

Die obige Constitutionsformel für die neue Base ist noch zu erhärten. Dass wenigstens eine Amidogruppe vorhanden sein muss, beweist die Thatsache, dass das salzsaure Salz durch salpetrige Säure in eine isolirbare Diazoverbindung übergeführt wird. — Die Versuche, vom Fluoresceïn zum Phenylacridin zu gelangen, werden fortgesetzt. Die Sprengung des Lactonringes scheint bei der neuen Base sehr leicht zu erfolgen: in Ammoniak und Sodalösung unlöslich, löst sie sich schon in kalter Natronlauge, und bildet damit ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz. Durch Ansäuern und Wiederfällen mit Ammoniak wird daraus die ursprüngliche Base zurückerhalten. Reducirt man aber die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, welche mit Salzsäure und dann mit Ammoniak versetzt, keine Fällung mehr giebt. Es sind im hiesigen Laboratorium ähnliche Versuche mit dem Orcinphtaleïn im Gange, welche, neben einer, der oben beschriebenen ähnlichen Base, als Hauptproduct eine stickstoffhaltige, auffallenderweise neutrale, krystallinische aber farblose Verbindung ergeben haben.

Auch das Homofluoresceïn, welches zu einer ähnlichen Betrachtung auffordert, ist in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Reichenberg, den 28. November 1888.

Laboratorium der K. K. Staatsgewerbeschule.

622. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Zweite Mittheilung.]

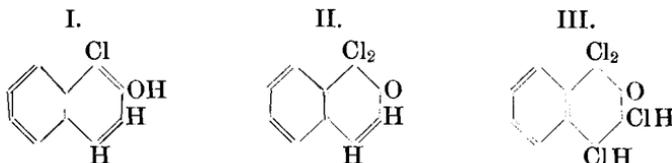
(Eingegangen am 28. November.)

Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol von Th. Zincke und O. Kegel.

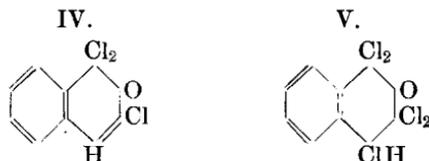
Die Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol verläuft nicht ganz in derselben Weise wie die auf α -Naphtol, worauf wir in einer kurzen Notiz¹⁾ bereits hingewiesen haben. Die substituierende Wirkung des Chlors erstreckt sich bei dem β -Derivat nur auf ein Atom Wasserstoff, es entsteht α -Chlor- β -naphtol (I); dann geht sofort die Gruppe $-\text{CCl}=\text{C}.\text{OH}-$ in $-\text{CCl}_2-\text{CO}-$ über, es bildet sich

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1048.

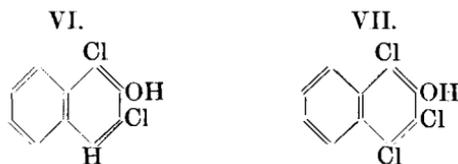
ein Dichlor- β -ketonaphtalin (II), welches seinerseits nun leicht 2 Atome Chlor addirt und in ein Tetrachlor- β -keto-hydro-naphtalin (III) übergeht¹⁾:



Aus dem Tetrachlorketoderivat (III) können ohne Schwierigkeit verschiedene andere Derivate dargestellt werden; beim Kochen mit Alkohol oder mit Essigsäure verliert dasselbe ein Molekül Salzsäure und giebt ein Trichlor- β -ketonaphtalin (IV), welches nun genau wie die correspondirende Verbindung aus α -Naphthol mit Leichtigkeit 2 Atome Chlor aufnimmt und dadurch in Pentachlor- β -keto-hydronaphtalin (V) übergeführt wird:



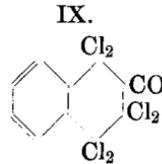
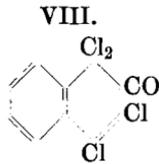
Durch Reduction lässt sich das Trichlor- β -ketonaphtalin (IV) in ein Dichlor- β -naphthol (VI) und das Pentachlor- β -keto-derivat (V) in ein Trichlor- β -naphthol (VII) überführen:



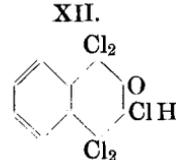
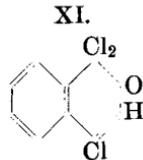
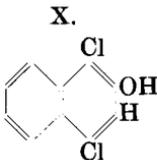
Umgekehrt entsteht aus dem Dichlor- β -naphthol (VI) durch Chloriren das Trichlorketoderivat (IV) und zuletzt das Pentachlorketon (V), während aus dem Trichlor- β -naphthol, ganz in Uebereinstimmung mit dem in der α -Reihe beobachteten, ein Tetrachlor- β -ketonaphtalin (VIII) sich bildet, welches durch Ein-

¹⁾ Wie bei den α -Naphtholderivaten, so sind auch hier alle Verbindungen, in welchen die Seitenkette noch eine doppelte Bindung enthält, als Naphthalinderivate bezeichnet, während diejenige, deren Seitenkette keine doppelte Bindung mehr enthält, als Hydronaphtalinabkömmlinge unterschieden werden.

wirkung von Braunstein und Salzsäure in das Hexachlor- β -keto-hydronaphtalin (IX) übergeführt werden kann.

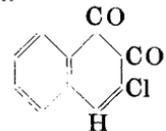


Wird endlich das oben erwähnte Tetrachlor- β -keto-hydronaphtalin (III) der Reduction unterworfen, so liefert es zwei verschiedene Dichlor- β -naphtole, das eine ist identisch mit dem aus Trichlor- β -ketonaphtalin erhaltenen, es entspricht der Formel VI; das zweite enthält dagegen beide Chloratome in der α -Stellung (Formel X), beim Chloriren giebt es zunächst ein mit dem oben erwähnten Trichlorketon isomeres Keto-chlorid (XI) und dann natürlich durch weitere Aufnahme von Chlor ein isomeres Pentachlor- β -keto-hydronaphtalin (XII).



Wir wollen die beiden letzteren Verbindungen als α -Verbindungen und die durch Formel IV und V ausgedrückten Isomeren als β -Verbindungen unterscheiden.

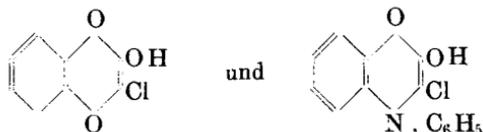
Die Constitution der erwähnten zwölf Chlorverbindungen, wie sie in den gegebenen Formeln ihren Ausdruck findet, ergiebt sich mit grosser Sicherheit aus dem Verhalten derselben, von welchem das Wichtigste hier zusammengestellt werden mag. Das Haupt- und Endproduct der ersten Chlorirung, das Tetrachlor- β -keto-hydronaphtalin (III) geht bei der Behandlung mit kohlen-saurem Natron

glatt in Monochlor- β -naphtochinon,  über, woraus

sich ohne Weiteres die Stellung von 3 Atomen Chlor ergiebt; bei der Reduction liefert es zwei verschiedene Dichlor- β -naphtole (Formel IV und X), über deren Constitution man nicht in Unklaren sein kann, das vierte Chloratom befindet sich also in der α -Stellung.

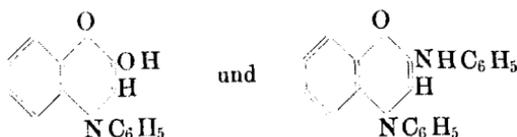
Das aus diesem Tetrachlorketon (III) durch Austritt von Salzsäure entstehende β -Trichlorketon (IV) enthält jedenfalls das einzelne Chloratom in der β -Stellung, da es sich in das gewöhnliche

Chloroxynaphtochinon und in Chloroxynaphtochinon-anilid



überführen lässt.

Das Dichlorketoderivat (II) erscheint als das Chlorid des β -Naphthochinons und zeigt ein dementsprechendes Verhalten; durch Einwirkung von Anilin geht es in die beiden aus β -Naphthochinon dargestellten Verbindungen



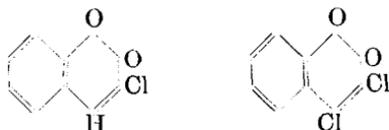
über.

Für das Monochlor- β -naphthol bleibt daher keine andere Formel als die gegebene (I), zu welcher auch Cleve¹⁾ durch seine Untersuchung gelangt ist.

Die Formel des β -Pentachlorketons (V) folgt aus der des β -Trichlorketons, durch Addition von Chlor kann aus diesem letzteren nur das durch Formel V ausgedrückte Pentachlorderivat entstehen. Das Verhalten desselben bestätigt diese Voraussetzung; beim Behandeln mit Alkali erfolgt Spaltung der Kette; je nach den eingehaltenen Bedingungen erhält man die Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \cdot COOH \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$

oder die Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$; beide geben bei der Oxydation die von Zincke und Frölich erhaltene Dichlorvinylbenzoesäure; die Spaltung unter Bildung eines Indenderivats, wie sie bei dem isomeren α -Naphtholderivat stattfindet, tritt hier sehr in den Hintergrund.

Das Dichlor- β -naphthol (VI), welches aus dem β -Trichlor- β -ketonaphthalin (IV) durch Reduction entsteht, giebt bei der Oxydation der Hauptsache nach Monochlor- β -naphthochinon, das Trichlor- β -naphthol (VII) dagegen Dichlor- β -naphthochinon:

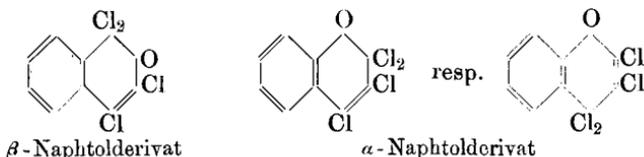


¹⁾ Diese Berichte XXI, 891.

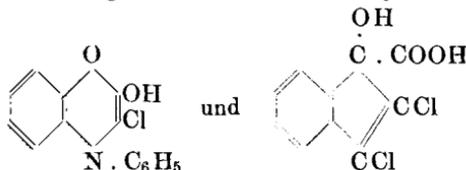
woraus ebenfalls in ungezwungener Weise die auch auf anderem Wege ableitbare Constitution beider Naphtolderivate folgt.

Das aus dem Trichlor- β -naphtol (VII) dargestellte Tetrachlorketon (VIII) ist der gegebenen Formel zufolge ein Dichlor- β -naphtochinonchlorid, ortsisomer mit der Verbindung aus α -Naphtol; diese letztere Verbindung zeichnet sich, wie wir in unserer ersten Abhandlung hervorgehoben haben, dadurch aus, dass sie gleichzeitig wie ein Dichlor- α -naphtochinonchlorid reagirt.

Bei der Verbindung aus β -Naphtol haben wir ein derartiges Verhalten nicht beobachten können; ein Platzwechsel zwischen dem einem Atom Sauerstoff und dem einen Chloratom ist auch wenig wahrscheinlich, während die Wanderung des Chloratoms von der α - zur β -Stellung resp. umgekehrt leicht möglich erscheint:



Dass dem Tetrachlor- β -ketonaphtalin thatsächlich die gegebene Formel zukommt, folgt zunächst aus seinem Verhalten gegen Anilin, es liefert das aus dem Dichlor- β -naphtochinon dargestellte Oxychloranilid, ferner aus der Umwandlung, welche es durch wässriges Alkali erleidet; es verhält sich hier genau so wie das isomere α -Derivat und geht über in Dichloroxyindencarbonsäure:

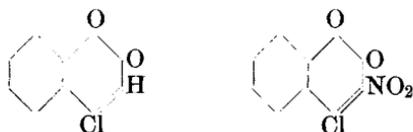


Für das aus diesem Tetrachlorketon sich bildende Hexachlorketon (IX) kann natürlich eine andere Formel nicht in Betracht kommen und steht sein ganzes Verhalten mit derselben im Einklang; bei der Spaltung durch Alkali liefert es die Säure $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{C}_2 \text{Cl}_3 \end{matrix}$ welche durch Oxydation leicht in die früher beschriebene Trichlorvinylbenzoesäure übergeführt werden kann.

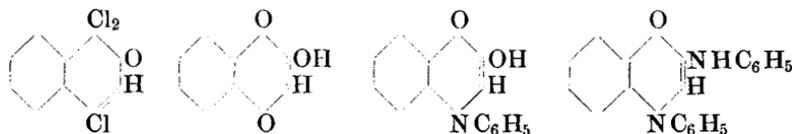
Was endlich das zweite Dichlor- β -naphtol (X) und die aus demselben dargestellten Derivate: α -Trichlor- und α -Pentachlor- β -keton angeht, so steht in den beiden ersteren das Chloratom in der α -Stellung, während sich im letzteren Wasserstoff und Chlor an diesem Platz befinden.

Das Dichlorderivat ($\alpha\alpha$) hätte somit bei der Oxydation das zur Zeit noch unbekanntes α -Chlor- β -naphtochinon liefern sollen; das

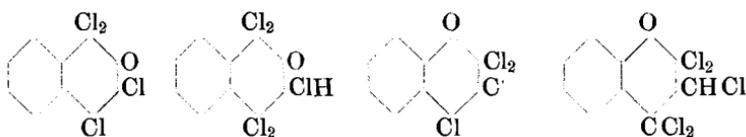
scheint nun in der That der Fall zu sein, doch geht der grösste Theil desselben dabei sofort in die Nitroverbindung über:



Das α -Trichlor- β -ketonaphthalin (XI) reagirt ganz so, wie man es nach der gegebenen Formel voraussetzen durfte; mit Alkali giebt es das gewöhnliche Oxynaphtochinon, mit Anilin die beiden schon vor längerer Zeit von Zincke aus β -Naphthochinon dargestellten Anilinverbindungen:



Was endlich das durch Formel XII ausgedrückte Pentachlorketoderivat angeht, so verhält sich dasselbe gegen alkoholisches Kali ganz ähnlich wie das Tetrachlor- β -ketonaphthalin (VIII), es spaltet also zunächst Salzsäure ab und dann tritt theils Bildung des Indenderivates ein, theils entsteht das in unserer ersten Abhandlung erwähnte Aethoxylderivat, dessen Constitution indessen noch nicht sicher festgestellt ist. Die folgenden vier Derivate verhalten sich demnach unter gewissen Bedingungen ganz ähnlich:



Bei Anwendung von wässrigem Alkali tritt dagegen Spaltung des α -Pentachlor- β -ketoindernaphthalins (XII) ein, und zwar scheint dieselbe zwischen CO und CHCl stattzufinden und zu den Säuren $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$ und $C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \cdot COOH \\ C_2H_2Cl_3 \end{matrix}$ zu führen¹⁾.

Besonders hervorheben wollen wir dann noch, dass der ganze Verlauf der Reaction, welche bei der Einwirkung von Chlor auf β -Naphthol eintritt, dafür spricht, dass in demselben keine centrale

¹⁾ Vergl. die Fortsetzung dieser Abhandlung im nächsten Heft.

Bindung vorhanden ist, dasselbe also nicht durch die Formel:



ausgedrückt werden darf, während bei dem α -Naphthol die Möglichkeit keineswegs von der Hand gewiesen werden darf, dass

dasselbe der Formel entspricht¹⁾.

Enthielte das β -Naphthol eine centrale Bindung, so könnte dem

Dichlorketoderivat nur die Formel zukommen oder

man müsste in beliebiger Weise ein Umlegen der inneren Bindungen annehmen und damit jede sichere Grundlage aufgeben.

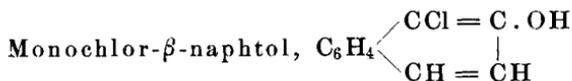
Dem Tetrachlorketohydronaphthalin (III) würde dann weiter

die Formel zu geben sein, aber aus keiner dieser Ver-

bindungen liesse sich die Bildung von β -Naphthochinonderivaten in einfacher Weise herleiten, ebensowenig die von Indenderivaten aus dem Tetrachlor- β -Ketonaphthalin, welchem unter den ge-

gebenen Voraussetzungen die Formel zukommen würde.

Eigenthümlich ist es, dass auch bei der energischsten Einwirkung von Chlor sowohl im α - als auch im β -Naphthol der eine Benzolkern gar nicht angegriffen wird.



Es gelingt nicht leicht, die Einwirkung des Chlors so zu leiten, dass nur ein Atom Wasserstoff ersetzt wird; bei allen von uns angestellten Versuchen bildete sich stets gleichzeitig etwas Dichlor- β -ketonaphthalin und konnte in Folge dessen das Naphtholderivat nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Reducirt man aber nach

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1033.

erfolgter Einwirkung des Chlors das Ketoderivat mit Zinnchlorür, so erhält man das Monochlor- β -naphthol sofort rein.

Man arbeitet am besten mit einer abgewogenen Menge von Braunstein ($1\frac{1}{4}$ der berechneten Menge), löst das Naphtol in der 8—9fachen Menge Eisessig, leitet das Chlor in der Kälte ein und versetzt sofort mit concentrirter überschüssiger Zinnchlorürlösung. Die Reduction geht rasch und leicht vor sich und beim Verdünnen mit Wasser fällt das Chlornaphtol als rasch erstarrendes Oel aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzin oder Ligroin wird es gereinigt.

Farblose, starke Nadeln von $70\text{--}71^\circ$ Schmelzpunkt, in heissem Wasser löslich und daraus beim Erkalten in feinen weissen Nadelchen anschliessend, in kalter Sodalösung leicht löslich¹⁾.

I. 0.2002 g gaben 0.4933 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

II. 0.1514 g gaben 0.1201 g Chlorsilber.

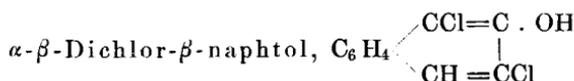
	Ber. für $C_{10}H_6ClOH$	Gefunden
C	67.23	67.20 pCt.
H	3.92	4.00 »
Cl	19.88	19.62 »

Die Acetylverbindung, $C_{10}H_6ClOC_2H_3O$, durch Einwirkung von Chloracetyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, in dicken, farblosen schiefwinkeligen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei $42\text{--}43^\circ$ liegt.

0.1535 g geben 0.0967 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.10	15.58 pCt.

Das beschriebene Chlor- β -naphthol ist vielleicht identisch mit der von Schall²⁾ durch Einwirkung von Chlor auf β -Naphtolnatrium bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erhaltenen Verbindung (68° Schmp.), dagegen bestimmt verschieden von dem Chlor- β -naphthol aus β -Naphtolsulfonsäure, für welches Claus und Zimmermann³⁾ den Schmelzpunkt 115° angeben.



Wird am besten durch Reduction des Trichlorketonaphtalins $C_6H_4 \begin{cases} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}=\text{CCl} \end{cases}$ mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz darge-

¹⁾ Cleve (diese Berichte XXI, 895) hat das Monochlor- β -naphthol auf directem Wege erhalten; seine Angaben stimmen mit den unsrigen überein.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1901.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1484.

stellt; es entsteht auch bei der Reduction des Tetrachlorketohydro-
 naphthalins C_6H_4 $\begin{cases} CCl_2 - CO \\ | \\ CHCl - CHCl \end{cases}$, ist dann aber stets mit mehr oder
 weniger des isomeren Dichlor- β -naphthols gemischt.

Man löst das Trichlorketon in etwa der 10fachen Menge Eis-
 essig in der Wärme und fügt concentrirte Zinnchlorürlösung in kleinen
 Mengen zu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sich klar und farblos
 in Alkali löst. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich das Dichlor-
 β -naphthol flockig krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren
 aus heissem Ligroin gereinigt. Es bildet weisse, aus feinen glänzen-
 den Nadeln bestehende Krystallwarzen und schmilzt bei 80—81°. In
 Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich.

I. 0.2138 g lieferten 0.4425 g Kohlensäure und 0.0547 g Wasser.

II. 0.1216 g lieferten 0.1624 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{10}H_5Cl_2OH$	I.	II.
C	56.34	56.44	— pCt.
H	2.82	2.84	— »
Cl	33.33	—	33.04 »

Acetylverbindung, $C_{10}H_5Cl_2OC_2H_3O$. Durch Einwirkung
 von Acetylchlorid dargestellt, bildet flache rhombische Tafeln mit
 eigenthümlichen Streifungen einiger Flächen; es schmilzt bei 79—80°,
 in Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich.

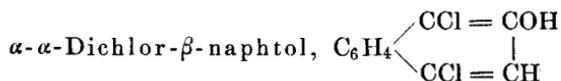
0.1495 g lieferten 0.1672 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.84	27.66 pCt.

In essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, geht das Dichlor-
 β -naphthol zunächst in Trichlorketonaphthalin $C_6H_4C_4Cl_3HO$
 über, welches aber leicht 2 Atome Chlor aufnimmt und das Penta-
 chlorketohydronaphthalin, $C_6H_4C_4Cl_5HO$, liefert.

In Essigsäure gelöst wird es von Chromsäure zu einem gelben
 amorphen Körper oxydirt, derselbe ist wahrscheinlich ein Dichinon-
 derivat, bietet aber wenig charakteristisches. Wird an Stelle der
 Chromsäure Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) angewandt und recht vor-
 sichtig verfahren, so erhält man als Hauptproduct der Einwirkung
 Monochlor- β -naphthochinon, welches durch Umkrystallisiren aus
 Benzol und Chloroform gereinigt, bei 172° schmolz. Durch sein Ver-
 halten gegen Alkali und gegen Anilin konnte es leicht erkannt werden.
 In kleiner Menge entsteht gleichzeitig ein zweiter Chinonkörper,
 welcher durch concentrirtes Alkali intensiv blaugrün wird und sich in
 alkoholischem Alkali mit tiefblauer Farbe löst. In grösserer Menge
 erhält man diese zweite Verbindung, wenn die warme essigsaurer Lösung
 des Dichlor- β -naphthols mit überschüssiger Salpetersäure versetzt

und dann kurze Zeit erwärmt wird. Wahrscheinlich stellt die Verbindung ein α - β -Nitrochlor- β -naphthochinon dar¹⁾. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.



Diese Verbindung ist nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten; sie bildet sich neben dem isomeren α - β -Derivat bei der Reduction des Tetrachlorketohydronaphthalins in der Kälte. Die besten Resultate erhält man auf folgende Weise: Das genannte Keton, welches durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt werden muss, wird in Mengen von 5—10 g mit Essigsäure verrieben und dann die ausreichende Menge von Zinnchlorür in concentrirter Lösung zugefügt, die Einwirkung beginnt sofort und muss, falls Erwärmung eintreten sollte, gut gekühlt werden. Man lässt stehen, bis eine Probe sich in Alkali klar auflöst, fügt dann mehr Eisessig zu und bringt das Ganze durch gelindes Erwärmen in Lösung und setzt nun so viel Wasser zu, dass beim Erkalten ein Teil des Dichlor- β -naphthols sich abscheidet. Dasselbe besteht zum grössten Theil aus der α - α -Verbindung und wird durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt, wobei je nach den Mengenverhältnissen der beiden Körper der eine oder der andere zuerst sich abscheidet und stets auf rechtzeitiges Abgiessen der Lösungen zu achten ist. Durch Zusatz von Wasser lässt sich der Rest des Dichlor- β -naphthols aus der essigsäuren Lösung ausfällen, doch gelingt es nur selten, aus demselben reine α - α -Verbindung abzuscheiden; man muss es dadurch verwerthen, dass man es durch Einwirkung von Chlor in das Pentachlorderivat überführt.

Das α - α -Dichlor- β -naphthol krystallisirt aus heissem Benzin in langen, harten, weissen, asbestartigen Nadeln, welche bei 123—124° schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Aether ist es leicht löslich²⁾.

I. 0.2100 g lieferten 0.4349 g Kohlensäure und 0.0649 g Wasser.

II. 0.2013 g lieferten 0.4147 g Kohlensäure; die Wasserbestimmung verunglückte.

III. 0.1456 g lieferten 0.1944 g Chlorsilber.

¹⁾ Die Analyse ergab 15.14 pCt. Chlor, während sich für ein Nitrochlor-naphthochinon 14.94 pCt. berechnet. Diese, sowie die isomere β - α -Nitrochlorverbindung sollen noch genauer untersucht werden, namentlich in Bezug auf Indenbildung.

²⁾ Bis jetzt scheint nur ein Dichlor- β -naphthol bekannt geworden zu sein, das von Claus und Schmidt (diese Berichte XIV, 3174) aus β -Naphthol-sulfonsäure dargestellte. Dasselbe schmilzt bei 125°, dürfte aber nach den Angaben der genannten Chemiker nicht identisch mit unserer α - α -Verbindung sein.

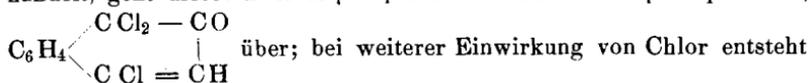
Ber. für C ₁₀ H ₅ Cl ₂ OH		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	56.34	56.5	56.18	— pCt.
H	2.82	3.4	—	— »
Cl	33.33	—	—	33.03 »

Acetylverbindung, C₁₀H₅Cl₂OC₂H₃O, ist leichter löslich als die oben beschriebene isomere Verbindung; sie krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen, welche bei 90—91° schmelzen.

0.1362 g gaben 0.1524 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₀ H ₅ Cl ₂ OC ₂ H ₃ O		Gefunden
Cl	27.84	27.68 pCt.

In essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge von Chlor behandelt, geht dieses Dichlor-β-naphtol in α-Trichlor-β-naphtalin,



das zugehörige α-Pentachlor-β-hydronaphtalin.

Von Chromsäure und von Salpetersäure wird das α-α-Dichlor-β-naphtol in essigsaurer Lösung leicht oxydirt; bei Anwendung des ersten Oxydationsmittels entsteht ein gelber amorpher Körper, die α-α-Verbindung verhält sich in dieser Beziehung genau wie die α-β-Verbindung. Auch gegen Salpetersäuren zeigt sie ein ganz analoges Verhalten, doch tritt hier neben der Oxydation die Bildung der Nitroverbindung sehr in Vordergrund; das zur Zeit noch unbekanntes α-Chlor-β-naphtochinon, welches wir in grösserer Menge zu erhalten hofften, entsteht nur in sehr geringer Quantität, das Hauptproduct der Oxydation ist α-β-Chlornitro-β-naphtochinon, welches leicht rein dargestellt werden kann. Bei Anwendung grösserer Mengen des α-α-Dichlor-β-naphtols, wird sich auch das α-Chlor-β-naphtochinon erhalten lassen, die Darstellung derselben nach der von uns aufgefundenen Methode ist aber zu mühsam, so dass wir vorläufig auf weitere Versuche nach dieser Richtung hin verzichtet haben.

Die Oxydation wird so vorgenommen, dass man das α-α-Dichlor-β-naphtol in Essigsäure löst, in der Kälte die ausreichende Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht zufügt und dann vorsichtig erwärmt, bis die Flüssigkeit eine intensiv gelbrothe Farbe zeigt, dann wird in Wasser gegossen, getrocknet und wiederholt aus Benzol oder auch aus Eisessig umkrystallisirt.



auf angegebenen Weise gereinigte Verbindung bildet intensiv rothe oder bräunlichrothe Nadeln, in heissem Benzol und heisser Essigsäure ist

sie leichtlöslich, in Alkohol, Benzin, sowie in kalter Essigsäure oder kaltem Benzol schwerlöslich; der Schmelzpunkt liegt bei 184°.

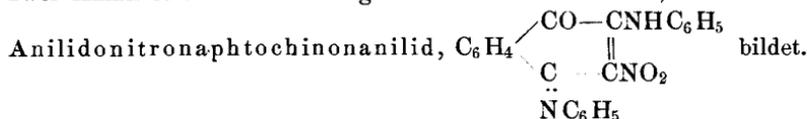
I. 0.2026 g lieferten 0.3768 g Kohlensäure und 0.0353 g Wasser ¹⁾.

II. 0.1326 g lieferten 0.0802 g Chlorsilber.

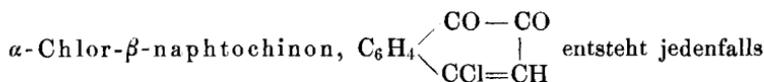
Ber. für C ₁₀ H ₄ O ₂ Cl·NO ₂		Gefunden	
		I.	II.
C	50.53	50.72	— pCt.
H	1.68	1.94	— »
Cl	14.94	—	14.96 »

Mit concentrirtem Alkali übergossen, nimmt die Verbindung eine intensiv grünblaue Färbung ein, in verdünntem Alkali löst sie sich mit rothbrauner Farbe.

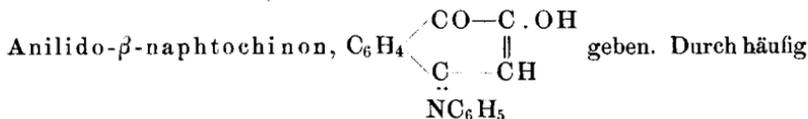
Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Anilin. Es treten zwei Anilinreste ein und das gesammte Chlor tritt aus, indem sich



Dasselbe ist in Eisessig und Benzol schwer löslich und wird am besten aus heissem Toluol umkrystallisirt; es bildet dunkelvioletten, metallglänzenden Blättchen, welche bei 249—250° schmelzen, in Alkali ist es unlöslich, es hat schwach basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, welche sich bei Anwesenheit von Säure in Alkohol oder Eisessig mit violetter Farbe lösen, bei Abwesenheit derselben aber zersetzt werden.

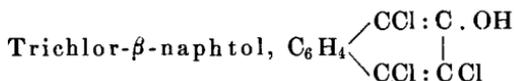


bei der beschriebenen Oxydation und ist in den leichter löslichen Theilen des Rohproductes enthalten. Man kann aus seinem Vorhandensein daraus schliessen, dass dieselben mit Anilin das alkalilösliche



wiederholtes Umkrystallisiren konnten wir eine kleine Menge rothbrauner, starken Dichroismus zeigender Nadeln erhalten, welche bei 136° schmolzen, Chlor enthielten und stickstofffrei waren.

¹⁾ Die Verbrennung ist mit vorgelegter blanker Kupferspirale ausgeführt; bei Anwendung einer Silberspirale erhielten wir stets zu viel Kohlenstoff (51.6 und 51.57 pCt.).



Entsteht bei der Reduction des β -Pentachlorketohydro-naphthalins mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Natron; man löst dasselbe in etwa der zehnfachen Menge Eisessig und fügt Zinnchlorür zu bis die Reduction vollendet ist, also eine Probe sich in Alkali leicht auflöst; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Trichlorderivat aus und wird aus Eisessig oder aus Benzol-Benzin umkrystallisirt. Farblose Nadeln, welche bei 162° schmelzen; schwerer löslich als die chlorärmeren Substitutionsproducte.

I. 0.2290 g lieferten 0.4087 g Kohlensäure und 0.0426 g Wasser.

II. 0.1577 g lieferten 0.2732 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_4Cl_3OH$	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.48	48.67	—	pCt.
H	2.02	2.07	—	»
Cl	43.03	—	42.91	»

Acetylverbindung, $C_{10}H_4Cl_3OC_2H_3O$, krystallisirt aus Eisessig in weissen glänzenden Nadeln, welche bei $133.5-134^{\circ}$ schmelzen.

0.1420 g gaben 0.2110 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_4Cl_3OC_2H_3O$	Gefunden
Cl	36.78	36.76 pCt.

In essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, geht das Trichlor- β -naphthol glatt in Tetrachlorketonaphthalin $C_6H_4C_4Cl_4O$ über; gegen Chromsäure verhält es sich ähnlich wie die beiden Dichlor- β -naphtole, es entsteht ein gelber, augenscheinlich ein Dichinon enthaltender amorpher Körper; mit Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) reagirt es in essigsaurer Lösung sehr glatt; es entsteht Dichlor-

β -naphtochinon $C_6H_4 \begin{cases} CO-CO \\ | \\ CCl=CCl \end{cases}$, welches leicht rein dargestellt

werden kann und sich scharf durch sein Verhalten gegen Alkali — Bildung der Dichlorindoxycarbonsäure — und gegen Anilin charakterisirt.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)