (die Versuche wurden mit den verschiedensten Mengenverhältnissen ausgeführt) auf höhere Temperatur erhitzt, so entstehen, je höher die Temperatur gesteigert wird, um so grössere Mengen einer thonigen, pechartigen Schmiere, die schliesslich, wenn die Temperatur 170—180° C. erreicht, so ziemlich als einziges Produkt auftritt. Neben dieser, einer jeden Untersuchung sich unzugänglich erweisenden Substanz, lassen sich aus den Produkten der zwischen 100—150° C. verlaufenden Reaktion namentlich zwei neue Verbindungen isoliren, von denen die eine ein Chlornaphtol, die andere ein Dichlornaphtalin ist.

100° C. die Bildung des α -Naphtholphosphorsäureäthers vor sich geht; dass bei 150° C. und bei Anwendung eines Ueberschusses von Phosphorpentachlorid — ganz entsprechend dem von Rimarenko (diese Berichte IX, 663) festgestellten Verhalten des β -Naphthols — nur α -Chlornaphtalin gebildet wird; dass man aber endlich den einmal gebildeten α -Naphtholphosphorsäureäther auch durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid über 150° C. nicht in Chlornaphtalin überführen kann.

Das Chlornaphtol: $C_{10}H_7Cl$, $\alpha(OH)$, wird am reichlichsten er-

halten, wenn man 1 Molekül entwässertes, α -naphtolsulfonsaures Salz mit 2 Molekülen Phosphorpentachlorid 2—3 Stunden lang auf 120° C. erhitzt; die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser und Aether aufgenommen, die getrennte, ätherische Lösung eingedunstet und der hierbei gebliebene, braune, harzige Rückstand unter Zusatz einer grösseren Menge gereinigter Thierkohle mit Wasserdämpfen destillirt. Das Chlornaphtol sammelt sich dabei als zuerst übergehende Verbindung in der Vorlage in Gestalt von rothen Oeltröpfchen an; wenn sich nach einiger Zeit aus dem condensirten Wasser weisse Flocken (Dichlornaphtalin) auszuscheiden beginnen, unterbricht man die Destillation. Das so erhaltene rohe Chlornaphtol wird gereinigt durch Auflösen in verdünnter Kalilauge, Fällen der filtrirten Lösung mit einer Säure und nochmaliges Destilliren mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas Thierkohle. Das Chlornaphtol ist in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, hellziegelrothen, verfilzten Nadelchen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 57° C. (uncorr.).

Die Chlorbestimmungen ergaben:

$$Cl = 19.96 - 20.14 - 19.84 \text{ pCt.};$$

die Formel $C_{10}H_7ClO$ verlangt:

$$Cl = 19.84 \text{ pCt.}$$

Durch Kochen mit Chromsäure oder mit übermangansaurem Kali wird unser Chlornaphtol leicht und glatt in Phtalsäure (das sublimirte Anhydrit zeigte den Schmelzpunkt 128° C.) verwandelt, und dieselbe Oxydation erfolgt, wenn die Verbindung einige Zeit mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure gekocht wird. — Uebergiesst man dagegen das Chlornaphtol mit wenig concentrirter Salpetersäure, erwärmt dann nur einen Augenblick, bis eben Lösung erfolgt ist, und giesst nun die Lösung sofort in kaltes Wasser, dann scheiden sich gelbe Krystalle des gewöhnlichen Naphtochinons aus. (Schmelzp. bestimmt zu 125° C.)

Das Dichlornaphtalin bildet sich, wie oben erwähnt, schon neben dem Chlornaphtol beim Erhitzen der α -naphtolsulfonsauren Salze mit Phosphorpentachlorid auf 120° C. Es geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen später als das Chlornaphtol über, und kann ausserdem von dem letzteren durch Behandeln mit wässrigen Alkalien getrennt werden, in denen es unlöslich ist. — Eine grössere Ausbeute an diesem Dichlorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Molekül α -naphtolsulfonsaurem Salz mit 3 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 150° C. (2—3 Stunden lang).

Die Gewinnung der reinen Verbindung aus dem Reaktionsprodukt geschieht durch Ausziehen desselben mit Aether und Destillation des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstandes mit Wasserdämpfen. Aus Aether, wie aus Alkohol (am besten aus einem Gemisch beider) krystallisirt dieses Dichlornaphtalin in langen, feinen, weissen Nadeln, die constant bei 94° C. (uncorr.) schmelzen. — Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

| | Berechnet | Gefunden | |
|-----------------|-----------|----------|---------|
| | | I | II |
| C ₁₀ | 60.92 | 60.18 | — pCt. |
| H ₆ | 3.04 | 3.27 | — » |
| Cl ₂ | 33.04 | 36.55 | 36.26 » |

Beim Behandeln mit den verschiedenen Oxydationsmitteln liefert das Dichlornaphtalin — ganz analog dem Chlornaphtol — je nachdem Phtalsäure und Naphtochinon vom Schmelzp. 125° C.

Danach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass in beiden Körpern die Stellung der beiden Chloratome resp. des Chloratoms und der Hydroxylgruppe in demselben Benzolring (der gewöhnlichen Strukturformel für C₁₀H₈) als α_1 und α_2 nachgewiesen, und dass also auch für die α -Naphtolsulfonsäure die gleiche Bezeichnung für Hydroxyl- und den Sulfonrest als giltig anzusehen ist. — Mit dem bekannten Dichlornaphtalin, welchem man allgemein die Stellung α_1 — α_2 für die Chloratome zuschreibt (v. Beilstein, Handb. II, 1201) stimmt nun unser Präparat durchaus nicht überein; denn einmal wird der Schmelzpunkt jener Verbindung zu 67—68° C. angegeben und dann erhielt Atterberg durch Kochen derselben mit Salpetersäure nicht Phtalsäure, sondern eine Dichlorphtalsäure (Bull. soc. chim. 27, pag. 409). — Ich habe soeben Versuche veranlasst, die über diese auffallenden Widersprüche Aufklärung zu bringen geeignet sein dürften.

Freiburg, 12. Februar 1882.

65. Ad. Claus: Synthese der Homologen des Anilins aus Bromanilinen, Bromtoluidinen u. s. w. durch Einwirkung von Natrium und Alkylbromiden in ätherischer Lösung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Durch die Arbeiten von Anschütz und Schultz (diese Berichte IX, 1398 und X, 1802), sowie von Jackson (diese Berichte X, 960) ist bekannt, dass durch Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung aus den Bromanilinen nicht die entsprechenden Benzidine gebildet werden, sondern dass durch eine in ihrem Verlauf bis