

16. P. T. Cleve: Ueber einige Chlornaphtalinsulfonsäuren.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Durch die Untersuchungen von Arnell¹⁾ kennt man eine α -Chlornaphtalinsulfonsäure und zwei β -Chlornaphtalinsulfonsäuren, welche durch Einwirken von Schwefelsäure auf α - und β -Chlornaphtalin dargestellt sind. Ich habe noch zwei neue Chlornaphtalinsulfonsäuren aus α - und β -Nitro- resp. Amidonaphtalinsulfonsäuren mittelst der Diazoreaction dargestellt und auch die α_1 — α_2 -Säure aus der Naphthionsäure erhalten.

I. $\alpha_1 = \alpha_2$ Chlornaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6ClSO_3H$,

wurde durch Einwirken von Salzsäure auf Diazo- α -naphtalinsulfosäure erhalten. Die Lösung wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt und so ein schwerlösliches Salz erhalten. Das unreine Salz wurde durch Lösung in Wasser gereinigt, wobei ein unlösliches, amorphes Product ungelöst blieb. Es scheint das Kaliumsalz einer Chlorsulfonsulfonsäure zu sein, $C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6SO_3K$.

Das gereinigte Salz der Chlornaphtalinsulfonsäure wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Chlorid durch Krystallisiren aus Aether gereinigt. Durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser bei 130° erhält man die Säure, welche beim freiwilligen Verdampfen in tafelförmigen, farblosen, leichtlöslichen Krystallen anschießt. Diese Krystalle verloren binnen einigen Stunden über Schwefelsäure 12.6 pCt. Krystallwasser, entsprechend 2 Molekülen. Beim Erhitzen im Luftbad auf 100 — 110° zersetzt sich die Säure langsam und entläßt Schwefelsäure.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$, bildet silberglänzende Nadeln, welche bei 100° getrocknet, wasserfrei sind.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Na$, ist auch, bei 100° getrocknet, wasserfrei, und bildet dünne Schuppen.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, schießt aus einer heissen Lösung beim Erhalten in dünnen, wasserfreien Täfelchen an und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + H_2O$ bei 100° getrocknet, ist ein schwerlösliches, undeutlich krystallinisches Pulver.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, wurde durch Einwirkung von Aethyljodid auf das Silbersalz erhalten. Er krystallisirt aus Chloroform in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 46° . Hr. H. Bachström hat über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes vorläufig mitgetheilt:

¹⁾ Diese Berichte XVII, 47 Ref. und XIX, 214 Ref

Monosymmetrische nach der Orthoaxe ausgezogene Krystalle.

Die auftretenden Formen sind: o.P.(001); ∞ P ∞ (100); ∞ P(110).

$$100 : 001 = 68^{\circ} 58'$$

$$100 : 110 = 57^{\circ} 27'$$

$$110 : \bar{1}10 = 65^{\circ} 7'$$

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.67850 : 1 : ?$; $\beta = 68^{\circ} 58'$.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, auf der Basis tritt eine Axe und auf dem Orthopinakoïd eine Bisectrix, beide, soweit man sehen kann, senkrecht aus. Hieraus folgt der Axenwinkel um diese Bisectrix ca. $= 2\beta 138^{\circ}$, der spitze Axenwinkel $2V_a$ also etwa 42° . Deutlicher Pleochroismus, die parallel der b-Axe schwingenden Strahlen zeigen gelbe Farbe und sind stärker absorbirt als die parallel den a- und c-Axen schwingenden, welche nur schwach hellgelb gefärbt sind.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, schiesst aus Chloroform in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt 95° an.

Hr. H. Bachström hat die Krystalle untersucht und darüber Folgendes vorläufig mitgetheilt:

Hexaëderähnliche, asymmetrische Krystalle.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Hauptwinkel: } a : b = 84^{\circ} 3' \\ a : c = 88^{\circ} 7\frac{1}{2}' \\ b : c = 81^{\circ} 5\frac{1}{2}' \end{array} \right\} \text{ nicht sehr genau.}$$

Auf der Fläche a tritt eine optische Axe dicht ausserhalb des Gesichtsfeldes aus; auf der Fläche c tritt die zweite optische Axe fast senkrecht aus. Die Auslöschung verläuft auf a der Kante gegen c fast parallel.

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in silberglänzenden, schwerlöslichen Schuppen vom Schmelzpunkt 226° .

II. $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ Chlornaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6ClSO_3H$, wurde von K. Arnell durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Chlornaphtalin erhalten. Sie gab durch die Phosphorpentachloridreaction $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt $68\text{--}69^{\circ}$. — Um die Zuverlässigkeit der genannten Reaction zu prüfen, habe ich diese Säure durch die Diazoreaction aus der Naphtionsäure dargestellt. Die Naphtionsäure ist durch die übereinstimmenden Untersuchungen von mir und O. N. Witt unzweifelhaft ein $\alpha_1\text{-}\alpha_2$ -Derivat.

Die von mir erhaltene Säure krystallisirte, wie die Arnell'sche Säure, in silberglänzenden Blättern.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, schmolz bei 95° und hatte somit denselben Schmelzpunkt wie das $\alpha_1 = \alpha_2$ Chlorid. Hr. Bachström hat die Krystalle dieses Chlorids mit den Krystallen des Arnell'schen

Chlorids verglichen und die Identität constatirt. Krystallsystem asymmetrisch. Er wird darüber später ausführlich berichten.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, bildet grosse, dünne, bei 104° schmelzende Tafeln. Hr. H. Bachström hat die Krystallform untersucht und darüber vorläufig mitgetheilt:

Krystallisirt aus Alkohol beim Erkalten in wohl ausgebildeten, monosymmetrischen, nach der Orthoaxe lang ausgezogenen, tafelförmigen Krystallen.

Auftretende Flächen sind: $\infty P \infty (100)$; $o P (001) - P \infty (101)$; $\infty P (110)$; $\infty P 2(120)$; $P \infty (011)$.

$$\begin{aligned} 100 : 001 &= 80^\circ 59' \\ &: 101 = 44^\circ 30\frac{1}{2}' \\ &: 110 = 52^\circ 41' \\ &: 120 = 69^\circ 8' \\ 001 : 011 &= 48^\circ 1\frac{1}{2}' \end{aligned}$$

Axenverhältniss: $a : b : c = 1.32807 : 1 : 1.12623$; $\beta = 80^\circ 59'$.

Auf die Tafelfläche $\infty P \infty$ tritt eine Bisektrix senkrecht aus, die Auslöschung geht hier den Kanten parallel.

Das Amid schmolz bei 187° wie das Amid, dargestellt aus dem Arnell'schen Chlorid.

Es ergibt sich somit eine vollständige Uebereinstimmung zwischen der Arnell'schen und meiner Säure.

III. α -Chornaphtalin- β -sulfonsäure (wahrscheinlich $\alpha_1 = \beta_1$).

Beim Nitriren der Naphtalin- β -sulfonsäure erhält man wenigstens drei isomere Nitronaphtalin- β -sulfonsäuren, von welchen eine ein sehr schwerlösliches Baryumsalz giebt. Ich habe diese Säure als β -Nitronaphtalinsulfonsäure früher beschrieben¹⁾. Diese Säure wurde mit Eisenvitriol reducirt und die somit gewonnene Amidonaphtalinsulfonsäure nach der Sandmeyer'schen Methode in Chlorsulfonsäure übergeführt.

Die freie Säure ist sehr leichtlöslich und bildet eine honigdicke Masse oder farblose rhombische Tafeln.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3Ag$, ist leichtlöslich in kochendem Wasser, aber schwerlöslich in kaltem Wasser. Es schiesst in sehr dünnen glänzenden Tafeln an.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + H_2O$, bildet ein schwerlösliches krystallinisches Pulver.

Der Aethyläther, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, krystallisirt aus Chloroform in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 111° . Er ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. XXVI, 444, 1876.

Hr. H. Bachström hat die Krystalle untersucht und darüber Folgendes mitgetheilt:

Monosymmetrisches Krystallsystem.

Formen: o. P. (001); $\infty P \infty$ (010); ∞P (110).

$$010 : 110 = 66^{\circ} 44'$$

$$110 : 1\bar{1}0 = 46^{\circ} 32'$$

$$001 : 110 = 87^{\circ} 1'$$

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.43067 : 1 : ?$; $\beta = 86^{\circ} 45'$.

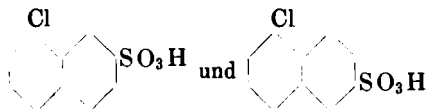
Die Krystalle sind nach der Klinoaxe ausgezogen und bilden oft ziemlich lange Prismen mit fast quadratischem Durchschnitt, theils dicke Tafeln durch Vorherrschen des Klinopinakoïds.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, auf der Basis tritt eine Axe ausserhalb des Gesichtsfeldes, in dem stumpfen Winkel β aus. Die Auslöschungsrichtungen auf der Symmetrieebene machen mit der Verticalaxe einen, in dem spitzen β -Winkel belegenen, Winkel von $c : a$ 21° .

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, bildet kleine Schuppen vom Schmelzpunkt 114° — 115° .

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt 216° .

Einwirkung von heissem Wasserdampf auf die freie Säure. Durch Erhitzen der freien Säure in einem Strom von heissem Wasserdampf erhält man ein Destillat, — Oeltröpfchen von α -Monochlor-naphtalin enthaltend. Es ist somit bewiesen, dass die Säure das Chloratom in der α -Stellung enthält. Weil die Säure von der Naphtalin- β -sulfonsäure derivirt enthält sie die Sulfongruppe in der β -Stellung. Ich habe früher gefunden, dass die correspondirende Nitrosulfonsäure durch Phosphorpentachlorid ein Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 48° giebt, und dass dieses Dichlornaphtalin mit Salpetersäure oxydirt Monochlorphtalsäure giebt. Man hat somit zwischen den Formeln



zu wählen. In Anbetracht des niedrigen Schmelzpunktes des entsprechenden Dichlornaphtalins scheint die erste Formel mehr wahrscheinlich.

Upsala, im December 1886. Universitätslaboratorium.