

139. P. T. Cleve: Ueber einige Derivate des 1:3-Dichlor-naphtalins.

(Eingegangen am 24. März.)

Zwei der Nitronaphtalin- β -sulfonsäuren, welche man durch Nitrirung der Naphtalin- β -sulfonsäure bekommt, oder die δ - und γ -Säuren, geben durch die Phosphorpentachloridreaction bei etwa 61° schmelzende Dichlornaphtaline. Diese beiden Säuren enthalten die Sulfongruppen in β -Stellung und die Nitrogruppen in α -Stellung. Die δ -Säure bildet sich nämlich auch bei Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin und die der γ -Säure entsprechende Bromsulfonsäure giebt durch Hydrolyse α -Bromnaphtalin.

Ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin habe ich aus homonuclealem Dichlornaphtylamin bekommen, und es muss, wenn es nicht mehr als zwei bei 61° schmelzende Dichlornaphtaline giebt, somit homonucleales $\alpha\beta$ -Dichlornaphtalin sein. Nur zwei solcher Verbindungen, die 1:3 und 1:2, sind möglich. Nun habe ich früher gefunden, dass die 1:2-Verbindung bei 34° schmilzt. Also muss das bei 61° schmelzende homonucleale Dichlornaphtalin die 1:3-Verbindung sein.

Dasselbe Dichlornaphtalin bildet sich auch, aber gleichzeitig mit der 1:4-Verbindung, wenn Naphtalintetrachlorid von alkoholischer Kalilösung zersetzt wird. Weil dieses Gemenge, α -Dichlornaphtalin genannt, sich nicht durch Krystallisiren spalten lässt, kann man daraus nicht reines 1:3-Dichlornaphtalin bekommen.

Die bequemste Methode der Darstellung von 1:3-Dichlornaphtalin ist zweifelsohne diejenige aus Dichlornaphtylamin. Das für die folgende Untersuchung nöthige Material habe ich auf diese Weise erhalten. Es wurde durch Destilliren mit Wasserdampf gereinigt. Sein Kochpunkt war 289° (291° corr.) unter einem Druck von 775 mm.

Einwirkung von Chlor.

Eine Lösung des Dichlornaphtalins in Chloroform wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigt und nachher mit Alkohol vermischt. Es entstand dadurch eine Menge von weissen Krystallnadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung schmolz bei 92° und erwies sich als Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$.

	Gefunden	Berechnet
Cl	46.13	45.93 pCt.

Dieses Trichlornaphtalin ist zweifelsohne die 1:3:4-Verbindung, welche ich früher aus 1:3:4-Dichlornaphtol durch Phosphorpentachlorid bekommen habe.

Einwirkung von Chromsäure.

Zu einer Lösung von 10 g Dichlornaphtalin in Eisessig wurde allmählich und unter Kühlung eine Lösung von 25 g Chromsäureanhydrid zugesetzt. Nach beendeter Reaction wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei gelbe Nadeln ausfielen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, hatte die Verbindung den Schmelzpunkt 115° und wurde als homonucleales Monochlornaphtochinon erkannt.

Die Flüssigkeit, aus welcher das Chinon sich abgeschieden hatte, wurde mit Schwefelsäure vermischt, die Essigsäure durch Abdampfen verjagt und der Rückstand mit Sodalösung gekocht. Aus der filtrirten und eingeengten Lösung wurde das meiste Glaubersalz durch Krystallisiren entfernt. Die Mutterlauge wurde mit Salzsäure vermischt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde Phtalsäure erhalten.

Das Monochlornaphtochinon, $C_{10}H_5ClO_2$, bildet gelbe, lange Nadeln, die bei 115° schmolzen, und zeigte sich identisch mit dem von mir früher aus 1:3:4-Dichlornaphtol erhaltenen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	18.55	18.40 pCt.

Beim Erhitzen des Chinons mit Anilin und Alkohol wurden glänzende, tiefrothe Nadeln erhalten, welche bei 207° schmolzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NH C_6H_5)ClO_2$
Cl	12.04	12.49 pCt.

Chlornaphtochinonoxim, $C_{10}H_5 \cdot Cl \cdot O \cdot NOH$. Das Chinon wurde mit Alkohol und chlorwasserstoffsäurem Hydroxylamin einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die so erhaltene braune Lösung setzte nach dem Erkalten eine dunkel gefärbte Krystallmasse ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die gereinigte Verbindung bildet gelbliche Nadeln, welche bei 200° unter Zersetzung schmolzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Eisessig.

	Gefunden	Berechnet
N	6.66	6.75 pCt.
Cl	16.96	17.03 »

Das Natriumsalz des Oxims, $C_{10}H_5ClONONa + 2H_2O$, bildet kleine, gelbe Nadeln, welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab:

	Gefunden	Berechnet
Na	8.61	8.67 pCt.
Cl	13.80	13.34 »
H_2O (Verl. bei 115°)	7.15	6.78 » (1 Mol.)

Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Silbernitrat und mit Chlorbaryum braune, gelatinöse Niederschläge.

Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$. Die krystallisirte Säure schmolz bei 189° und das Anhydrid bei 135° .

	Gefunden	Berechnet
C	57.91	57.87 pCt.
H	3.85	3.61 »

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf 1:3-Dichlornaphtalin bildet sich somit Monochlornaphtochinon und chlorfreie Phtalsäure.

Einwirkung von Salpetersäure.

Gewöhnliche, verdünnte Salpetersäure (von 1.2 spec. Gew.) scheint das 1:3-Dichlornaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur nicht anzugreifen. Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt heftig ein und man erhält, wenn die Menge der Salpetersäure nicht zu gross ist, zwei isomere Dichlordinitronaphtaline. Mit überschüssiger Salpetersäure erhält man als hauptsächliches Product ein Trinitrodichlornaphtalin.

Dinitrodichlornaphtalin I., $C_{10}H_4(NO_2)_2Cl_2$. Das Nitrirungsproduct wird aus Eisessig krystallisirt. Zuerst schießen feine, fast farblose, radial vereinigte Nadeln an, welche Krystallessigsäure enthalten und bei 150° schmelzen. Die Mutterlauge setzt allmählich weisse Krystallaggregate der folgenden Verbindung ab. Die Verbindung I löst sich leicht in Benzol und setzt sich daraus in kurzen, schwach gelblichen, tafelförmigen Krystallen ab. Die Verbindung löst sich nicht in Natronlauge und wird von Chromsäure, in Eisessig gelöst, nicht angegriffen.

	Gefunden	Berechnet
N	9.90	9.76 pCt.
Cl	24.59	24.68 »

Die aus Eisessig krystallisirte Verbindung enthält 1 Mol. Essigsäure.

Dinitrodichlornaphtalin II., $C_{10}H_4(NO_2)_2Cl_2$, bildet sehr kleine, weisse, in Alkohol schwerlösliche Nadeln, welche bei 158° schmelzen. Es ist in Natronlauge unlöslich und giebt, wie die isomere Verbindung, mit Schwefelsäure und Salpetersäure dasselbe Trinitrodichlornaphtalin.

	Gefunden	Berechnet
N	10.01	9.76 pCt.
Cl	24.61	24.68 »

Trinitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_3(NO_2)_3Cl_2$, löst sich leicht in kochendem Eisessig und krystallisirt daraus in blassgelben, compacten Nadeln, welche bei 178° schmelzen. In Alkohol ist es schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
N	12.59	12.66 pCt.
Cl	21.38	21.34 »

Diese Verbindung ist schon von Widman aus dem sogenannten α -Dichlornaphtalin erhalten. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Anilin und Natronlauge wird eins der beiden Chloratome des Trinitrodichlornaphtalins gegen NH_2 , NHC_6H_5 und OH vertauscht.

Derivate des Trinitrodichlornaphtalins.

Amidochlortrinitronaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}(\text{NO}_2)_3$. Wird das Trinitrodichlornaphtalin mit alkoholischem Ammoniak im Wasserbade erwärmt, so bildet sich bald ein schwerlösliches, braunes Krystallpulver. Es wurde in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich lange, biegsame, citronengelbe Nadeln aus, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthielten. Die Verbindung schmilzt bei 252° und hat keine basischen Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet
C	38.53	38.41 pCt.
H	1.82	1.60 »
N	18.32	17.92 »
Cl	11.01	11.33 »

Anilidochlortrinitronaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{Cl}(\text{NO}_2)_3$.

Das Trinitrodichlornaphtalin löst sich leicht in Anilin; beim Erwärmen und beim Vermischen der Lösung mit Alkohol erhält man sofort einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in Alkohol und in Eisessig sehr schwer löslich ist. Nach dem Umkrystallisiren bildete die Verbindung rothe Schuppen, die bei 230° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	50.49	49.43 pCt.
H	2.87	2.32 »
N	14.55	14.42 »
Cl	8.68	9.11 »

Trinitro-chlor-naphtol, $\text{C}_{10}\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{Cl}.\text{OH}$. Erwärmt man das Trinitrodichlornaphtalin mit Natronlauge und ein wenig Alkohol, so löst es sich leicht und man bekommt nach dem Erkalten der braunen Flüssigkeit einen Brei kleiner Krystalle. Nach dem Absaugen wurde das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Die von harzähnlichen Substanzen filtrirte und eingeengte Lösung setzte das Natriumsalz in kleinen orangerotheren Nadeln ab. Das Natriumsalz wurde mit Salzsäure zersetzt und lieferte harzähnliche Massen, die bald fest wurden. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, aber konnte daraus nicht krystallisirt erhalten werden. In Eisessig löst sie sich auch leicht und krystallisirt daraus in blaugelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallessigsäure enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 156° unter Zersetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	39.09	38.28 pCt.
H	1.63	1.28 »
N	13.71	13.40 »
Cl	11.00	11.29 »

Das Trinitrochlornaphtol ist eine starke Säure und giebt mit Basen lösliche, krystallisirende, orange gefärbte Salze.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_3(NO_2)_3ClO)_2Ba + 2H_2O$, ist sehr schwer löslich auch in kochendem Wasser und krystallisirt in kleinen, ziegelrothen Nadeln. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz verlor bei 115° 3.91 pCt. Wasser ($2H_2O = 4.51$ pCt.) und gab

	Gefunden	Berechnet
C	30.54	30.08 pCt.
H	1.69	1.27 »
Ba	16.89	17.17 »

Das Kaliumsalz bildet kleine in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Das Silbersalz sowie das Bleisalz ist schwer löslich und krystallisirt in Nadeln. Das Calciumsalz bildet dünne rectanguläre Tafeln und ist viel leichter löslich wie das Baryumsalz.

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

140. P. T. Cleve: Ueber 1:4-Nitronaphtalinsulfonsäure.

(Eingegangen am 24. März.)

Bei der Nitrirung der Naphtalin- α -sulfonsäure bildet sich in grösster Menge die 1:5-Nitrosulfonsäure und in geringer Menge die noch nicht isolirte 1:8-Säure. Um die letztere Säure darzustellen, habe ich grössere Mengen des Natriumsalzes der Naphtalin- α -sulfonsäure nitriert und dabei eine dritte Säure erhalten, welche durch Reduction Naphionsäure giebt und somit die 1:4-Säure sein muss.

Ich verfuhr folgendermaassen: Ein Kilogramm des Natriumsalzes wurde allmählich in eine Mischung von 750 g Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht und 500 g derselben Säure von 1.5 spec. Gewicht eingetragen. Nachher wurde die Masse mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisirt und kochend heiss filtrirt. Beim Erkalten setzten sich grosse Mengen des Calciumsalzes der 1:5-Säure ab. Die Mutterlauge wurde eingedampft und die so erhaltenen Calciumsalze umkrystallisirt und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Lösung wurde zum Krystallisiren eingedampft. Beim Erkalten schieden sich kleine Krystalle der