

151. P. T. Cleve: Ueber die Einwirkung von Chlor  
auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphтол.

(Eingegangen am 8. März.)

Chlor und  $\alpha$ -Naphтол. Wenn man einen Strom von Chlorgas in eine kalte Lösung von  $\alpha$ -Naphтол in Eisessig einleitet, so erhält man eine Krystallmasse von Dichlor- $\alpha$ -naphтол und eine Lösung, die beim Vermischen mit Wasser einen schwarzen, öligen Körper absetzt.

Dieses Oel wird allmählich fest und man kann daraus durch Ligroin eine krystallisirte Substanz ausziehen, welche grösstentheils aus Monochlor- $\alpha$ -naphтол besteht.

Dichlor- $\alpha$ -naphтол,  $C_{10}H_5Cl_2OH$ , krystallisirt aus Alkohol, Chloroform und Benzol in biegsamen, seideglänzenden Nadeln, die bei  $106^\circ$  constant schmelzen. Es verflüchtigt sich ziemlich leicht im Dampfstrom.

	Gefunden	Berechnet
C	56.65	56.39 pCt.
H	3.11	2.82 »
Cl	33.12	33.27 »

Aus Eisessig erhält man ziemlich compacte, wohl ausgebildete Prismen, die aus  $C_{10}H_5Cl_2OH + C_2H_4O_2$  bestehen. Die Krystalle verwittern schnell und verlieren die Essigsäure vollständig bei 40 bis  $50^\circ$ . Der Gewichtsverlust war 22.24 pCt. statt der berechneten 21.99 pCt.

Beim Erhitzen von Dichlornaphтол auf  $170^\circ$  beginnt es zersetzt zu werden und giebt bei  $180^\circ$  Chlorwasserstoffgas in lebhaften Strömen ab. Der Rückstand ist eine harzähnliche, olivenfarbige Masse, welche mit Benzol behandelt ein grünliches, bei starker Vergrößerung krystallinisch erscheinendes Pulver hinterlässt. Diese Verbindung ist unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, so wie auch in kochendem Phenol, concentrirter Natronlauge, Acetanhydrid u. s. w. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern sublimirte sie in blass gelblich-grünen Nadeln, die sich auf der Substanz absetzten. Es war jedoch nicht möglich, zur Analyse genügende Mengen durch Sublimation zu erhalten. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom sublimirte zwar eine kleine Menge, aber der grösste Theil wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt. Die sublimirten Krystalle lösten sich nicht in concentrirter Schwefelsäure und beim Erhitzen im Capillarrohre waren sie bei  $275^\circ$  noch nicht geschmolzen. Die Unlöslichkeit der Verbindung machte alle Versuche, sie zu reinigen, fruchtlos. Sie wurde darum nach möglichst vollständigem Auskochen mit Benzol analysirt. Die Verbrennung wurde mit starkem Erhitzen des Bleichromates im Sauerstoffstrom ausgeführt.

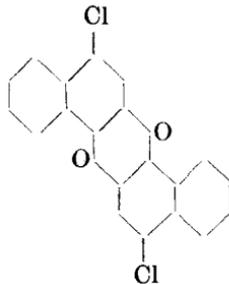
Die Analyse ergab:

C	68.97 pCt.
H	2.73 »
Cl	21.58 »

Die wahrscheinliche Formel  $C_{20}H_{10}Cl_2O_2$  fordert:

C	68.03 pCt.
H	2.83 »
Cl	20.07 »

Die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe ist nicht ganz gut, aber es scheint mir nicht möglich, eine andere wahrscheinlichere Formel für diese Substanz abzuleiten. Die Verbindung scheint mir mit der Naphtase analog zu sein und die Constitution



zu besitzen.

Versuche, analoge Verbindungen aus Orthochlorphenol und *o-m*-Dichlorphenol zu erhalten, sind in Angriff genommen.

Aus den Benzollösungen des Erhitzungsproductes des Dichlornaphtols wurden nur unerquickliche harzähnliche Massen und unverändertes Dichlornaphtol erhalten.

Beim Kochen von Dichlornaphtol mit alkoholischem Kali wurde dasselbe nicht verändert, aber beim Erhitzen mit sehr concentrirter Natronlauge wurde ein graugrüner amorpher Körper erhalten, welcher nicht untersucht wurde.

Beim Kochen von Dichlornaphtol mit verdünnter Salpetersäure wurden gelbe Nadeln eines chinonähnlichen Körpers erhalten und beim Verdunsten der Lösung Krystalle von Phtalsäure. Die gereinigte Phtalsäure bildete farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 185°. Das daraus dargestellte Anhydrid schmilzt bei 131°. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	57.54	57.83 pCt.
H	3.89	3.61 »

Vermischt man eine Lösung von Dichlornaphtol in Eisessig mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig, so erwärmt sich die Mischung

und man erhält beim Zusatz von Wasser einen reichlichen Niederschlag von gelben voluminösen Massen. Dieser Körper löste sich leicht in Alkohol und beim Erkalten schieden sich goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  ab. Dieselben sind ein Monochlor-naphtochinon  $C_{10}H_5ClO_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	62.58	26.37 pCt.
H	3.06	2.60 »
Cl	18.27	18.40 »

Beim Erhitzen des Monochlornaphtochinons mit Alkohol und Anilin wurden purpurrothe, glänzende, sehr schwer lösliche Krystalle:



von dem Schmelzpunkt  $202-203^{\circ}$  erhalten.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	68.62	67.75 pCt.
H	4.06	3.53 »
N	4.97	4.94 »
Cl	11.54	12.49 »

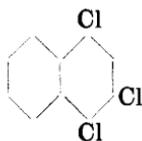
Diese Verbindung ist mit der von Knapp und Schultz<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Dichlornaphtochinon erhaltenen identisch.

Bei Einwirkung von Chromsäure auf Dichlornaphtol muss somit ein Atom Chlor von Sauerstoff verdrängt werden, eine sehr ungewöhnliche Reaction.

Erhitzt man Dichlornaphtol mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich reichlich ein Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $92^{\circ}$ . Diese Verbindung krystallisirt in Nadeln, die ein wenig schwerlöslich in Alkohol und Eisessig sind. Die Analyse gab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	45.73	45.93 pCt.

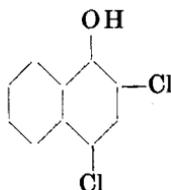
Dieses Chlornaphtalin besitzt vermuthlich die Stellung:



Das Dichlornaphtol enthält OH und  $Cl_2$  in demselben Kern, weil es bei der Oxydation Phtalsäure giebt. Eines der Chloratome hat die Parastellung zur Hydroxylgruppe, weil Dichlornaphtol bei der

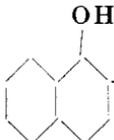
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 189 (1881).

Oxydation Monochlornaphtochinon giebt. Das zweite Chloratom muss somit sicher eine  $\beta$ -Stellung einnehmen. Das Verhalten des Dichlornaphtols beim Erhitzen scheint zu zeigen, dass dasselbe die Stellung  $\beta_1$ , auf das Hydroxyl bezogen, innehat. Die Constitution des Dichlornaphtols ist somit sehr wahrscheinlich:



Monochlornaphtol. Die Mutterlauge von der Krystallisation des Dichlornaphtols enthielten bedeutende Mengen von Monochlornaphtol, vermischt mit Dichlornaphtol und  $\alpha$ -Naphtol. Er ist sehr leichtlöslich und konnte nur aus Ligroin krystallisiert werden. Die verschiedene Fractionen schmolzen um  $54^\circ$ , aber niemals glatt, und die Chlorbestimmungen gaben 18.95—21.9 pCt. Chlor statt 19.84. Versuche, das Dichlornaphtalin durch Destillation zu reinigen, hatten sehr schlechten Erfolg. Nur kleine Mengen destillierten ohne Zersetzung. Die Hauptmenge wurde unter Entwicklung von Chlorwasserstoff erhitzt. Ich versuchte nun fractionirte Fällung der Lösung in Natronlauge mit Salzsäure, aber auch auf diese Weise konnte ich keine reine Substanz erhalten.

Das unreine Chlornaphtol giebt in Eisessig mit Chlor behandelt reichliche Mengen von Dichlornaphtol vom Schmelzpunkt  $106^\circ$ . Es gab mit Phosphorpentachlorid dasselbe Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $92^\circ$ , welches ich aus Dichlornaphtol erhalten hatte. Das Phosphorpentachlorid wirkt somit zuerst wie freies Chlor und liefert Dichlornaphtol, welches nachher in Trichlornaphtalin übergeht. Da das Monochlornaphtol beim Erhitzen Salzsäuregas abgiebt, so

scheint es sehr wahrscheinlich, dass dasselbe  ist.

Claus<sup>1)</sup> hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Naphtolsulfonsäure ein Dichlornaphtol vom Schmelzpunkt  $101^\circ$  erhalten, welches bei der Oxydation chlorfreie Phtalsäure giebt. Es giebt mit Phosphorpentachlorid ein bei  $90^\circ$  schmelzendes Trichlornaphtalin. Ich wäre sehr geneigt, dieses Dichlornaphtol für identisch mit dem von mir dargestellten anzunehmen, aber das Dichlornaphtol

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2924.

von Claus giebt bei der Oxydation mit Chromsäure Dichlornaphtochinon von dem Schmelzpunkt  $180^{\circ}$ , während die von mir dargestellte Verbindung Monochlornaphtochinon von dem Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  giebt. Trotzdem geben beide Chinone dasselbe Chlornaphtochinonanilid.

Chlor und  $\beta$ -Naphtol. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $\beta$ -Naphtol erhält man neben schwarzen theerartigen Körpern hauptsächlich Monochlor- $\beta$ -naphtol, welches man durch Krystallisation aus Ligroin in farblosen Nadeln erhält. Das Monochlor- $\beta$ -naphtol schmilzt bei  $70^{\circ}$  und löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Benzol, Chloroform und kochendem Ligroin. Es löst sich auch in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in glimmerartigen Schuppen. Es ist sehr schwer verbrennlich, so dass man es mit Sauerstoffgas und stark erhitztem Bleichromat verbrennen muss, um richtige Zahlen zu erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	67.50	67.27 pCt.
H	4.14	3.92 »
Cl	19.63	19.84 »

Aus Chloroform krystallisirt die Verbindung in messbaren Krystallen, welche Hr. H. Bäckström gütigst untersucht hat.

»Die Krystalle sind monosymmetrisch, nach der Orthoaxe verlängert.

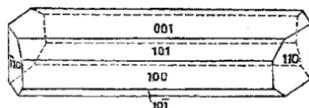
Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.9600 : 1 : 1.9562;$$

$$\beta = 66^{\circ} 54'.$$

Formen:  $oP(001)$ ;  $\infty P \infty (100)$ ;

+  $P \infty (\bar{1}01)$ ; -  $P \infty (101)$ ;  $\infty P(110)$ .



Winkel:

	Gefunden	Berechnet
110 : 100 =	$60^{\circ} 59' *$	—
: $\bar{1}10$ =	$58^{\circ} 3'$	$58^{\circ} 2'$
100 : 101 =	$(33^{\circ} 39')$	$33^{\circ} 29'$
: 001 =	$66^{\circ} 54' *$	—
: $10\bar{1}$ =	$56^{\circ} 38'$	$56^{\circ} 38'$
001 : 101 =	$33^{\circ} 25'$	$33^{\circ} 25'$
: $\bar{1}01$ =	$56^{\circ} 28' *$	—
101 : $\bar{1}01$ =	—	$89^{\circ} 53'$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.«

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochlor- $\beta$ -naphtol entstehen verschiedene Producte. Erhält man das Gemenge

nur in geschmolzenem Zustand, bis die Entwicklung von Salzsäuregas aufhört, so erhält man eine Masse, die, mit Wasser behandelt, ein weisses Pulver von Monochlornaphtolorthophosphat



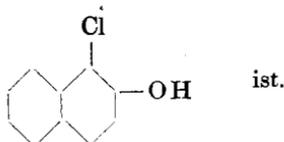
liefert. Dieses Phosphat ist in Wasser unlöslich und löst sich sehr wenig in kochendem Alkohol. Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  (pulverförmig). Nach dem Erkalten bildet die geschmolzene Verbindung ein Glas. Beim Verdunsten der Alkohollösung erhält man die Verbindung in mikroskopischen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
C	62.19	62.16 pCt.
H	3.57	3.11 »
Cl	17.93	18.33 »
P	5.42	5.35 »

Erhitzt man das Gemenge von Chlornaphtol und Phosphorpentachlorid auf höhere Temperatur, so erhält man ein ölförmiges Destillat, welches, mit Wasser behandelt, nicht fest wird. Dieses Product wurde in Dampf destillirt und bildete alsdann ein farbloses Oel, welches in Winterkälte allmählich fest wurde. Die so erhaltene Masse gab durch Krystallisation aus Alkohol zuerst eine kleine Menge farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ , die jedoch kein Dichlornaphtalin waren, sondern 42.93 pCt. Chlor enthielten. Aus den Mutterlaugen konnte ich durch wiederholte Krystallisationen aus Ligroïn und Alkohol ein bei  $34^{\circ}$  constant schmelzendes Dichlornaphtalin, welches in rhombischen Tafeln krystallisirte, erhalten.

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.18	35.98 pCt.

Dieses Dichlornaphtalin ist, wie ich früher gezeigt habe, ein  $\alpha_1$ - $\beta_1$ -Derivat, woraus folgt, dass auch das Monochlor- $\beta$ -naphtol wahrscheinlich



Upsala. Universitätslaboratorium, Februar 1888.