

**16. P. T. Cleve: Ueber einige Chlornaphthalinsulfonsäuren.**

(Eingegangen am 14. Januar.)

Durch die Untersuchungen von Arnell<sup>1)</sup> kennt man eine  $\alpha$ -Chlornaphthalinsulfonsäure und zwei  $\beta$ -Chlornaphthalinsulfonsäuren, welche durch Einwirken von Schwefelsäure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlornaphthalin dargestellt sind. Ich habe noch zwei neue Chlornaphthalinsulfonsäuren aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitro- resp. Amidonaphthalinsulfonsäuren mittelst der Diazoreaction dargestellt und auch die  $\alpha_1 - \alpha_2$ -Säure aus der Naphtionsäure erhalten.

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

wurde durch Einwirken von Salzsäure auf Diazo- $\alpha$ -napthalinsulfosäure 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 Chlorsulfonsulfosäure zu sein,  $C_{10}H_6Cl \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6SO_3K$ .

Das gereinigte Salz der Chlornaphthalinsulfosäure wurde mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Chlorid durch Krystallisiren aus Aether gereinigt. Durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser bei  $130^{\circ}$  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  $100 - 110^{\circ}$  zersetzt sich die Säure langsam und entlässt Schwefelsäure.

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

Das Natriumsalz,  $C_{10}H_6ClSO_3Na$ , ist auch, bei  $100^{\circ}$  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  $100^{\circ}$  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 krystallisiert aus Chloroform in grossen Prismen vom Schmelzpunkt  $46^{\circ}$ . Hr. H. Bachström hat über die krystallographischen Verhältnisse Folgendes vorläufig mitgetheilt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 47 Ref. und XIX, 214 Ref

Monosymmetrische nach der Orthoaxe ausgezogene Krystalle.  
Die auftretenden Formen sind: o.P.(001);  $\infty\bar{P}\infty$  (100);  $\infty P(110)$ .

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

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

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

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 Orthopinakoid eine Bisektrix, beide, soweit man sehen kann, senkrecht aus. Hieraus folgt der Axenwinkel um diese Bisektrix ca.  $= 2\beta 138^\circ$ , der spitze Axenwinkel  $2V$ , also etwa  $42^\circ$ . 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  $95^\circ$  an.

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

Hexaëderähnliche, asymmetrische Krystalle.

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

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,  $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$ , krystallisiert aus Alkohol in silberglänzenden, schwerlöslichen Schuppen vom Schmelzpunkt  $226^\circ$ .

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

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

Das Chlorid,  $C_{10}H_6ClSO_2Cl$ , schmolz bei  $95^\circ$  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  $104^{\circ}$  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 Auslösung geht hier den Kanten parallel.

Das Amid schmolz bei  $187^{\circ}$  wie das Amid, dargestellt aus dem Arnell'schen Chlorid.

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

### III. $\alpha$ -Chornaphthalin- $\beta$ -sulfonsäure (wahrscheinlich $\alpha_1 = \beta_1$ ).

Beim Nitiren der Naphtalin- $\beta$ -sulfonsäure erhält man wenigstens drei isomere Nitronaphthalin- $\beta$ -sulfonsäuren, von welchen eine ein sehr schwerlösliches Baryumsalz giebt. Ich habe diese Säure als  $\beta$ -Nitronaphthalinsulfonsäure früher beschrieben<sup>1)</sup>. Diese Säure wurde mit Eisenvitriol reducirt und die somit gewonnene Amidonaphthalinsulfonsäure 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  $111^{\circ}$ . Er ist sehr leicht löslich in heissem Alkohol.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. Chim. XXVI, 444, 1876.

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

Monosymmetrisches Krystalsystem.

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

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

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

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

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

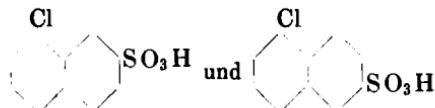
Die Krystalle sind nach der Klinaxe ausgezogen und bilden oft ziemlich lange Prismen mit fast quadratischem Durchschnitt, theils dicke Tafeln durch Vorherrschen des Klinopinakoïds.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene, auf der Basis tritt eine Axe ausserhalb des Gesichtsfeldes, in dem stumpfen Winkel  $\beta$  aus. Die Auslösungsrichtungen auf der Symmetrieebene machen mit der Verticalaxe einen, in dem spitzen  $\beta$ -Winkel belegenen, Winkel von  $c : a = 21^\circ$ .

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

Das Amid,  $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$ , krystallisiert aus Alkohol in dünnen Blättchen vom Schmelzpunkt  $216^\circ$ .

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  $\alpha$ -Monochlornaphtalin enthaltend. Es ist somit bewiesen, dass die Säure das Chloratom in der  $\alpha$ -Stellung enthält. Weil die Säure von der Naphtalin- $\beta$ -sulfonsäure derivirt enthält sie die Sulfongruppe in der  $\beta$ -Stellung. Ich habe früher gefunden, dass die correspondirende Nitrosulfonsäure durch Phosphorpentachlorid ein Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt  $48^\circ$  giebt, und dass dieses Dichlornaphtalin mit Salpetersäure oxydirt Monochlorthalsäure 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.