

# Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

(V. Mitteilung <sup>1</sup>)

Von

Jakob Pollak, Erich Gebauer-Fülnegg und Eugen Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

In einer Reihe von Mitteilungen wurde über die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf hydroxylierte Benzole gemachten Beobachtungen berichtet. Im nachfolgenden soll nun das Verhalten des  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Naphthols bei der analogen Behandlung besprochen werden. Auch bei den zu diesem Behufe angestellten Versuchen wurde, ebenso wie bei den früheren Untersuchungen, das Hauptgewicht auf die Isolierung wasserunlöslicher Produkte gelegt, die wasserlöslichen Sulfosäuren fanden nur insoweit Berücksichtigung, als dies behufs Klärung der Frage nach der Konstitution notwendig erschien, bzw. in den Fällen, in denen sich die Verwendung von Chlorsulfonsäure an Stelle von Schwefelsäure als besonders vorteilhaft erwies. Alle in der Benzolreihe bezüglich der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure gemachten Beobachtungen wurden in der Naphthalinreihe vollauf bestätigt gefunden. Je nach den Arbeitsbedingungen trat auch hier Veresterung, Sulfurierung, Sulfochlorierung, Chlorierung, bzw. oxydative Chlorierung ein. Ebenso wie in der Benzolreihe gelang es aber auch beim  $\alpha$ -, bzw.  $\beta$ -Naphthol nicht, auf diesem Wege Naphtholmonosulfochloride herzustellen.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf  $\alpha$ -Naphthol liegen in der Literatur nur spärliche Angaben vor. So hat die *British Dyestuffs Corporation Limited*<sup>2</sup> bei Anwendung von Verdünnungsmitteln mit dieser Säure die technisch wertvolle 1-Naphthol-4-sulfosäure hergestellt. Sulfochloride des  $\alpha$ -Naphthols waren jedoch bisher, von  $\alpha$ -Naphthol ausgehend, in einer Reaktion überhaupt noch nicht erhalten worden. Aus der 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure wurde allerdings bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure 1-Oxynaphthalin-4-sulfochlorid<sup>3</sup> bereitet. Ad. Claus und P. Mielcke<sup>4</sup> beschreiben ein

---

<sup>1</sup> Frühere Mitteilungen siehe Monatshefte f. Chemie 46, 383 und 499 (1925), sowie 47, 109 und 537 (1926).

<sup>2</sup> E. P. 186.515, A. P. 1.452.481; C. 1923, IV, 946.

<sup>3</sup> D. R. P. 246.786, Friedländer XI, 214.

<sup>4</sup> Ber. 19, 1182 (1886).

kristallisiertes  $\alpha$ -Naphtholtrisulfochlorid sowie ein nicht kristallisierendes  $\alpha$ -Naphtholdisulfochlorid, welche sie jedoch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch der Kalisalze von  $\alpha$ -Naphtholdi- und -trisulfosäure erhielten.

Beim Studium der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf  $\alpha$ -Naphthol bei Zimmertemperatur wurde nur eine Monosulfosäure erhalten, welche auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze sowie ihres sonstigen Verhaltens als 1-Naphthol-2-monosulfosäure zu betrachten ist. Bei längerer Einwirkungsdauer entstand dann bereits ohne Wärmezufuhr ein  $\alpha$ -Naphtholdisulfochlorid, das im Gegensatz zu dem von Claus und Mielcke beschriebenen eine kristallisierte Verbindung von konstantem F. P. darstellte. Wurde dieses  $\alpha$ -Naphtholdisulfochlorid durch vorsichtiges Verseifen mit Alkali in das Salz der zugrunde liegenden Säure übergeführt, bzw. wurde es in das Anilid umgewandelt, so zeigte es sich, daß die entstehenden Verbindungen mit diazotierten Easen nicht reagieren. Dies wies darauf hin, daß beide kuppelungsfähige Stellen durch Sulforeste besetzt sind, das Sulfochlorid folglich als 1-Naphthol-2, 4-disulfochlorid aufzufassen ist. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in der Beobachtung, daß diese Verbindung sowohl aus 1-Naphthol-4-sulfosäure, als auch aus 1-Naphthol-2-sulfosäure entstand.

Bei Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfonsäure (zehnfache Menge), bzw. bei sehr langer Einwirkungsdauer ging das  $\alpha$ -Naphthol bereits bei Zimmertemperatur in ein  $\alpha$ -Naphtholtrisulfochlorid über, welches auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse von dem von Claus und Mielcke beschriebenen verschieden zu sein scheint. Da bei der Sulfurierung von  $\alpha$ -Naphthol als überwiegendes Reaktionsprodukt 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfosäure neben geringen Mengen der 1-Naphthol-2, 4, 6-trisulfosäure entsteht, so erschien es a priori wahrscheinlich, daß dem vorliegenden  $\alpha$ -Naphtholtrisulfochloride die Formel eines 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorids zukommen dürfte. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Chlorsulfonsäure in manchen Fällen an anderer Stelle substituierend wirkt wie die Schwefelsäure. Dies trifft z. B. beim Tetrahydronaphthalin<sup>5</sup> zu, ferner, wie noch gezeigt werden wird, auch bei der Einwirkung auf  $\beta$ -Naphthol. Als Stütze für die oben angenommene Stellung der Sulfochloridgruppen im vorliegenden  $\alpha$ -Naphtholtrisulfochlorid können die mit Kalilauge, bzw. Salzsäure vorgenommenen Verseifungsversuche angeführt werden. Nach erfolgter alkalischer Verseifung, bei welcher nur der quantitative Austritt eines Sulfochloridrestes konstatiert werden konnte, entstand nämlich in Übereinstimmung mit den bei der 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfosäure gemachten Beobachtungen von P. Friedländer und

<sup>5</sup> D. R. P. 336.615, Friedländer XIII, 322.

Ph. Lucht<sup>6</sup>, bzw. nach der von P. Friedländer und R. Taussig<sup>7</sup> zitierten Patentanmeldung von Liebmann und Studer L. 4327 eine kuppelungsfähige Disulfosäure, indem die in Stellung 4 befindliche leicht bewegliche Sulfochloridgruppe ausgetreten war. Bei der sauren Verseifung wurden zwei Sulfochloridreste quantitativ abgespalten. Als solche kommen nach den Beobachtungen der oben angeführten Autoren wohl nur die Gruppen in Stellung 2 und 4 in Betracht. Aus dem Filtrate der Bariumsulfatfällung konnte dann eine  $\alpha$ -Naphtholmonosulfosäure isoliert werden, welche auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze wohl als 1-Naphthol-7-sulfosäure aufzufassen sein dürfte.

Wurden kleinere Mengen Chlorsulfonsäure bei 90–100° auf  $\alpha$ -Naphthol einwirken gelassen, so wurde 1-Naphthol-4-sulfosäure erhalten, bei weiterer Steigerung der Temperatur hingegen schwarze Produkte, an deren Aufklärung gearbeitet werden soll.

Bei dreistündiger Einwirkungsdauer der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf  $\alpha$ -Naphthol bei 160° wurde in geringer Ausbeute ein gelber kristallisierter Körper erhalten, dessen Analysen und sonstiges Verhalten für das Vorliegen eines Trichlornaphthalinsulfochlorids sprachen. Wurde jedoch bei der eben angegebenen Temperatur durch die gleiche Zeitdauer mit der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure behandelt, so entstand das gleiche 1-Naphthol-2, 4, 7(?)-trisulfochlorid, welches bereits bei Zimmertemperatur erhalten worden war. Dieser auffallende Befund könnte vielleicht so erklärt werden, daß bei 160° bei Anwendung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure neben dem gefaßten Trichlornaphthalinsulfochloride nur wasserlösliche, folglich nicht isolierte Derivate vorliegen, während bei Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfonsäure aus den wasserlöslichen Verbindungen neuerlich  $\alpha$ -Naphtholtrisulfochlorid entsteht und gleichzeitig das vorher gefaßte Trichlornaphthalinsulfochlorid in lösliche, daher jetzt nicht gefaßte Sulfosäuren übergeht. Der scheinbare Widerspruch, daß nämlich bei milderer Reaktionsbedingungen dasselbe Trisulfochlorid entsteht, welches dann bei höherer Temperatur unter Anwendung der gleichen Menge Chlorsulfonsäure (bei kürzerer Einwirkungsdauer) nicht isoliert wurde, könnte vielleicht als Verseifungsvorgang aufgefaßt werden, der dann bei Anwendung eines größeren Überschusses des Reagens durch die sulfochlorierende, bzw. chlorierende Wirkung des Agens zurückgedrängt wird.

Das Verhalten des  $\beta$ -Naphthols gegenüber Chlorsulfonsäure erschien mit Rücksicht auf die Bedeutung der isomeren  $\beta$ -Naphtholsulfosäuren für die Farbstoffindustrie besonders

<sup>6</sup> Ber. 26, 3031 (1893).

<sup>7</sup> Ber. 30, 1463 (1897).

interessant, um so mehr da die Möglichkeit vorlag, daß die Einwirkung der Chlorsulfonsäure in anderem Sinne vor sich gehen könnte, wie diejenige der Schwefelsäure. Bei der Einwirkung der letzteren entstehen bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen zunächst vier isomere Monosulfosäuren. Von diesen sind für die vorliegende Arbeit die 2-Naphthol-1-sulfosäure, die gegenwärtig mittels Chlorsulfonsäure hergestellt wird, bzw. die bei direkter Sulfurierung nur in geringer Menge entstehende 2-Naphthol-7-sulfosäure, welche ihrerseits bereits mit Chlorsulfonsäure weiterbehandelt wurde, von gewissem Interesse. Aus der 2-Naphthol-1-sulfosäure (infolge Umlagerung) sowie aus der 2-Naphthol-8-, bzw. 2-Naphthol-6-sulfosäure entstehen bei stärkerer Behandlung mit Schwefelsäure die 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure), bzw. die 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (G-Säure) und endlich die 2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure. Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf  $\beta$ -Naphthol und Derivate desselben beziehen sich im allgemeinen lediglich auf die Bildung von Sulfosäuren. Im Falle der 2-Naphthol-3-carbonsäure wurde allerdings bereits mit Chlorsulfonsäure direkt ein Sulfochlorid erhalten<sup>8</sup>. Ferner hat — bereits nach Abschluß der vorliegenden Versuche — W. E. Steinkopf<sup>9</sup> aus 2-Naphthol-6-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure ein Naphtholdisulfochlorid hergestellt, auf welches im nachstehenden noch zurückgekommen werden wird. (Siehe auch A. Claus und O. Schmidt<sup>10</sup>.)

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf  $\beta$ -Naphthol wurde nun unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen studiert, um womöglich auch zu einem  $\beta$ -Naphtholmonosulfochlorid zu gelangen. Das Resultat war aber auch in diesem, wie in allen anderen bisher studierten Fällen ein negatives. Es wurden als erstes Einwirkungsprodukt  $\beta$ -Naphtholmonosulfosäuren erhalten, u. zw. bei Eiskühlung die 2-Naphthol-1-sulfosäure, bei Verwendung von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel dagegen und bei einer Reaktionstemperatur von 100° die technisch wichtige 2-Naphthol-6-sulfosäure. Diese Säure entstand in nahezu quantitativer Ausbeute, wobei sie unter Umgehung der Reinigung über das Calciumsalz durch direktes Aussalzen abgeschieden werden konnte. Der Stellungsnachweis wurde bei der zweitgenannten Säure durch Überführung in das 2,6-Dichlornaphthalin mittels Phosphorpentachlorid erbracht, während das Vorliegen der 2-Naphthol-1-sulfosäure durch die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes und die leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe erwiesen erscheint. Diese Säure wurde übrigens bereits früher unter ähnlichen Bedingungen mittels Chlorsulfonsäure bereitet.

Wurde die Einwirkungsdauer der Chlorsulfonsäure auf

<sup>8</sup> D. R. P. 264.786, Friedländer XI, 214.

<sup>9</sup> Journal f. praktische Chemie 117, 76 (1927).

<sup>10</sup> Ber. 19, 3173 (1835).

$\beta$ -Naphthol (ohne Eiskühlung) verlängert und die zur Darstellung der 2-Naphthol-1-sulfosäure führenden Mengenverhältnisse dabei eingehalten, so entstanden bereits Naphtholdisulfchloride. Das unter den verschiedenen Versuchsbedingungen sich bildende, aus Disulfochloriden bestehende Rohprodukt konnte durch fraktionierte Kristallisation in zwei isomere Verbindungen zerlegt werden, von denen die die Hauptmenge bildende bei 111°, die andere hingegen bei 177° schmilzt. Das quantitative Verhältnis der beiden Chloride konnte trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen nicht wesentlich beeinflusst werden. Versuche, die Stellung der Sulfochloridgruppen durch Überführung mittels Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Trichlornaphthaline zu ermitteln, blieben erfolglos, da aus dem Reaktionsprodukte bisher in reinem Zustande nur Pentachlornaphthalin isoliert werden konnte. Diese Untersuchungen wurden nicht fortgesetzt, da ein anderer Weg (siehe folgende Mitteilung) aussichtsreicher erschien.

Bei höherer Temperatur, bzw. intensiverer Einwirkung der Chlorsulfonsäure wurde sowohl aus  $\beta$ -Naphthol direkt als auch aus den beiden vorher erwähnten  $\beta$ -Naphtholdisulfchloriden ein und dasselbe  $\beta$ -Naphtholtrisulfchlorid erhalten, das auch aus technischer  $\beta$ -Naphtholtrisulfosäure bereitet werden konnte und dem daher die Formel eines 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfchlorids zugesprochen werden muß.

Die beiden erwähnten  $\beta$ -Naphtholdisulfchloride sowie das  $\beta$ -Naphtholtrisulfchlorid wurden zur genaueren Charakterisierung noch in die entsprechenden Anilide übergeführt.

Wurde die Reaktion zwischen  $\beta$ -Naphthol und Chlorsulfonsäure durch Anwendung eines noch größeren Überschusses an Chlorsulfonsäure, Verlängerung der Einwirkungsdauer und Erhöhung der Temperatur bis zur Siedetemperatur der Säure noch energischer gestaltet, so trat, wie dies die Untersuchung des bisher noch nicht endgültig aufgeklärten Reaktionsgemisches zeigte, die bereits wiederholt beobachtete oxydierende, bzw. oxydierend-chlorierende Wirkung des Reagens ein.

### Versuchsteil.

#### Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf $\alpha$ -Naphthol.

Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Eduard Petertil.

Unter Kühlung trat keine Reaktion ein. Wurde  $\alpha$ -Naphthol bei Zimmertemperatur in die doppelte Gewichtsmenge Chlor-

sulfonsäure eingetragen, so trat hingegen unter Salzsäure- und Wärmeentwicklung Reaktion ein. Die nach einer halben Stunde fast gänzlich erstarrte Reaktionsmasse wurde mit einer nicht zu kleinen Menge Wasser verrührt, über Glaswolle abgesaugt, am Tonteller abgepreßt und über Ätzkali, bzw. Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Die wässrige Lösung der vorliegenden Verbindung gab mit Eisenchloridlösung eine tiefblaue, beim Kochen in Grün umschlagende Färbung analog derjenigen, die Sch ä f f e r<sup>11</sup> für 1-Naphthol-2-sulfosäure angibt. Mit verdünnter Salpetersäure entstand das von Darmstädter und Wichelhaus<sup>12</sup> aus der 1-Naphthol-2-, bzw. 1-Naphthol-4-sulfosäure erhaltene 2,4-Dinitro-1-naphthol vom F. P. 132°. Die weitere Beobachtung, daß sich die Säure aus ihrer Lösung in wenig Wasser durch eine gesättigte Kochsalzlösung in Form ihres Natriumsalzes ausfällen ließ — eine Reaktion, durch die sich nach Conrad und Fischer<sup>13</sup> die 1-Naphthol-2-sulfosäure von der 1-Naphthol-4-sulfosäure unterscheidet — zeigte, daß sie als 1-Naphthol-2-sulfosäure aufzufassen sei, wofür auch die Schwerlöslichkeit der Calcium-, bzw. Bariumsalze sprach.

Wurde die Menge der Chlorsulfonsäure auf das Fünffache des angewendeten  $\alpha$ -Naphthols und die Einwirkungsdauer auf 2½ Stunden gesteigert, so schieden sich aus der grün gefärbten dickflüssigen Reaktionsmasse kleine Kriställchen einer chlorhaltigen Verbindung ab. Bei Anwendung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure erreichte die Abscheidung der Kristalle bereits nach 1½ Stunden ihren Höhepunkt. Aus 10 g  $\alpha$ -Naphthol wurden nach dem Absaugen, Trocknen über Ätzkali und Chlorcalcium 10·5 g Rohprodukt erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol konnten durch langsames Auskristallisierenlassen wohlausgebildete sechseckige Kriställchen von konstantem F. P. 149° erhalten werden, deren Kristallform aus der beiliegenden, durch entsprechendes Auflegen auf lichtempfindliches Papier und Belichten<sup>14</sup> hergestellten Abbildung 1 ersichtlich ist. Die chlorhaltigen Kristalle lösten sich

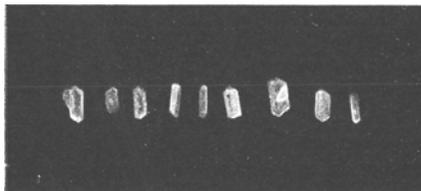


Abb. 1

<sup>11</sup> Ann. 152, 294 (1869).

<sup>12</sup> Ann. 152, 299 (1869).

<sup>13</sup> 273, 109 und 115 (1893).

<sup>14</sup> Ein analoges Verfahren wurde in der „Photographischen Korrespondenz“ 62, Nr. 3, S. 127 (1926), beschrieben.

schwer in siedendem Wasser, leichter in verdünnter Kalilauge. Die in der Siedehitze bereitete wässrige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine starke Blaufärbung, die durch alkalische Verseifung bereitete Lösung kuppelte hingegen mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin nicht. Dieses Verhalten sowie die Analysen der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung wiesen darauf hin, daß 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid vorlag.

0.1323 g Substanz: 0.0214 g H<sub>2</sub>O, 0.1696 g CO<sub>2</sub>.  
 0.1738 g „ 0.0284 g H<sub>2</sub>O, 0.2222 g CO<sub>2</sub>.  
 0.1362 g „ 0.1152 g AgCl, 0.1875 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0.1681 g „ 0.1425 g AgCl, 0.2283 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C 35.18; H 1.77; Cl 20.79; S 18.80.  
 Gef.: C 34.96, 34.87; H 1.81, 1.83; Cl 20.92, 20.97; S 18.91, 18.65.

Aus dem Filtrate der bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure erhaltenen Kristalle schieden sich beim Eingießen in konzentrierte Salzsäure kleine Mengen einer weißlichen Verbindung vom F. P. 153° ab, die, aus Benzol umkristallisiert, sich durch ihre Kristallform bereits vom 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid deutlich unterschieden und sich durch den Mischschmelzpunkt (158°) mit dem noch zu besprechenden 1-Naphtholtrisulfochlorid (F. P. 160°) als identisch erwiesen.

Das 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid wurde durch halbstündiges Erhitzen mit 4 Mol. Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid übergeführt. Ohne Berücksichtigung der beim Erkalten sich abscheidenden kleinen, nadelförmigen Kriställchen wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand in Kalilauge gelöst und das Anilid mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Das Auflösen in Alkali und Ausfällen mit Säure wurde wiederholt, bis der konstante unter Zersetzung auftretende F. P. bei 228° lag. Die Analyse der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergab mit der Formel eines 1-Naphthol-2,4-disulfanilids übereinstimmende Werte.

0.1638 g Substanz: 0.1714 g BaSO<sub>4</sub>.  
 0.1429 g „ 7.74 cm<sup>3</sup> N (14°, 754 mm).

Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: S 14.12; N 6.17.  
 Gef.: S 14.37; N 6.39.

Wurde bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure nach erfolgter Abscheidung der kleinen Kriställchen das Reaktionsgemisch länger stehengelassen, so ging die Abscheidung nach einigen Stunden wieder in Lösung. Nach 4—5 Tagen erstarrte die klare Lösung dann neuerlich zu feinen weißlichen Kristallen, die, abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen, getrocknet und aus heißem Benzol umkristallisiert, schön ausgebildete Kristalldrusen von konstantem

F. P<sub>4</sub> von 160° darstellten. Die durch längeres Kochen erhaltene wässrige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine tiefblaue Färbung. Die Kristalle verwitterten an der Luft langsam, rascher im Exsikkator unter Entweichen von Benzol, welches bei 80—90° im Vakuum quantitativ abgegeben wurde, wobei der F. P. auf 172° stieg. Die Analysen des kristallbenzolfreien, bei 80—90° zur Konstanz gebrachten Produktes wiesen auf das Vorliegen eines 1-Naphtholtrisulfochlorids hin, diejenigen der über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz gebrachten kristallbenzolphaltigen Verbindung auf die Formel  $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$ , womit auch der Gewichtsverlust im Vakuum bei 80—90° in Übereinstimmung stand.

0·1183 g bei 80—90° getr. Substanz: 0·0131 g H<sub>2</sub>O, 0·1178 g CO<sub>2</sub>.

0·1392 g „ 80—90° „ „ 0·0163 g H<sub>2</sub>O, 0·1381 g CO<sub>2</sub>.

0·1453 g „ 80—90° „ „ 0·1433 g AgCl, 0·2301 g BaSO<sub>4</sub>.

0·2018 g „ 80—90° „ „ 0·1964 g AgCl, 0·3236 g BaSO<sub>4</sub>.

0·1276 g über Calciumchlorid getr. Substanz: 0·0204 g H<sub>2</sub>O, 0·1532 g CO<sub>2</sub>.

0·2099 g über Calciumchlorid getr. Substanz: 0·0171 g Gewichtsabnahme bei 80—90° im Vakuum.

Ber. für  $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ : C 27·30; H 1·15; Cl 24·20; S 21·88.

Gef.: C 27·16, 27·06; H 1·24, 1·31; Cl 24·40, 24·08; S 21·75, 22·02.

Ber. für  $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$ : C 32·60; H 1·68; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 8·15.

Gef.: C 32·75; H 1·79; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 8·15.

Die beim Verseifen dieses Trisulfochlorids durch Alkali erhaltene Lösung kuppelte mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitränilin. Dies wies auf den nach den Beobachtungen von Friedländer und Lucht<sup>15</sup>, bzw. Friedländer und Taussig<sup>16</sup> leicht verständlichen Austritt einer Sulfogruppe hin. Tatsächlich konnte nach dem Kochen einer gewogenen Menge des Trisulfochlorids mit 30 cm<sup>3</sup> 2 n. Kalilauge durch sechs Stunden nach dem Neutralisieren mit Salzsäure die einer Sulfogruppe entsprechende Menge Schwefelsäure gefunden werden.

0·3362 g Substanz: 0·1821 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für  $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$ : für 1 S 7·29.

Gef.: 7·44.

Wurde eine gewogene Menge des kristallbenzolphaltigen, über Chlorcalcium getrockneten Produktes durch Kochen mit 25 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure verseift, so konnte ebenfalls in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der oben zitierten Autoren der quantitative Austritt von zwei Sulfochloridresten festgestellt werden.

0·3068 g Substanz: 0·3028 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für  $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$ : für 2 S 13·40.

Gef.: 13·56.

<sup>15</sup> l. c.

<sup>16</sup> l. c.

Aus dem nach der sauren Verseifung von der Schwefelsäure befreiten Filtrate konnte eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Sulfosäure isoliert werden, die ein in gesättigter Bariumchloridlösung schwer lösliches Bariumsalz lieferte und wahrscheinlich die 1-Naphthol-7-sulfosäure darstellen dürfte.

Das besprochene 1-Naphtholtrisulfochlorid entstand bei der Anwendung der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure bereits bei einstündiger Einwirkungsdauer bei Zimmertemperatur, bzw. (bei dreistündiger) bei 100° sowie bei 160°.

Wurde die ätherische Lösung des 1-Naphtholtrisulfochlorids bei Siedetemperatur tropfenweise mit der entsprechenden Menge Anilin versetzt, so entstand das Anilid, während bei sofortigem Versetzen mit der gesamten Menge des Anilins anscheinend beim Erhitzen eine Sulfogruppe austrat, da das 1-Naphthol-2,4-disulfanilid dabei gefaßt werden konnte. Das Trisulfanilid, welches nach vorheriger teilweiser Zersetzung den F. P. von 240° zeigte, gab nach dem Trocknen im Vakuum einen Stickstoffwert, welcher mit der Formel eines 1-Naphtholtrisulfanilids in Übereinstimmung stand.

0.1287 g Substanz: 7.45 cm<sup>3</sup> N (15°, 746 mm).

0.1507 g „ 9.12 cm<sup>3</sup> N (17°, 749 mm).

Ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: N 6.90.

Gef.: N 6.72, 7.02.

Wurde  $\alpha$ -Naphthol mit der zweifachen Menge Chlorsulfonsäure bei 100° durch 3 Stunden behandelt, so entstand ein schwach grünlich gefärbtes, festes, in Wasser leicht lösliches Reaktionsprodukt, dessen Lösung mit Eisenchloridlösung eine beim Erhitzen beständig blaue Färbung gab. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstand auch aus dieser Verbindung das bereits bei der 1-Naphthol-2-sulfosäure erwähnte 2,4-Dinitro-1-naphthol. Aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes konnte weder mit Kochsalzlösung noch mit Alkohol eine Fällung erhalten werden. Auch mit Bariumchlorid-, Calciumchlorid-, Kupfersulfat- sowie Bleiacetatlösung entstand keine Fällung. Auf Grund dieser Beobachtungen dürfte die 1-Naphthol-4-sulfosäure vorliegen.

Wurde  $\alpha$ -Naphthol mit zwei Teilen Chlorsulfonsäure durch 3 Stunden auf 160° erhitzt, so entstand ein schwarzes, sprödes, sehr hygroskopisches, in Wasser mit schmutziggrüner Farbe lösliches Produkt, das weder mit diazotiertem *p*-Nitranilin kuppelte noch mit Eisenchloridlösung reagierte. Die aus der wässrigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure fällbare Verbindung konnte nach dem Trocknen über Ätzkali aus der wässrigen Lösung mit Bleiacetatlösung in Form eines schwarz gefärbten Bleisalzes ausgefällt werden.

Durch dreistündiges Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthol mit der

zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf 160° entstand ein dünnflüssiges Reaktionsgemisch, das in konzentrierte Salzsäure gegossen und nach dem Absaugen in üblicher Weise von anhaftender Säure und Feuchtigkeit befreit wurde. Aus der dunklen harzigen Reaktionsmasse konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Benzin eine geringe Menge eines gelben Kristallpulvers abgeschieden werden, welches unter Zersetzung konstant bei 214° schmolz. Mit Kalilauge entstand eine stark rot gefärbte, auf Zusatz von Säure sich gelb färbende Lösung. Sowohl die wässrige als auch die nach dem Verseifen mit Lauge und anschließender Neutralisation erhaltene Lösung zeigte keine Eisenchloridreaktion und kuppelte mit diazotiertem *p*-Nitranilin nicht. Auf Grund der vorliegenden Analysenwerte der vakuumtrockenen Verbindung dürfte es sich um ein Trichloronaphthalinsulfochlorid handeln.

0.0800 g Substanz: 0.1399 g AgCl, 0.0561 g BaSO<sub>4</sub>.  
0.1452 g „ 0.1039 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>S: Cl 42.99; S 9.72.  
Gef.: Cl 43.26; S 9.63, 9.83.

### Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf *β*-Naphthol.

Von

Eugen Blumenstock-Halward und Kurt Winter.

Wurde *β*-Naphthol unter Eiskühlung in 3 Mol. Chlorsulfonsäure eingerührt, wobei eine Temperaturerhöhung über 15° vermieden wurde, so entstand lediglich die unter ähnlichen Bedingungen bereits dargestellte 2-Naphthol-1-sulfosäure, wie dies die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der entstandenen Säure sowie die leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe — bereits beim Einengen der stark sauren wässrigen Lösung am Wasserbade wurde *β*-Naphthol wiedergewonnen — zeigte. Wurde das oben angegebene Reaktionsgemenge 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, so löste es sich beim Eintragen in Wasser nicht mehr vollständig auf, es verblieb vielmehr ein öliges Produkt, das sich nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung über Chlorcalcium und Verdunsten des Äthers aus einer Schwefelkohlenstofflösung kristallinisch abschied. Das ganze Verhalten der hierbei erhaltenen Kristalle (F.P. und Eisenchloridreaktion) wies auf das Vorliegen des noch zu besprechenden *β*-Naphtholdisulfochloridgemisches hin.

Wurde *β*-Naphthol mit 1 Mol. Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Verdünnungsmitteln (Tetrachloräthan) auf 130° erhitzt, bzw. wurde geschmolzenes *β*-Naphthol zu etwa 1 Mol. Chlorsulfonsäure zutropfen gelassen, so entstand 2-Naphthol-6-sulfosäure. Bei der Anwendung von Acetyl-*β*-naphthol, welches sich in 2, bzw. 4 Mol. Chlorsulfonsäure unter starkem Auf-

schäumen und Erwärmen auflöst, konnte nur eines der noch zu besprechenden  $\beta$ -Naphtholdisulfochloride gefaßt werden. Schäffersalz ging bei der Behandlung mit 2 Mol. Chlorsulfonsäure teilweise in eine  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure über, während bei Anwendung von 4 Mol. Chlorsulfonsäure bereits eines der noch zu besprechenden  $\beta$ -Naphtholdisulfochloride entstand. Auch aus dem bei Acetylieren des Schäffersalzes erhaltenen Acetylderivate konnte bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure nur ein  $\beta$ -Naphtholdisulfochlorid erhalten werden. Ein  $\beta$ -Naphtholmonosulfochlorid war bei all den Versuchen nicht zu fassen.

Die bereits erwähnte Behandlung von  $\beta$ -Naphthol mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Tetrachloräthan führte zu einem guten Darstellungsverfahren für das Schäffersche Salz. 100 g getrocknetes, pulverisiertes  $\beta$ -Naphthol wurden in 100  $cm^3$  Tetrachloräthan suspendiert und durch einen Tropftrichter nach und nach mit 82 g Chlorsulfonsäure versetzt. Die unter heftigem Aufschäumen entstehende dunkelbraune Lösung wurde, nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, 3 Stunden lang auf 100° erwärmt. Nach einiger Zeit verdickte sich die einheitliche, zähflüssige Lösung zu einem körnigen Kuchen, über den sich eine milchige, die kleinen Mengen unverbrauchtes  $\beta$ -Naphthol enthaltende Schichte von Tetrachloräthan abschied. Nach dem Abgießen derselben wurde aus der warm bereiteten wässrigen Lösung des ungelöst zurückbleibenden Reaktionsproduktes nach dem Abkühlen die Sulfosäure mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, scharf abgesaugt, mit Alkohol oder Kochsalzlösung nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Das so isolierte Reaktionsprodukt, das mit konzentrierter Salpetersäure die für die 2-Naphthol-6-sulfosäure charakteristische Rotfärbung gab, kupelte mit diazotiertem Anilin sofort zu einem dunkelroten löslichen Azofarbstoff. Das Natriumsalz gab, nach den Angaben von Ad. Claus und O. Zimmermann<sup>17</sup> mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid innig verrieben und durch 5 Stunden auf 160° erwärmt, nach dem Erkalten ein körnig erstarrtes braunes Gemenge, welches, in Wasser eingetragen, ein gelbliches Pulver lieferte. Bei der Wasserdampfdestillation desselben schied sich in der Vorlage ein weißes kristallinisches Pulver ab. Dieses wurde behufs Entfernung eventuell entstandener Oxynaphthalinderivate mit Lauge gewaschen, wobei keine Gewichtsabnahme zu konstatieren war. Aus Alkohol umkristallisiert, wurden weiße Spieße erhalten, die den von den genannten Autoren für das 2, 6-Dichlor-naphthalin angegebenen F. P. von 135° zeigten und im Vakuum getrocknet einen mit dem berechneten übereinstimmenden Chlorwert gaben.

<sup>17</sup> Ber. 14, 1477 (1881).

0.1462 g Substanz: 0.2143 g AgCl.

Ber. für  $C_{10}H_6Cl_2$ : Cl 36.01.

Gef.: Cl 36.26.

Wurde  $\beta$ -Naphthol bei Zimmertemperatur unter Rühren in 10 Teile Chlorsulfonsäure eingetragen und dabei Erwärmung über  $35^\circ$  vermieden, so gab die entstandene dunkelgrüne Lösung, nach dem Erkalten vorsichtig in Eiswasser gegossen, eine grünlichweiße Abscheidung. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein braunes Öl, das durch wiederholte Extraktion mit vollkommen trockenem Schwefelkohlenstoff (bereits Spuren von Feuchtigkeit verhindern die Kristallisation) in Lösung gebracht wurde. Beim Verdunsten schieden sich an den Wandungen haftende Nadeln und Blättchen ab, deren F. P. zwischen  $103^\circ$  und  $160^\circ$  schwankte und sich meist über mehrere Grade ausdehnte. Entsprechend dieser Beobachtung konnte das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff in zwei Verbindungen zerlegt werden, deren Löslichkeitsverhältnisse allerdings sehr ähnliche waren. Den verhältnismäßig leichter löslichen Blättchen kam der konstante F. P. von  $111^\circ$ , den etwas schwerer löslichen harten Nadeln der von  $177^\circ$  zu. Beide Verbindungen, die auch in drusenförmigen Aggregaten auftraten, waren in kaltem Wasser unlöslich und wurden erst durch längeres Kochen mit demselben verseift, worauf dann mit Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung auftrat. Die beiden Sulfochloride lösten sich ferner leicht in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, hochsiedendem Benzin und Benzol. Die Analysen der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindungen gaben in beiden Fällen Werte, die mit den für ein  $\beta$ -Naphtholdisulfochlorid berechneten übereinstimmten.

1. Verb. vom F. P.  $111^\circ$ :

0.1295 g Substanz: 0.0209 g  $H_2O$ , 0.1670 g  $CO_2$ .

0.1087 g „ 0.0181 g  $H_2O$ , 0.1394 g  $CO_2$ .

0.1359 g „ 0.1126 g AgCl, 0.1905 g  $BaSO_4$ .

0.1218 g „ 0.1016 g AgCl, 0.1645 g  $BaSO_4$ .

2. Verb. vom F. P.  $177^\circ$ :

0.1512 g Substanz: 0.0203 g  $H_2O$ , 0.1952 g  $CO_2$ .

0.1209 g „ 0.0199 g  $H_2O$ , 0.1561 g  $CO_2$ .

0.1228 g „ 0.1046 g AgCl, 0.1702 g  $BaSO_4$ .

0.1428 g „ 0.1188 g AgCl, 0.1971 g  $BaSO_4$ .

Ber. für  $C_{10}H_6O_5S_2Cl_2$ : C 35.18; H 1.77; Cl 20.79; S 18.80.

Gef.: 1. C 35.17, 34.98; H 1.81, 1.86; Cl 20.50, 20.64; S 19.25, 18.55.

2. C 35.21, 35.21; H 1.50, 1.84; Cl 21.07, 20.58; S 19.04, 18.96.

Wie schon aus der besprochenen Aufarbeitung des Sulfurierungsgemisches ersichtlich, sind die beiden aus  $\beta$ -Naphthol

erhaltenen Disulfochloride gegen Wasser bedeutend widerstandsfähiger wie die analogen Derivate des Benzols. Nach vollständiger Reinigung sind sie praktisch wasserunlöslich. Ausschließlich nur eines der beiden Naphtholdisulfochloride aus  $\beta$ -Naphthol herzustellen, gelang trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht. Auch das Mengenverhältnis der beiden isomeren Verbindungen konnte nicht wesentlich beeinflußt werden. Bei Versuchen, die Stellung der Sulfochloridgruppen durch Austausch derselben gegen Chlor beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr zu ermitteln, konnte bisher aus dem Reaktionsprodukt lediglich eine bei 200° schmelzende Verbindung gefaßt werden, deren Analyse auf das Vorliegen von Perchlornaphthalin<sup>18</sup> hinwies.

0.1253 g Substanz: 0.3589 g AgCl.

Ber. für  $C_{10}Cl_8$ : Cl 70.27.

Gef.: Cl 70.86.

Aus dem Gemisch der beiden  $\beta$ -Naphtholdisulfochloride wurde auf dem üblichen Wege das Anilid hergestellt. Es gelang nicht, das Gemenge der entstandenen zwei Anilide, dessen F. P. zwischen 105 und 125° lag, zu zerlegen. Die Analyse dieses vakuumtrockenen Gemisches gab mit der Formel eines  $\beta$ -Naphtholdisulfanilids übereinstimmende Werte. Wurde das Disulfochlorid vom F. P. 111° in ätherischer Lösung mit 4 Mol. Anilin gekocht, der Ätherrückstand mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Anilin befreit, das verbleibende weiße Pulver aus Benzol wiederholt umkristallisiert, so konnten feine weiße Nadeln vom F. P. 188—189° erhalten werden. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig lag der F. P. bei 191°. Das Anilid war in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform leicht, in hochsiedendem Benzin und Benzol schwerer löslich. Die Analysen der aus Benzol erhaltenen, im Vakuum getrockneten kleinen Prismen gaben mit den für ein  $\beta$ -Naphtholdisulfanilid berechneten übereinstimmende Werte. Dies traf auch zu bei dem auf analogem Wege aus dem  $\beta$ -Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177° erhaltenen Disulfanilide vom konstanten F. P. 231°.

#### 1. Anilidgemisch:

0.1039 g Substanz: 0.0327 g  $H_2O$ , 0.2214 g  $CO_2$ .

0.1149 g „ 6.7  $cm^3$  N (19°, 730 mm).

0.1284 g „ 0.1310 g  $BaSO_4$ .

#### 2. Anilid vom F. P. 183—189°:

2.480 mg Substanz: 0.147  $cm^3$  N (23°, 737 mm) (nach Pregl).

1.232 mg „ 0.073  $cm^3$  N (24°, 737 mm) „ „

<sup>18</sup> Ber. 9, 1487 (1876); F. P. 203°.

## 3. Anilid vom F. P. 231°:

0·1006 g Substanz: 0·0380 g H<sub>2</sub>O, 0·2138 g CO<sub>2</sub>.4·824 mg „ 0·276 cm<sup>3</sup> N (20°, 734 mm).<sup>4</sup>Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: C 58·11; H 3·99; N 6·17; S 14·12.

Gef.: 1. C 58·11; H 3·52; N 6·55; S 14·01. 2. N 6·63, 6·60.

3. C 57·96; H 4·23; N 6·44.

Wurde die dunkelgrüne, beim Eintragen von  $\beta$ -Naphthol in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure entstehende Lösung durch 2½ Stunden im Ölbade auf eine Außentemperatur von 130–140° erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und, da das entstandene Produkt gegen Wasser wenig beständig war, rasch mit Äther ausgeschüttelt, so hinterließ die über Calciumchlorid getrocknete Lösung ein dickes, syrupöses Öl, das beim Kochen mit gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff zum großen Teil in Lösung ging. Aus dieser Lösung schieden sich an den Gefäßwänden anhaftende büschelförmige gelbliche Nadeln ab, die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren weiß wurden und dann den konstanten F. P. von 196° zeigten. Sie waren in Äther, Essigäther und Chloroform ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol schwerer löslich, Aceton und Alkohol lösten bereits in der Kälte jedoch unter teilweiser Verseifung. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine rotbraune, die wässrige Lösung eine blauviolette Färbung. Das gereinigte Chlorid war gegen Wasser viel beständiger als das Rohprodukt und wurde von demselben erst in der Hitze unter Verseifung gelöst. Für die präparative Bereitung empfiehlt es sich, das mit Chlorsulfonsäure erhaltene Reaktionsgemisch nicht in Wasser, sondern in konzentrierte Salzsäure zu gießen, wobei aus 5 g  $\beta$ -Naphthol 11 g eines körnigen über Glaswolle gut absaugbaren Produktes erhalten werden. Die anhaftende Salzsäure verhindert jedoch bei dieser Art der Aufarbeitung die Kristallisation weitgehend. Die Analysen der vakuumtrockenen Verbindung gaben mit der Formel eines  $\beta$ -Naphtholtrisulfochlorids übereinstimmende Werte.

0·1196 g Substanz: 0·0117 g H<sub>2</sub>O, 0·1171 g CO<sub>2</sub>.0·0883 g „ 0·0871 g AgCl, 0·1400 g BaSO<sub>4</sub>.0·1336 g „ 0·1303 g AgCl, 0·2144 g BaSO<sub>4</sub>.Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>S<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>: C 27·30; H 1·15; Cl 24·20; S 21·88.

Gef.: C 26·81; H 1·09; Cl 24·40, 24·13; S 21·78, 22·04.

2-Naphthol-3,6-disulfosäure konnte durch Behandeln mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure durch zwölf Stunden bei Zimmertemperatur ebenfalls in das besprochene  $\beta$ -Naphtholtrisulfochlorid übergeführt werden. Auch die beiden aus  $\beta$ -Naphthol dargestellten Disulfochloride gaben, mit Chlorsulfonsäure erwärmt, das oben behandelte  $\beta$ -Naphtholtrisulfochlorid. Dieses wurde endlich auch, wie dies der F. P. und der Mischschmelzpunkt zeigten, aus 2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure

beim Eintragen in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure und zweistündiges Erhitzen auf 130° erhalten. Durch die letzte Art der Darstellung erscheint die Stellung der drei Sulfochloridgruppen erwiesen.

Das 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid wurde analog, wie bei den Disulfochloriden schon beschrieben, in das Anilid übergeführt. Aus der wässerig-alkalischen Lösung schied sich nach dem Schütteln mit Tierkohle beim Ansäuern das Anilid in amorphen Flocken, bzw. nach wiederholter Durchführung dieses Vorganges in Form eines weißen Pulvers vom F. P. 140—145° ab. Dieses ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig leicht, in Benzin, Benzol, Chloroform hingegen sehr schwer löslich. Die besprochene Verbindung entstand auch aus 2-Carbäthoxy-naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid, welches für andere Zwecke hergestellt wurde<sup>19</sup>, beim Überführen in das Anilid. Der F. P. des aus Essigsäure umkristallisierten Anilids lag dann konstant bei 151—155° und gab das so erhaltene Produkt mit einem durch Verseifen aus demselben bereiteten vom F. P. 152—155° bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depression, so daß angenommen werden kann, daß in der aus Essigsäure umkristallisierten Verbindung die Carbäthoxygruppe bereits ausgetreten war. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, welche mit den für ein Naphtholtrisulfanilid berechneten in Übereinstimmung standen.

4·033 mg Substanz:	1·375 mg H <sub>2</sub> O,	8·099 mg CO <sub>2</sub> .
3·629 mg	„	1·268 mg H <sub>2</sub> O, 7·295 mg CO <sub>2</sub> .
0·1276 g	„	7·85 cm <sup>3</sup> N (24°, 740 mm).
0·1042 g	„	0·1185 g BaSO <sub>4</sub> .

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>S<sub>3</sub>N<sub>3</sub>: C 55·13; H 3·80; N 6·90; S 15·79.  
Gef.: C 54·70, 54·82; H 3·81, 3·91; N 6·88; S 15·62.

Wurde β-Naphthol mit der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure 80 Stunden auf 150—160° erhitzt, so schied sich am Boden der anfangs dunkelgrünen, sich allmählich rötlich färbenden Lösung schon nach 45 Stunden ein festes Produkt ab. Wurde nach 80 Stunden von diesem Bodenkörper abgegossen und die Lösung in Eiswasser eingetragen, so schied sich eine rötliche Gallerte ab, die mit der vorher erwähnten Abscheidung identisch zu sein schien. Beim Erhitzen des Rohproduktes, welches durch Kristallisation bisher nicht zerlegt werden konnte und mit Wasserdampf nicht flüchtig war, konnten in der Vorlage geringe Mengen weißer, nadelförmiger Kristalle neben einer rötlichen kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit gefaßt werden. Die Trennung der beiden Stoffe konnte auf mechanischem Wege durchgeführt werden. Die erstgenannte Verbindung war chlorhaltig und schwefelfrei, sie löste sich in Alkali und zeigte den F. P. von 120—122°. Sie könnte vielleicht

<sup>19</sup> Noch unveröffentlichte Mitteilung.

mit dem von C l a u s und S c h m i d t <sup>20</sup> aus technischem G-Salz mit Phosphorpentachlorid erhaltenem Dichlornaphthalin vom F. P. 125° identisch sein. Das zweite Produkt zeigte den F. P. von 135—140°, enthielt Chlor und Schwefel und dürfte aus einem Gemenge chinoider *p*-Naphthochinonderivate bestehen, die teilweise auch schwefelhaltige Reste enthalten.

---

<sup>20</sup> Ber. 19, 3174 (1886).