

sicher darin nachgewiesenen α -*m*-Xylidin (1. 3. 4) noch *p*-Xylidin enthält, dass die Acetverbindung des ersteren bei 129—130° schmilzt, nicht wie früher allgemein angegeben wurde bei 127°, dass ferner das diesem Xylidin entsprechende *m*-Xylenol nicht, wie O. Jacobsen mehrfach angegeben hatte, flüssig, sondern schön krystallisirbar ist und bei 27—28° schmilzt.

Zur Veröffentlichung dieser unserer noch unfertigen Untersuchungen sind wir durch die jüngsten Mittheilungen von E. Nöltling, O. N. Witt und S. Forel im 14. Hefte dieses Jahrganges veranlasst worden, welche letzteren durch unsere Veröffentlichung theils bestätigt, theils ergänzt werden. Wir beabsichtigen nunmehr nur noch die Untersuchung des neuen *m*-Xylenols fortzusetzen, sowie einige Abkömmlinge des Xylochinons näher zu studiren.

568. Ad. Claus und M. Knyrim: α -Naphtol- β -sulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. November.)

Dass ausser der zuerst von Schäffer dargestellten, später von Claus und Oehler als α_1 - α_2 -Derivat bestimmten α -Naphtolsulfonsäure aus dem α -Naphtol noch eine andere Monosulfonsäure erhalten werden kann, ist von H. Baum vor einigen Jahren entdeckt worden. Nach dem von ihm eingereichten Patentgesuch, welches jedoch später wieder zurückgezogen wurde, also nicht weiter bekannt geworden ist, wird diese zweite Sulfonsäure des α -Naphtols dadurch erhalten, dass man die Sulfonirung in Eisessiglösung bei einer unterhalb 75° C. liegenden Temperatur ausführt. — Auf Anfrage von Hrn. Knyrim hat Hr. Baum auf eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes verzichtet, und so haben wir die eingehendere Untersuchung dieser neuen Säure, zumal sie in den Kreis einer Anzahl anderer Untersuchungen sehr gut passte, ausgeführt.

Bei dem Sulfoniren des α -Naphtols unter den genannten Versuchsbedingungen entstehen stets wenigstens 2 Sulfonsäuren, deren Trennung am einfachsten durch Darstellung der Barytsalze oder Bleisalze geschieht. Ob den bei der fractionirten Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibenden, leicht löslichen Salzen nur die bekannte α -Naphtol- α -sulfonsäure zu Grunde liegt, oder ein Gemenge derselben

mit einer dritten α -Naphtolsulfonsäure, darüber werden soeben von Hrn. Linke Untersuchungen ausgeführt; die beim Erkalten der heissen Salzlösungen zuerst ausfallenden Krystallblättchen repräsentiren das Baryt- resp. das Bleisalz der neuen α -Naphtol- β -sulfonsäure.

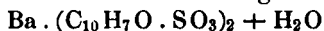
Die freie Säure ist sehr wenig beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer, auch verdünnten, wässerigen und alkoholischen Lösungen unter Abscheidung von α -Naphtol. Aus der alkoholischen Lösung werden nicht, wie es von Volz für die β -Naphtol- β -sulfonsäure nachgewiesen ist, Naphtoläther erhalten. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und langsames Eindunsten der wässerigen Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure haben wir die Säure als eine aus feinen, langen Nadeln bestehende, krystallinische, zerfliessliche Masse dargestellt; sie schmilzt bei 90° C. (uncorr.).

Auch die Salze scheinen anhaltendes Einkochen ihrer Lösungen nicht ohne Zersetzung (Abscheiden von α -Naphtol) zu vertragen, wenigstens konnte aus einer ganz verdünnten Lösung des Bleisalzes dieses durch Eindampfen nicht gewonnen werden; es hatte sich schliesslich vollständig in α -Naphtol, schwefelsaures Blei und Schwefelsäure zerlegt.

Natrium- und Kaliumsalz sind in Wasser leicht löslich. Ersteres krystallisirt in weissen, silberglänzenden Blättchen, letzteres in farblosen Nadelchen; beide nehmen, ebenso wie die freie Säure, am Licht und an der Luft bald eine bräunliche Färbung an. Bei der Metallbestimmung des bei 100° C. getrockneten Natriumsalzes wurden erhalten 9.89 und 9.84 pCt. Natrium.

Die Formel $\text{Na} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3$ verlangt 9.4 pCt. Natrium.

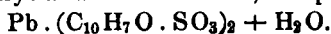
Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, ebenso in heissem Alkohol; aus heissem Wasser krystallisirt es in farblosen Blättchen, deren Zusammensetzung der Formel



entspricht.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.01	2.99 pCt.
Ba	23.4 ¹⁾	23.5 > ¹⁾
S	10.7 ¹⁾	10.97 > ¹⁾

Das Bleisalz ist gleichfalls in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten, entsprechend der Formel:



	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.03	2.68 pCt.
Pb	31.45 ¹⁾	31.70 > ¹⁾

¹⁾ Auf wasserfreies Salz berechnet.

Um die Beziehung festzustellen, in welche die Sulfongruppe bei der Bildung dieser Säure der α -Naptolhydroxylgruppe gegenüber getreten ist, haben wir die Phosphorsuperchloridreaction, wie sie sich schon bei anderen Naphtolsulfonsäuren für die Ortsbestimmung bewährt hat, angewendet. Dabei ergab sich nun zunächst, als 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül des trockenen Natronsalzes zur Einwirkung gebracht wurde, um das Sulfonchlorid zuerst darzustellen, die auffallende Thatsache, dass das Chlorid dieser Naphtolsulfonsäure nicht erhalten werden kann, sondern dass bei den angeführten Verhältnissen von gleichen Molekülen ein Theil des sulfonsauren Salzes unverändert bleibt, während der andere Theil unter Abspaltung der Sulfongruppe einer weitergehenden Chlorirung anheimfällt! Und das ist nicht nur der Fall, wenn die beiden Ingredienzien für sich auf 60—70° C. erhitzt werden, sondern auch, wenn die Reaction in Chloroformlösung unter Einhaltung einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur ausgeführt wird. Zu den verschiedentlich wiederholten Versuchen wurden je 50 g Natronsalz angewendet; auf diese Menge wurden 150 g Chloroform gegeben und dann 40 g (also etwas weniger als 1 Molekül) Phosphorpentachlorid eingetragen; die Reaction beginnt von selbst unter Erhöhung der Temperatur auf 50° C. und ist, wenn diese Temperatur eingehalten wird, nach Verlauf von 1—2 Stunden beendet. Der in Chloroform unlösliche Rückstand besteht aus gebildetem Chlornatrium und unverändertem naphtolsulfonsaurem Natron, und zwar konnten durchschnittlich 26—30 g, also etwas mehr als die Hälfte des in Reaction gebrachten Salzes, wiedergewonnen werden; die Chloroformlösung hinterlässt nach dem Eindunsten einen zähflüssigen, an der Luft stark rauchenden Rückstand, aus welchem durch Kochen mit Wasser kaum Spuren von Naphtolsulfonsäure erhalten werden. Während Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure in die wässrige Lösung gehen, hinterbleibt ein fester, krystallisirter, mit Wasserdämpfen destillirbarer Körper, der als Dichlornaphtol festgestellt wurde.

Zur Darstellung des Dichlornaphtols wendet man auf 1 Molekül des α -naphtol- β -sulfonsauren Salzes 2 Moleküle Pentachlorid, oder noch besser $2\frac{1}{2}$ Moleküle an, und lässt die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° C. im Oelbade verlaufen. Steigt die Temperatur höher, so erleidet man in Folge der Bildung verharzter Massen Verluste, und das Gleiche ist auch der Fall, wenn man zu grosse Mengen für eine Operation auf einmal in Arbeit nimmt. — Von gleichzeitig bei der Reaction fast immer entstehendem Trichlornaphtalin wird das Dichlornaphtol durch Ueberführung in die Natriumverbindung getrennt; aus dieser wird es durch Salzsäure wieder abgeschieden und bildet dann beim Sublimiren weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 101° C. (uncorr.) liegt. In Alkohol, Aether, Chloro-

form, Benzol, Eisessig u. s. w. ist es leicht löslich, von kaltem Wasser wird es nur in geringen Mengen, von heissem Wasser reichlicher aufgenommen; mit Natriumcarbonat bildet es beim Kochen, und auch schon in der Kälte nach längerem Stehen, das leicht lösliche Natriumsalz; beim Kochen mit Aetzbarytlösung wird es gleichfalls unter Bildung des leicht löslichen Barytsalzes gelöst.

	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2O$	Gefunden
C	56.33	55.91 pCt.
H	2.81	3.05 >
Cl	33.33	32.98 >

Durch Phosphorpentachlorid wird das Dichlornaphtol bei etwa $140^{\circ} C.$ leicht in Trichlornaphtalin verwandelt, geringe Mengen desselben werden auch schon bei niedererer Temperatur gebildet, wie denn auch bei der Reaction von Chlorphosphor auf α -Naphtol- β -sulfonsäure in Chloroformlösung in der Regel Spuren dieses Trichlorids erhalten werden. Die beste Ausbeute an Naphtalintrichlorid erhält man, wenn 1 Molekül des sulfonsauren Salzes mit 4 Molekülen Pentachlorid auf 130 — $140^{\circ} C.$ erhitzt werden. Nach dem Reinigen — durch Waschen mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol u. s. w. — bildet dasselbe, aus Alkohol krystallisirt, farblose Nadeln, welche constant bei $90^{\circ} C.$ (uncorr.) schmelzen. Es siedet über $360^{\circ} C.$ und kann durch Sublimation nur dann in Krystallen erhalten werden, wenn die Dämpfe in eine gut gekühlte Vorlage gelangen. Das Sublimat bildet dann ebenfalls Nadeln mit dem Schmelzpunkt $90^{\circ} C.$ In Wasser ist das Trichlornaphtalin unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. löst es sich leicht. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

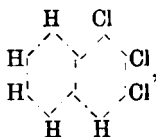
	Ber. für $C_{10}H_5Cl_3$	Gefunden
C	51.83	51.78 pCt.
H	2.16	2.41 >
Cl	46.00	46.30 >

In welcher Beziehung dieses Trichlorid einerseits zu dem Trichlornaphtalin von Faust und Saame ¹⁾ (aus α -Chlornaphtalintetrachlorid — Schmp. $81^{\circ} C.$), andererseits zu dem Trichlornaphtalin von Atterberg ²⁾ (aus α -Nitronaphtalin — Schmp. $90^{\circ} C.$) steht, ob es mit einem derselben identisch ist, oder ob sie, wie am wahrscheinlichsten, alle drei identisch sind, darüber ist Hr. Bueb gegenwärtig mit einer eingehenderen Untersuchung beschäftigt. Für unser Trichlornaphtalin folgt aus den Ergebnissen, welche wir bei der Oxy-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 71.

²⁾ Diese Berichte IX, 926.

dition des ihm entsprechenden Dichlornaphtols erhalten haben, mit aller Sicherheit die Constitutionsformel:



also die Stellung α_1 - β_1 - β_2 für die drei Chloratome; eine Stellung, welche man bis jetzt dem bei 81° C. schmelzenden Trichlorid von Faust und Saame zuzuweisen pflegt.

Durch verdünnte Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) wird das Dichlornaphtol beim Erhitzen im geschlossenen Rohr 200° C. leicht und vollständig zu Phtalsäure oxydirt: Ein Beweis, dass die Hydroxylgruppe und die beiden Chloratome auf derselben Seite des Naphtalinkernes angelagert sind. — Aus der nach dem Reinigen bei etwa 200° C. schmelzenden, chlorfreien Säure wurde ein Sublimat farbloser, bei 128° C. schmelzender Nadeln erhalten, die durch die folgende Analyse als Phtalsäureanhydrit constatirt wurden:

Berechnet für $C_8H_4O_3$		Gefunden
C	64.86	64.50 pCt.
H	2.70	2.74 »

Die Einwirkung concentrirter Salpetersäure verläuft nicht so glatt, unzweifelhaft entstehen Nitroproducte und andererseits auch substituirte Naphtochinonderivate dabei; ob durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure aus unserem Trichlornaphtalin eine Trichlornitrophtalsäure, wie sie Widmann¹⁾ aus dem Trichlorid von Faust und Saame erhalten hat, entsteht, darüber behalte ich mir genauere Angaben noch vor.

Die Oxydation des Dichlornaphtols sowohl wie des Trichlornaphtalins durch Chromsäure — in Eisessig- oder Schwefelsäurelösung — erfolgt erst beim Kochen der Lösung und auch nach langem Kochen immer nur unvollständig. Dabei wird aus beiden Verbindungen vornehmlich α -Dichlornaphtochinon gebildet; da dieses jedoch von dem unverändert gebliebenen Trichlornaphtalin, insofern die Löslichkeitsbeziehungen beider ungefähr die gleichen sind, nicht gut getrennt werden kann, so haben wir vor der Hand die Chromsäurereaction nur an dem Dichlornaphtol näher studirt. — Wird Dichlornaphtol mit der zur Ueberführung in Dichlornaphtochinon nöthigen Menge Chromsäure in Eisessiglösung gekocht, so ist nach einiger Zeit die Reduction der Chromsäure beendet. Während aber ein Theil des primär gebildeten Dichlorchinons zu Phtalsäure weiter

¹⁾ Jahresberichte 1877, 408.

oxydirt ist, ist andererseits ein entsprechender Theil des Naphtols unverändert geblieben, und wenn man nun durch erneuten Zusatz von Chromsäure die Oxydation weiter treibt, dann erstreckt sich dieselbe weit mehr auf das Chinon als auf das noch vorhandene Naphtol, so dass man schliesslich unter grossem Verlust an dem gewünschten primären Oxydationsproduct dieses doch nicht ganz frei von unzersetztem Naphtol erhält. — Trägt man nach beendeter Oxydation die Eisessiglösung in Wasser ein, so fällt das Gemenge des Dichlornaphtols und des Dichlornaphtochinons in Form von eigelben, klumpigen Massen aus. Durch wiederholtes Behandeln mit kalter, verdünnter Sodalösung lässt sich das erstere ziemlich vollständig entfernen; man behandelt den Rückstand dann noch mit ganz verdünnter Natronlauge so, dass diese eben eine rothe Farbe annimmt, und reinigt weiter durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimation. So wurde ein Präparat gewonnen, das zwar noch nicht ganz genau den Schmelzpunkt des α -Dichlornaphtochinons (189° C.) zeigte — unser Präparat besass den Schmelzpunkt 180° C. (uncorr.) — das aber in allen Eigenschaften sich als solches documentirte. Eine Chlorbestimmung ergab 31.00 pCt. Chlor, während die Formel $C_{10}H_4O_2Cl_2$ 31.2 pCt. Chlor verlangt.

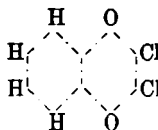
Um jeden Zweifel zu heben, wurde das Anilinderivat durch Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung dargestellt. Hierzu kann man das noch dichlornaphtolhaltige, unreine Dichlornaphtochinon verwenden, da das entstehende Chlornaphtochinonanilid: $C_{10}H_4O_2Cl.NH-C_6H_5$, in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol, aus der heissen Lösung leicht rein auskrystallisirt. — Die durch Sublimation erhaltenen violettrothen Nadeln zeigten sofort den richtigen Schmelzpunkt 202° C. und liessen bei der Analyse finden:

12.36 pCt. Chlor,

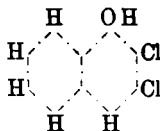
während die angegebene Formel 12.52 pCt. verlangt.

Endlich wurde auch noch durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge und Zersetzen der entstandenen Natriumverbindung mit Salzsäure das dem α -Dichlornaphtochinon entsprechende Oxychlornaphtochinon dargestellt und in den charakteristischen, gelben Krystallen erhalten, die nach einmaliger Sublimation den Schmelzpunkt 208° C. ergaben, nach weiterer Reinigung aber zu dem Schmelzpunkt des Oxychlorchinons 215° C. führten.

Mit diesen Bestimmungen ist wohl auf das zweifelloseste festgestellt, dass das erhaltene Oxydationsproduct das α -Dichlornaphtochinon von der Structur:



ist, und damit ist denn auch für das Dichlor- α -naphthol die Stellung β_1 , β_2 , α nachgewiesen, entsprechend dem Schema:



Für die α -Naphthol- β -sulfonsäure folgt daraus der Schluss, dass die Sulfongruppe in eine β -Stellung derselben Seite des Naphthalinkernes eingetreten ist, an welcher die Hydroxylgruppe des α -Naphthols angelagert ist, ein Schluss, zu dem übrigens auch die Oxydation des Dichlornaphthols zu Phtalsäure direct führen muss, nachdem durch die früheren Untersuchungen über die α -Naphthol- α -sulfonsäure für unsere Säure die Stellung der Sulfongruppe in α_2 ausgeschlossen ist. — Giebt demnach die von uns gewählte Bezeichnung α -Naphthol- β -sulfonsäure auch mit dem β -Zeichen eine Stellungsangabe an, so muss doch noch die Frage, ob diese Stellung β_1 oder β_2 sei, offen gehalten werden.

Neben der Leichtigkeit, mit welcher unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die Sulfongruppe durch ein Chloratom eliminirt wird, ist aus den oben beschriebenen Reactionen der α -Naphthol- β -sulfonsäure namentlich die Reaction als bemerkenswerth hervorzuheben, dass in diesem Fall durch Phosphorpentachlorid so leicht bei niederer Temperatur und schon in Chloroformlösung eine Substitution von Wasserstoff durch Chlor bewirkt wird. Ohne hier zunächst auf eine Erörterung dieser interessanten Thatsache weiter einzugehen, möchte ich nur hervorheben, dass, während durch Phosphorpentachlorid für gewöhnlich nur in höherer Temperatur, über 150° C. — also wenn die Dissociation in Chlor und Trichlorid vorausgegangen ist — Chlorsubstitutionen für Wasserstoff bewirkt werden — doch ein Analogiefall bekannt ist, wo ebenfalls in Chloroformlösung und zwar gleichfalls für einen Naphtylrest ein solcher Wasserstoffaustausch gegen Chlor durch Fünffachchlorphosphor bewirkt wird; es ist die von mir und Richter¹⁾ beobachtete Bildung im Naphtylrest gechlorter Derivate bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylnaphtylphenylamin und Benzoyldinaphtylamin in Chloroformlösung.

Bei der grossen Wichtigkeit, die mir diese auffallenden Reactionsercheinungen für die richtige Auffassung der Constitution des Naphthalins zu besitzen scheinen, bin ich darüber aus, nach weiteren Beispielen ähnlicher Vorgänge zu suchen.

Freiburg, im November 1885.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1590.