

254. Ad. Claus und P. Mielcke: α -Naphtholdisulfonsäure und α -Naphtoltrisulfonsäure.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Untersuchungen von R. Schultze¹⁾ entsteht ein Gemenge von Di- und Trisulfonsäure des α -Naphtols, wenn man letzteres in das fünffache Gewicht rauchender Schwefelsäure (mit etwa 20 pCt. Anhydridgehalt) in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln und Abkühlen einträgt, und dann etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Eintragen der Reactionsmasse in Wasser — was jedoch unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung geschehen muss, da die gebildeten Sulfonsäuren beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen leicht wieder zerfallen — Alles in Lösung geht. — Die beiden Säuren, deren Salze — sie bilden basische, neutrale und saure — nächstens ausführlicher beschrieben werden sollen, lassen sich durch die Kalisalze mittelst deren verschiedener Löslichkeit trennen; besser gelingt jedoch die Trennung in Form der Chloride, die man leicht erhält, indem man das getrocknete Gemisch der rohen Kalisalze mit etwa dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid 2 Stunden lang im offenen Kolben am Rückflusskühler auf 150^o C. erhitzt und die erhaltene Reactionsmasse in der üblichen Weise mit Aether und Wasser behandelt — das α -Naphtholdisulfonchlorid löst sich in Aether leicht auf, während das Chlorid der Trisulfonsäure in Aether nur sehr wenig löslich ist und daher zum grössten Theil als gelbe, körnige Masse ausgeschieden bleibt.

Das α -Naphtholdisulfonchlorid bildet einen hell rothbraun gefärbten Syrup, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann; auch das Amid bildet eine teigige, nicht erstarrende Masse, die sich zur Analyse nicht eignet.

Das α -Naphtoltrisulfonchlorid, in der oben beschriebenen Weise erhalten und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt, bildet kleine, glänzende, farblose Krystallblättchen, die sich in Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Aether dagegen schwer lösen und in Alkohol fast unlöslich sind. — Es ist nicht unzersetzt schmelzbar.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1883. — In ähnlicher Weise wird in dem D. R.-P. 10785 (Diese Berichte XIII, 1894) die Gewinnung einer α -Naphtoltrisulfonsäure angegeben, welche zur Darstellung des Naphtolgelbs dient. Diese Säure ist später von Lauterbach (Diese Berichte XIV, 2028) erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben.

Die Analysen (R. Schultze) hatten folgende Zahlenergebnisse:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_4OH \cdot (SO_2Cl)_3$
C	26.45	27.29	27.27	27.30 pCt.
H	1.09	1.15	1.20	1.14 »
S	21.21	21.13	21.45	21.84 »
Cl	24.73	24.72	24.44	24.24 »

Zur Bestimmung der Stellen, an welche die Sulfongruppen bei Bildung der beiden Säuren in das α -Naphтол eingetreten sind, wurde die Phosphorpentachloridreaction in Anwendung gebracht, und obwohl die früheren, in dieser Richtung angestellten Versuche des Herrn R. Schultze (l. c. p. 26 ff.) nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, vielmehr ergeben hatten, dass sich mit der gesteigerten Anzahl der umzusetzenden Sulfongruppen auch die Schwierigkeiten, einen glatten Verlauf der Reaction zu erzielen, steigern, so haben wir doch die Untersuchungen wieder aufgenommen.

Um das α -Naphтoldisulfonchlorid in das entsprechende Trichlor-naphталin überzuführen, sind 3 Moleküle Phosphorsuperchlorid erforderlich. Nach unseren Erfahrungen erreicht man die beste, aber immerhin noch recht mangelhafte Ausbeute, wenn man die berechneten Mengen im geschlossenen Gefäß einige Stunden auf 170—180° C. erhitzt. Unterhalb dieser Temperatur tritt kaum Umsetzung ein — bei etwas weiter gesteigerter Temperatur aber bilden sich fast nur schwarze, harzige Massen, deren Bildung freilich auch bei der angegebenen Temperatur immer reichlich stattfindet, und aus denen kein krystallinisches Product gewonnen werden kann. — Zur Isolirung des Trichlor-naphталins wird die Reactionsmasse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene mit Alkalilauge behandelt und dann mit Wasserdampf destillirt. Die so erhaltene weisse, krystallinische Masse wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt und dann noch durch Sublimation gereinigt. Sie bildet farblose Nadeln, in Chloroform, Aether und heissem Alkohol leicht löslich, die bei 82° C. (uncorr.) schmelzen und offenbar mit dem von Faust und Saame¹⁾ aus dem α -Chlor-naphталintetrachlorid durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Trichlor-naphталin, für das sie den Schmelzpunkt 81° C. angeben, identisch sind. Mit dem kürzlich von mir und Knyrim²⁾ beschriebenen Trichlor-naphталin vom Schmelzpunkt 90° C., welches wir aus der α -Naphтол- β -sulfonsäure dargestellt, und für welches wir die Stellung α_1 - β_1 - β_2 nachgewiesen haben, scheint mir dieses Trichlor-naphталin jetzt jedoch nicht identisch zu sein. viel-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 160, 71.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2924.

mehr glaube ich aus den Sulfonirungsvorgängen des α -Naphthols — soweit wir sie bis heute kennen — den Schluss ziehen zu sollen, dass ihm die Structur: α_1 - α_2 - β zukommt. Immerhin muss jedoch die definitive Entscheidung hierüber noch den weiteren Versuchen, die ich eben in meinem Institut ausführen lasse, vorbehalten bleiben. — Eine mit dem Präparate ausgeführte Chlorbestimmung führte zu folgendem Resultate:

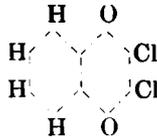
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl_3$
Cl	45.58	46.00 pCt.

Zur Darstellung des Tetrachlornaphthalins aus dem α -Naphthol-trisulfonchlorid wird das letztere mit etwas weniger als dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid (1 Molekül : 4 Moleküle = 44 : 83), in geschlossenen Röhren etwa $1\frac{1}{2}$ Stunde auf 210 – 220^0 C. erhitzt, dann wird die Temperatur bis auf 250^0 C. gesteigert und, nachdem sie etwa 1 Stunde lang auf diesem Punkte erhalten war, allmählich wieder bis 200^0 C. erniedrigt, und dann erst nach Verlauf einer weiteren Stunde das Erhitzen eingestellt. — Das Reactionsproduct wird mit Wasserdampf destillirt, sodann zur Entfernung des gebildeten Trichlornaphthols mit Alkali gekocht und nun durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und mehrfaches fractionirtes Sublimiren gereinigt. So erhält man ein in farblosen, federartig gruppirten Nadeln krystallisirtes Präparat, dessen Schmelzpunkt constant 140^0 C. (uncorr.) ist. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, wird es von heissem Alkohol, von Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. leicht gelöst, und krystallisirt am besten aus einem Gemenge von Toluol und Alkohol in langen, dünnen, farblosen Nadeln. — Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Cl_4$
C	44.83	45.11 pCt.
H	2.0	1.51 »
Cl	53.93	53.38 »

Zur Feststellung der Constitution dieses Tetrachlornaphthalins schien der geeignetste Weg die Oxydation zu Chinon. In der That gelingt es, sowohl durch Chromsäure in Eisessiglösung, wie durch concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5 durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 110^0 C.) wenigstens theilweise das Tetrachlorid in Chinon überzuführen. Allerdings muss man sich dabei bescheiden, einen grossen Theil des Chlorids unverändert zu lassen, denn sobald man die Oxydation über einen bestimmten Punkt weiter treibt, dann wirft sie sich auf das gebildete Chinon, und anstatt der gehofften besseren Ausbeute wird dieselbe im Gegentheil eine schlechtere. Man erhält also stets durch beide Oxydationsmittel beim Ausfällen der Reactionsflüssigkeiten mit Wasser ein Gemenge

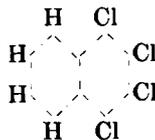
von Tetrachlornaphtalin mit dem gebildeten Chinon, dessen Trennung allerdings mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Ein Lösungsmittel wenigstens, das diesen Zweck zu erreichen gestattete, haben wir nicht finden können, und erst durch mehrfach wiederholtes, fractionirtes Sublimiren ist es uns gelungen, das Chinon rein in einheitlichen, gelben Nadeln, die sich vollständig in Natronlauge lösen, zu erhalten. Durch seinen Schmelzpunkt -189° C. (uncorr.) — wie durch seine übrigen Eigenschaften charakterisirt sich dasselbe sofort scharf als das bekannte α -Dichlor- α -naphtochinon der Constitution:



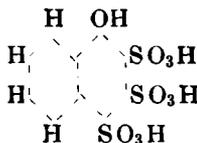
Eine Analyse des, wie gesagt, nur sehr schwierig ganz rein zu erhaltenen Chinons wurde unterlassen; dagegen haben wir das charakteristische Anilinderivat und ebenso das Oxyderivat, die beide aus dem ursprünglich gewonnenen Rohproduct leicht rein erhalten werden können, dargestellt und das erstere analysirt. — Auf die bekannte Weise (vergl. Diese Berichte XVIII, 2929) wurde das Chloroxynaphtochinon in den schönen, gelben, bei 215° C. schmelzenden Nadeln, das Dichlornaphtochinonanilid in den prachtvollen, violettrothen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 203° C. (uncorr.) erhalten, und das letztere Präparat führte zu folgenden analytischen Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{ClO}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_6$
C	67.43	67.72 pCt.
H	4.12	3.52 »
Cl	12.70	12.52 »

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das von uns erhaltene, bei 140° C. schmelzende Tetrachlornaphtalin der Formel des einseitig chlorirten Naphtalins:



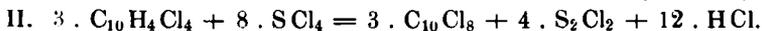
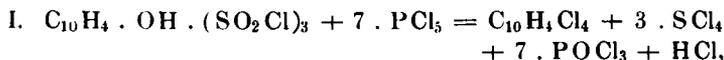
entspricht, und dass der α -Naphtoltrisulfonsäure die folgende Structurformel:



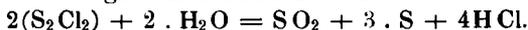
zuzuerkennen ist, sodass also im Gegensatz zum β -Naphtol beim α -Naphtol die Sulfonirung an derselben Seite des Naphtalinkernes bis zur Substitution aller daselbst vorhandenen Wasserstoffatome verläuft¹⁾).

Als bemerkenswerth sei noch erwähnt, dass wir in den Oxydationsflüssigkeiten des Tetrachlornaphtalins, in denen man als Product der weiteren Oxydation des α -Dichlornaphtochinons nur Phtalsäure erwarten sollte, stets gechlorte Phtalsäuren fanden, und dass auch bei der Oxydation des reinen Tetrachlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—210° C. stets chlorhaltige Säuren, resp. Säuregemische erhalten wurden. — Es beweist diese Thatsache, dass bei der Oxydation des einseitig vierfachgechlorten Naphtalins nicht nur, oder nicht unter allen Umständen nur die gechlorte Seite angegriffen wird, und da ich auch bei einigen anderen Naphtalinderivaten zu einem ähnlichen Schluss, dass die Oxydation nicht immer in dem gleichen Sinne vor sich geht, geführt worden bin, so beabsichtige ich, dem Studium der Oxydationen der verschiedensten Naphtalinderivate, wie sie unter verschiedenen Bedingungen verlaufen, näher zu treten, und dabei wird sich dann auch die Frage entscheiden, ob das von uns oben beschriebene Tetrachlornaphtalin mit dem sogenannten δ -Tetrachlornaphtalin identisch ist, für welches von Atterberg und Widmann²⁾ der Schmelzpunkt zu 141° C. angegeben ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass beim Erhitzen von α -Naphtoltrisulfonchlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid — 7—8 Moleküle des letzteren auf 1 Molekül des ersteren — Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$, erhalten wird. — Bei dieser Reaction, zu deren Vollendung ein mehrstündiges Erhitzen der die Ingredientien enthaltenden, geschlossenen Röhren auf 250° C. nöthig ist, wird ein Product erhalten, aus dem sich beim Behandeln mit Wasser neben dem Octochlornaphtalin Schwefel abscheidet und schweflige Säure entwickelt. Offenbar sind also bei der Umsetzung intermediär Chlorschwefelverbindungen entstanden, so dass wohl der Vorgang in den folgenden Gleichungen seine Interpretation finden dürfte:



Das Schwefelchlorür (S_2Cl_2) wird dann beim Zusammenkommen mit Wasser nach folgendem Schema zersetzt:



¹⁾ Auf die widersprechenden Schlussfolgerungen Lauterbach's (Diese Berichte XIV, 2030) werde ich bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

²⁾ Diese Berichte X, 1842.

Das Perchlornaphtalin, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform, aus Alkohol und aus Aether gereinigt, wurde in feinen, farblosen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 202° C. (uncorr.) erhalten und ergab bei den Analysen (R. Schultze) folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}Cl_8$
	I.	II.	
C	29.67	—	29.70 pCt.
Cl	69.46	69.59	70.29 »

Freiburg i./B., Mai 1886.

255. Ad. Claus und R. Hoch: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäureanhydrid.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der jetzt wohl allgemein anerkannten Auffassung des Chlorides der Phtalsäure als der unsymmetrischen Verbindung der Formel: $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ CCl_2 \end{array} \right\rangle O$, ist zu erwarten, dass dieses Chlorid auch aus dem Phtalsäureanhydrid durch Phosphorpentachlorid erhalten werden kann. Das ist in der That auch der Fall; doch ist Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170° C. nöthig, um die Umsetzung einzuleiten, und 12—14 stundenlanges Erhitzen auf diese Temperatur, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Die Ausbeute an reinem, bei 269 — 270° C. constant siedendem Phtalylchlorür ist bei Verarbeitung gleicher Moleküle (mit einem kleinen Ueberschuss von Pentachlorid) eine sehr gute: sie betrug bei unsern Versuchen nie weniger, als das Gewicht des in die Reaction eingeführten Anhydrids. — Wendet man den kleinen Ueberschuss von Pentachlorid nicht an, so enthält das auch bei 269 — 270° C. constant siedende Product regelmässige kleine Mengen Phtalsäureanhydrid, die nur durch ein- bis zweitägiges Stehen bei niederer Temperatur durch Auskrystallisiren zu entfernen sind. Nach deren Entfernung lässt das Chlorür, ohne in seinen Eigenschaften irgendwie verändert zu erscheinen, bei der Analyse stimmende Resultate¹⁾ finden. — Beim Oeffnen der Reactions-

¹⁾ Es wurden aus dem direct erhaltenen Chlorür bei der Chlorbestimmung immer nur 33.7—34 pCt. Chlor erhalten, während 35 pCt. Chlor für die reine Verbindung verlangt werden.