

**600. Ad. Claus und P. Fr. Müller: Ueber  $\beta$ -Dichlornaphtochinon und die Constitution des  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalins.**

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Schon bei den Versuchen, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dehne (diese Berichte XV, 319) über die Oxydation des  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure ausführte, hatten wir beobachtet, dass neben der Monochlorphtalsäure (Schmp.  $148^{\circ}$  C.), welche bei dieser Reaction als Hauptproduct entsteht, in der Regel geringe Mengen eines intensiv gelben Körpers gebildet werden. — Wir haben diese Verbindung als ein neues Dichlornaphtochinon erkannt und gefunden, dass es in reichlicherer Ausbeute erhalten wird, wenn man die Oxydation mittelst Chromsäure, am besten in Eisessiglösung, ausführt. Allerdings eine glatte Ueberführung des  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalins in dieses Oxydationsproduct gelingt nach unseren Erfahrungen auch auf diesem Wege nicht, denn wenn man die für die Reaction sich berechnende Menge von Chromsäure verwendet, so wird immer ein Theil weiter zu Chlorphtalsäure oxydirt, während ein Theil des Dichlornaphtalins unverändert bleibt, und wenn man einen Ueberschuss von Chromsäure verwendet, so wird viel Chlorphtalsäure gebildet, ohne dass alles Dichlornaphtalin oxydirt wird. Man erhält also stets nach beendigter Reaction beim Fällen der Eisessiglösung mit Wasser — wobei die Chlorphtalsäure gelöst bleibt — ein Gemenge von Dichlorchinon und Dichlornaphtalin ausgeschieden, und es ist eine ziemlich umständliche Arbeit, daraus das erstere im reinen Zustand zu isoliren. Noch so oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Methylalkohol, Chloroform oder Eisessig führt nicht zum Ziel: Beide Körper krystallisiren immer zusammen aus. Nur Benzol und Ligroïn gestatten eine partielle Trennung, insofern in ihnen das Chinon etwas leichter löslich ist, als das Dichlornaphtalin, und erst durch fractionirtes Sublimiren des durch Krystallisation aus den letzteren Lösungsmitteln möglichst gereinigten Präparates gelang es uns, das  $\beta$ -Dichlornaphtochinon in reinem Zustand zu erhalten; dabei sublimirt das Dichlornaphtalin etwa zwischen  $115$ — $120^{\circ}$  C., das Chinon zwischen  $125$ — $130^{\circ}$  C. — Das reine  $\beta$ -Dichlornaphtochinon bildet, sowohl aus den verschiedenen Lösungsmitteln krystallisirt, wie in sublimirter Form feine, intensiv gelb gefärbte Nadeln, die den Präparaten des  $\alpha$ -Dichlornaphtalins sehr ähnlich sehen, aber constant bei  $148$ — $149^{\circ}$  C. (uncorr.) schmelzen. Sie sublimiren vollkommen unzersetzt, und ihre Reinheit (von Dichlorhydrin) giebt sich durch ihre vollständige Löslichkeit in Kali-

lauge (mit intensiv rother Farbe) zu erkennen. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_4Cl_2O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 52.86	52.54	52.6 pCt.
H 1.76	2.12	2.2 »
Cl 31.45	31.75	— »

Seinen Eigenschaften nach ist das  $\beta$ -Dichlornaphtochinon unzweifelhaft ein  $\alpha$ -Naphtochinon, und da für seine Entstehung bei der Oxydation des  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalins kein Chloratom eliminirt worden ist, so folgt daraus wohl mit aller Sicherheit, dass im  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalin keines der Chloratome in  $\alpha$ -Stellung steht — und da ferner durch die Entstehung von Monochlorphtalsäure aus dem Dichlornaphtalin mit gleicher Sicherheit bewiesen ist, dass in dem letzteren die beiden Chloratome auf die beiden Seiten des Naphtalinkerns vertheilt sind, so folgt mit nothwendiger Consequenz für die beiden Chloratome im  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalin sowohl, wie im  $\beta$ -Dichlornaphtochinon die Stellung  $\beta = \beta$ , wobei allerdings die Frage, ob  $\beta^I = \beta^I$  oder  $\beta^I = \beta^{II}$ , noch unentschieden gelassen werden muss. — Für die sog. Schäffer'sche  $\beta$ -Naphtolsulfonsäure, aus welcher wir das  $\varepsilon$ -Dichlornaphtalin dargestellt haben, leitet sich also auch aus diesen Thatsachen wenigstens soviel mit Sicherheit ab, dass bei ihrer Bildung die Sulfonirung des  $\beta$ -Naphtols auf der nicht hydroxylierten Seite des Naphtalinkerns in einer der  $\beta$ -Stellungen stattgefunden hat.

Durch Kochen mit Alkalien, am schnellsten in alkoholischer Lösung, wird dem  $\beta$ -Dichlornaphtochinon leicht ein Chloratom entzogen, indem sich das entsprechende, intensiv roth gefärbte Alkalisalz des  $\beta$ -Oxychlornaphtochinons bildet. Bei einer quantitativen Bestimmung des bei der Reaction aus der organischen Verbindung ausgetretenen Chlors wurden gefunden:

15.60 pCt. Cl,

während die Umsetzungsgleichung:



15.65 pCt. Cl in KCl übergeführt berechnen lässt.

Das  $\beta$ -Oxychlornaphtochinon,  $C_{10}H_4ClO_2 \cdot OH$ , aus den wässrigen Lösungen seiner Alkalisalze durch verdünnte Mineralsäuren ausgeschieden, bildet nach dem Reinigen feine, hellgelbe, zu einer wolligen Masse vereinigte Nadeln, die bei 205° C. (uncorr.) schmelzen. In Wasser sind dieselben nur wenig löslich, sie färben dasselbe nur schwach gelb, sie lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eis-

essig leicht auf und lassen sich unverändert sublimiren. Ihre Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	57.55	57.35 pCt.
H	2.39	2.82 »

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und bilden tiefrothe Lösungen, aus alkoholischen Flüssigkeiten scheiden sie sich in kleinen, rothen Krystallen aus; Baryt- und Kalksalz sind von hellrother Farbe und in vielem Wasser löslich. — Das Silbersalz fällt als braunrother, pulverförmiger, in Wasser kaum löslicher Niederschlag; die Analyse liess finden: 34.28 pCt. Silber, während die Formel:  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClO}_3$ , 34.23 pCt. Silber verlangt. — Das Kupfersalz ist von schön zinnberrother Farbe, in Wasser gleichfalls fast unlöslich. Eine Kupferbestimmung ergab: 13.29 pCt. Kupfer, berechnet: 13.25 pCt. — Das Bleisalz endlich fällt als voluminöser, gelbrother, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Gefunden 33.15 pCt. Blei, berechnet 33.28 pCt.

Das  $\beta$ -Chlornaphtochinonanilid,  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht leicht beim Kochen der alkoholischen Lösung des  $\beta$ -Dichlornaphtochinons mit Anilin; es bildet dunkelrothviolette Kryställchen, die sich zu einer metallglänzenden Masse zusammenpressen. Sie sind in Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt ist  $155^\circ \text{C}$ . (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
C	67.72	67.53 pCt.
H	3.55	3.71 »

Auch die Derivate mit *o*-Toluidin und *p*-Toluidin haben wir dargestellt; dieselben sind dem Anilid sehr ähnlich. Das  $\beta$ -Chlornaphtochinon-*o*-Toluidid schmilzt bei  $175^\circ \text{C}$ . (uncorr.) — das *p*-Toluidid bei  $164^\circ \text{C}$ . (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$		Ortho	Para
C	68.57	68.45	68.52 pCt.
H	4.03	4.12	4.23 »

Als besonders charakteristisch für das  $\beta$ -Dichlornaphtochinon ist die Thatsache hervorzuheben, dass es nicht gelingt, dasselbe oder seine Derivate durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor in ein Pentachlornaphtalin — es interessirte uns, dasselbe mit dem aus dem  $\alpha$ -Dichlornaphtochinon so leicht und glatt entstehenden  $\alpha$ -Pentachlornaphtalin<sup>1)</sup> zu vergleichen — überzuführen. Wir haben unter den verschiedensten Umständen mit dem  $\beta$ -Dichlornaphtochinon

<sup>1)</sup> Claus und v. d. Lippe, diese Berichte XVI, 1018.

sowohl, wie mit dem  $\beta$ -Oxychlornaphtochinon und dessen Kaliumsalz die Reaction mit Phosphorpentachlorid vorgenommen. Wir erhielten immer nur eine harzige, braune Masse, aus der sich weder durch Behandeln mit Lösungsmitteln, noch durch Sublimation auch nur Spuren einer krystallinischen Substanz gewinnen liessen. Wurde die Reactionstemperatur im geschlossenen Rohre über  $280^{\circ}$  C. getrieben, so erfolgte Verkohlung.

Für die aus dem  $\epsilon$ -Dichlornaphtalin durch Oxydation entstehende Chlorphtalsäure, für die wir den Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  C. (uncorr.)<sup>1)</sup> nachgewiesen haben, und deren Anhydrid bei  $95^{\circ}$  C. schmilzt, ist also nach diesen Untersuchungen dem Chloratom die Stellung 4 — Carboxylgruppen = 1.2 — angewiesen, und sie ist darnach als  $\beta$ - oder *p*-Chlorphtalsäure zu bezeichnen. Die zweite bekannte Chlorphtalsäure — durch Chloriren der Phtalsäure in alkalischer Lösung erhalten —, die selbst bei  $149$ — $150^{\circ}$  C. schmilzt, und deren Anhydrid bei  $140^{\circ}$  C. schmelzen soll, ist demnach die  $\alpha$ - oder *o*-Chlorphtalsäure mit der Stellung 1.2.3.

Wir haben die  $\beta$ -Chlorphtalsäure durch Erhitzen mit Kalk in Chlorbenzoëssäure überzuführen versucht, in der Hoffnung, dabei vielleicht ein Gemenge von *m*- und *p*-Chlorbenzoëssäure zu erhalten, allein es hat sich bei unsern Versuchen herausgestellt, dass die Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der Chlorphtalsäure nicht so leicht<sup>2)</sup> gelingt. Wir erhielten, obgleich wir die Reaction unter den verschiedensten Umständen wiederholt ausgeführt haben, alles in allem nur äusserst geringe Mengen einer Chlorbenzoëssäure, die sich durch ihren Schmelzpunkt  $150$ — $153^{\circ}$  C. als die Metaverbindung zu erkennen gab.

Freiburg i./B., den 20. November 1885.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 320.

<sup>2)</sup> Eine ähnliche Beobachtung haben wir übrigens auch an den Nitrophtalsäuren gemacht.