

Von dem ersten Präparat wurde außer dem Siedepunkt, der bei 181.0—181.4° lag, nur n_D bestimmt; das zweite wurde genauer untersucht.

Sdp. = 181—181.5°. — $d_4^{23.7} = 0.8554$. — $d_4^{20} = 0.858$. — $n_a = 1.48706$, $n_D = 1.49065$, $n_\beta = 1.50119$ bei 23.7°.

0.1588 g Subst.: 0.5199 g CO₂, 0.1512 g H₂O.

C₁₀H₁₄. Ber. C 89.5, H 10.5.

Gef. » 89.3, » 10.7.

1.4-Methyl-cyclohexanol.

Ein nach der Sabatierschen Methode dargestelltes Präparat wurde in siedend alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt und dann rektifiziert.

Sdp. = 172—173°. — $d_4^{16.3} = 0.9192$. — $d_4^{20} = 0.916$. — $n_a = 1.45742$, $n_D = 1.45959$, $n_\beta = 1.46558$, $n_\gamma = 1.47025$ bei 16.3°. — $n_D^{20} = 1.4579$.

1.4-Methyl-cyclohexanon.

Das vorige Carbinol-Präparat oxydierte man mit Beckmannscher Mischung, verwandelte das Keton in sein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Übereinstimmung mit Wallachs¹⁾ Angabe konstant bei 195° schmolz, und setzte daraus das Keton durch Oxalsäure wieder in Freiheit.

Sdp. = 169.2°. — $d_4^{19.9} = 0.91685$. — $d_4^{20} = 0.917$. — $n_a = 1.44285$, $n_D = 1.44509$, $n_\beta = 1.45110$, $n_\gamma = 1.45595$ bei 19.9°. — $n_D^{20} = 1.4450$.

Marburg, Chemisches Institut.

6. P. Friedländer, S. Karamessinis und O. Schenk: Über einige Chlor-naphthalin-Derivate.

[Aus d. Laborat. f. organ. Chem. d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

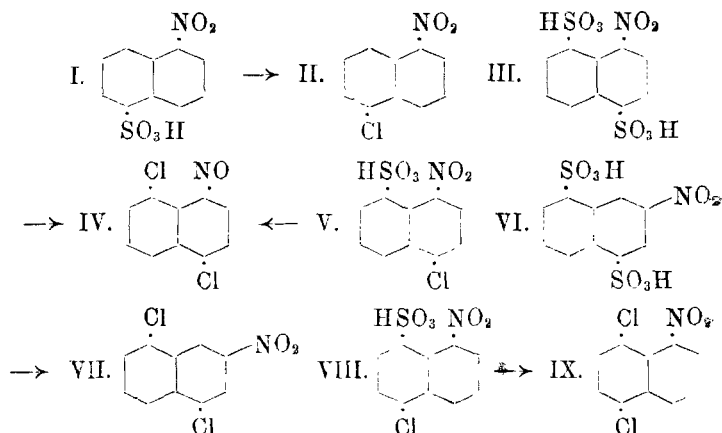
(Eingegangen am 7. November 1921.)

Über die Chlorierung von Naphthalin-sulfonsäuren liegen bereits einige Angaben von Chr. Rudolph²⁾ vor, nach denen bei der Einwirkung von Chlor oder Chlor entwickelnden Mischungen auf wäßrige Lösungen von Naphthalin- α - und - β -sulfonsäuren α -Wasserstoffatome des Naphthalins unter Bildung von α -Chlor-naphthalin-sulfonsäuren substituiert werden. Wir fanden, daß die Chlorierung von Nitro-naphthalin- α -sulfonsäuren abweichend verläuft. Läßt man zu einer

¹⁾ A. 346, 253 [1906].

²⁾ D. R. P. 101349, 103983; Frdl., 5, 162, 163

heißen, mit Salzsäure versetzten Lösung von 1-Nitro-naphthalin-5-sulfonsäure (I.) Natriumchlorat-Lösung zulaufen, so wird die Sulfogruppe eliminiert und durch Chlor ersetzt unter Bildung von 1-Nitro-5-chlor-naphthalin (II.).



In derselben Weise entsteht aus 2-Nitro-naphthalin-4,8-disulfonsäure (VI.) 2-Nitro-4,8-dichlor-naphthalin (VII.); aus 1-Nitro-naphthalin-4,8-disulfonsäure (III.) 1-Nitro-4,8-dichlor-naphthalin (IV.); letztere Verbindung läßt sich aber auch erhalten durch Chlorierung (in heißer wäßriger Lösung) von 1-Nitro-4-chlor-naphthalin-8-sulfonsäure (V.), die durch Sulfieren und Nitrieren von 1-Chlor-naphthalin leicht zugänglich ist, und nach der gleichen Reaktion geht die isomere, durch Nitrieren von 1-Chlor-naphthalin-4-sulfonsäure erhältliche 1-Nitro-5-chlor-8-sulfonsäure (VIII.) in 1-Nitro-5,8-dichlor-naphthalin (IX.) über.

Die Umsetzungen verlaufen nicht ganz quantitativ; auch bei Anwendung der berechneten Menge Chlor bzw. Natriumchlorat lassen sich Oxydationsvorgänge kaum vermeiden, die namentlich zur Bildung von gechlorten Chinonen zu führen scheinen. Da sich diese Nebenprodukte von den überwiegend gebildeten Nitro-chlor-naphthalinen durch Behandeln mit Alkalien leicht trennen lassen, da die Ausgangsmaterialien leicht zugänglich sind und die Chlorierung schnell und bequem auszuführen ist, empfiehlt sich das Verfahren zur präparativen Darstellung der z. T. neuen Nitro-chlor-naphthaline, aus denen wir in bekannter Weise die entsprechenden neuen Chlor-naphthylamine, Chlor-naphthole usw. gewinnen konnten.

Die Reaktion ist auf Nitro-naphthalin- β -sulfonsäuren nicht anwendbar.

1-Nitro-5-chlor-naphthalin (II.).

Der Ersatz der Sulfogruppe durch Chlor findet bereits bei 80—85° statt; aber auch bei dieser Temperatur treten schon Nebenprodukte auf, die die Ausbeute beeinträchtigen, offenbar weil der Naphthalin-Komplex infolge ungenügender Substitution nicht hinreichend widerstandsfähig ist. Sie läßt sich etwas verbessern, wenn man das während der Reaktion sich bildende Nitro-chlor-naphthalin der Flüssigkeit durch Ausschütteln entzieht. Wir verfahren in folgender Weise:

Eine Lösung von 50 g 1.5-nitro-naphthalin-sulfonsaurem Natrium in 1 l Wasser + 200 ccm Salzsäure (22 Bé) wird nach Zugabe von 200 ccm Di(Tri)chlor-benzol unter energischem Rühren bei 90—95° tropfenweise mit einer Lösung von 15 g NaClO_3 in 200 ccm Wasser versetzt; nach ca 1½ Stdn. wird die abgetrennte Dichlor-benzol-Lösung mit etwas Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Vertreiben des Dichlor-benzols mit Wasserdampf hinterbleiben 25 g eines rasch erstarrenden Öles, das zum größten Teil aus 1-Nitro-5-chlor-naphthalin besteht. Bei 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder Essigsäure erhält man fast farblose Nadeln vom Schmp. 111° und den von Armstrong und Williamson angegebenen Eigenschaften; das zugehörige 5-Chlor-1-naphthylamin erhält man daraus in bekannter Weise durch Reduktion mit SnCl_2 oder Eisen und Essigsäure. Es krystallisiert aus verd. Alkohol oder Ligroin, in dem es leicht löslich ist, in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 85°.

0.2002 g Sbst.: 0.1591 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}$. Ber. Cl 20.0. Gef. Cl 19.8.

Die in Alkohol und Eisessig sehr leicht lösliche Acetylverbindung krystallisiert aus Ligroin in sechsseitigen Prismen vom Schmp. 128°.

Das rohe Nitro-chlor-naphthalin enthält noch kleine Mengen einer stickstoff-freien Verbindung, die nach der Reduktion beim Lösen in verd. Salzsäure zurückbleiben. Sie erwies sich als das bekannte 1.4.5-Trichlor-naphthalin (schwer löslich in Alkohol, daraus in feinen Nadeln vom Schmp. 133°).

0.1530 g Sbst.: 0.2801 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_3$. Ber. Cl 46.0. Gef. Cl 45.60.

Die Überführung der 1-Nitro-naphthalin-8-sulfonsäure in 1-Nitro-8-chlor-naphthalin verläuft in derselben Weise und etwa mit derselben Ausbeute.

2-Nitro-4.8-dichlor-naphthalin (VII.).

Die als Ausgangsmaterial dienende 2-Nitro-naphthalin-4.8-disulfonsäure (VI.) entsteht als Hauptprodukt beim Nitrieren.

von 1.5-Naphthalin-disulfonsäure¹⁾ neben etwas 1-Nitronaphthalin-4.8-disulfonsäure und wird von letzterer durch Ausfällen getrennt. Ihr Natriumsalz krystallisiert aus Wasser in feinen, glänzenden Nadeln. Das neutrale Bariumsalz bildet einen sehr schwer löslichen, gelblichen, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{10}H_5O_8NS_2Ba$:

0.2218 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.1100 g $BaSO_4$.

Ber. Ba 29.33. Gef. Ba 29.15.

Läßt man zu der 90—95° heißen, verdünnten und mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung des Natriumsalzes unter Rühren langsam eine verd. Natriumchlorat-Lösung zutropfen, so scheiden sich hellgelbliche Nadelchen aus. (Bei überschüssigem Chlorat färben sich dieselben intensiv gelb, gleichzeitig tritt ein starker Geruch nach Chlor-chinonen auf.) Die Verbindung wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig Benzol in langen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 132° rein erhalten:

0.1382 g Sbst.: 0.1686 g AgCl.

$C_{10}H_5Cl_2.NO_2$. Ber. Cl 29.33. Gef. Cl 29.93.

Bei der Reduktion sowohl mit Zinnchlorür wie mit Eisen und Salzsäure entsteht, ohne daß Chlor eliminiert würde, 4.8-Dichlor-2-naphthylamin, das aus verd. Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 132—133° krystallisiert.

0.1520 g Sbst.: 0.2056 g AgCl.

$C_{10}H_5Cl_2.NH_2$. Ber. Cl 33.49. Gef. Cl 33.52.

Das salzsaure Salz wird von viel Wasser dissoziiert und ist in überschüssiger verd. Salzsäure unlöslich. Die Acetylverbindung bildet farblose Nadeln vom Schmp. 265°.

0.0582 g Sbst.: 0.1223 g CO_2 , 0.0211 g H_2O . — 0.1264 g Sbst.: 5.8 ccm N (11.9°, 746 mm).

$C_{10}H_5Cl_2.NH.CO.CH_3$. Ber. C 56.69, H 3.54, N 5.50.

Gef. „ 57.31, „ 4.05, „ 5.29.

Wegen der geringen Basizität des Dichlor- β -naphthylamins gelingt eine glatte Diazotierung am besten in konz. Schwefelsäure mit Nitrose. Bei Zugabe von wenig Eis scheidet sich das Diazoniumsulfat fast vollständig in schwach gelblichen Nadelchen ab, die über Asbest abgesaugt wurden. Leicht löslich in reinem Wasser. Die in normaler Weise mit Phenolen, Naphtholen usw. erhältlichen Azoderivate unterscheiden sich von den entsprechenden β -Naphthylaminazofarbstoffen durch schwerere Löslichkeit und etwas blaustichigere Nuance. Beim Kochen der Diazoniumverbindung mit verd. Schwefel-

säure entsteht 4.8-Dichlor-2-naphthol, das nach dem Umlösen aus Natronlauge aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 158—159° erhalten wurde.

0.0506 g Sbst.: 0.0680 g AgCl.

$C_{10}H_5Cl_2.OH$. Ber. Cl 33.33 Gef. Cl 33.43.

Die Azoderivate dieses Dichlor-naphthols sind ebenfalls schwerer löslich als die des β -Naphthols, aber auffallenderweise von gelblicherer Nuance. Der Methyläther bildet farblose, fast geruchlose Nadeln vom Schmp. 93°.

Durch Umsetzen der Diazoniumverbindung mit Salzsäure und Kupferchlorür entsteht 2.4.8-Trichlor-naphthalin, das zur Reinigung mit Wasserdampf, mit dem es schwer flüchtig ist, übergetrieben wurde. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 94° (aus Alkohol), leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1002 g Sbst.: 0.1862 g AgCl.

$C_{10}H_3Cl_3$. Ber. Cl 46.0. Gef. Cl 45.95.

1-Nitro-4.8-dichlor-naphthalin (IV.).

Die Verbindung kann in derselben Weise wie das vorstehend beschriebene 2-Nitro-dichlor-naphthalin erhalten werden, sowohl durch Chlorieren der 1-Nitro-4.8-naphthalin-disulfonsäure (III.) wie auch der 1-Nitro-4-chlor-naphthalin-8-monosulfonsäure (V.). Die letztere, noch nicht beschriebene Säure erhielten wir als anscheinend einziges Reaktionsprodukt beim Nitrieren von 1-Chlor-naphthalin-5-sulfonsäure, die ihrerseits leicht aus diazotierter 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure mit CuCl oder durch Sulfurieren von 1-Chlor-naphthalin¹⁾ bei 150° gewonnen werden kann. Man digeriert das mit Kochsalz leicht aussalzbare Natriumsalz mit 2—3 Tln. Schwefelsäure von 60 Bé. bis zur Entfernung der Salzsäure, nitriert bei 10—20° mit der berechneten Menge Salpeter-Schwefelsäure und scheidet aus der klaren schwefelsauren Lösung die Nitro-säure durch Zugabe des gleichen Vol. Wasser resp. Eis in gelblichen Nadeln ab. Sie ist, wie auch ihr Natriumsalz, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in rauchender Salzsäure, aus der sie umkrystallisiert werden kann. Bei der Reduktion entsteht die sehr schwer lösliche, in wasserhellen Rhomben krystallisierende 1-Naphthylamin-4-chlor-8-sulfonsäure, deren Natriumsalz schon durch ganz wenig Kochsalz vollständig ausgesalzen wird. Ihre Konstitution ergibt sich aus der glatten Bildung eines soda-unlöslichen Chlor-naphthosultons beim Diazotieren und Verkochen, das aus Eis-

¹⁾ Armstrong und Wynne, B. 24, Ref. 714 [1891].

essig in feinen, weißen, zu Büscheln angeordneten Nadeln vom Schmp. 178° krystallisiert; Natronlauge löst dasselbe zur 1-Naphthol-4-chlor-8-sulfonsäure, aus der die Sulfogruppe mittels Natrium-amalgams¹⁾ unter Bildung des bekannten 4-Chlor-1-naphthols (Schmp. 120°) leicht eliminiert werden kann.

Das durch Chlorieren der wäßrigen Lösung der Nitro-disulfonsäure oder der Nitro-chlor-monosulfonsäure entstehende Nitro-dichlor-naphthalin (IV.) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig und krystallisiert aus Alkohol oder Ligroin in gelblichen Nadeln vom Schmp. 142° . Das durch Reduktion mit Zinnchlorür oder Eisen und Salzsäure erhaltliche 4.8-Dichlor-1-naphthylamin krystallisiert aus sehr verd. Alkohol in feinen, langen Nadeln vom Schmp. 113° , die in Alkohol, Ligroin und Eisessig sehr leicht löslich sind. Die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ebenfalls leicht lösliche Acetylverbindung schmilzt bei 163°

1-Nitro-5.8-dichlor-naphthalin (IX.).

Das Ausgangsprodukt zur Darstellung dieser Verbindung bildete das Gemisch von Nitro-1-chlor-naphthalin-4-sulfonsäuren, das bei Nitrierung von 1-Chlor-naphthalin-4-sulfonsäure entsteht. Schon Cleve hatte die Beobachtung gemacht (Beilstein, 3. Aufl., II 216, Privatmitteilung), daß beim Nitrieren von 1-Chlor-naphthalin-4-sulfochlorid überwiegend das 8-Nitroderivat neben wenig 5-Nitroderivat gebildet wird (nähere Angaben fehlen), und dieselbe Erscheinung konnten wir auch beim Nitrieren von 1-Chlor-naphthalin-4-sulfonsäure konstatieren. Letztere stellten wir dar aus diazotierter Naphthionsäure oder auch durch Erwärmen von (50 g) 1-Chlor-naphthalin mit 2 Tln. H_2SO_4 von 66° Bé. auf 75° und Weitersulfurieren nach Zugabe von 1 Tl. Monohydrat bei der gleichen Temperatur bis zur Wasserlöslichkeit. Man kühlt ab, nitriert mit der berechneten Menge Salpeter-Schwefelsäure unter 20° und verdünnt mit der 10-fachen Menge Wasser (wobei sich bei Verwendung von (50 g) technischem Chlor-naphthalin 5–7 g unlöslicher Produkte abscheiden). Zur wäßrigen mit 200 g Kochsalz und 100 ccm Salzsäure versetzten Lösung läßt man in Siedehitze unter Rühren eine Lösung von 25 g NaClO_3 in 250 g H_2O zutropfen, digeriert das in der Hitze sich ölig abscheidende Produkt mit verd. Natronlauge und reinigt durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder Ligroin. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 93° .

0.2502 g Sbst.: 0.2822 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$. Ber. Cl 29.34. Gef. Cl 28.90.

¹⁾ Vergl. P. Friedländer und Lucht, B. 26, 3028 [1893].

Die Ausbeute betrug nur 50 % der Theorie (mit Chlor-naphthalin als Ausgangsprodukt).

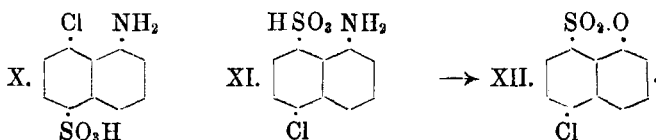
Die Verbindung ist bereits bekannt; R. Widmann¹⁾ erhielt sie durch Nitrieren von 1.4-Dichlor-naphthalin, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.²⁾ gewannen sie neuerdings durch Chlorieren von 1-Nitro-naphthalin bei Gegenwart eines Chlor-Überträgers. Bei der Reduktion entsteht das von Widmann (l. c.) beschriebene 5.8-Dichlor-1-naphthylamin, dessen Schmelzpunkt wir etwas höher als angegeben fanden (104°, statt 102°). Das daraus erhältliche 5.8-Dichlor-1-naphthol ist mit dem von Erdmann und Schwechten³⁾ aus Dichlorphenyl-paraconsäure dargestellten identisch, dagegen beruht die Angabe, daß sich letzteres mit NH₃ in ein Dichlor-naphthylamin vom Schmp. 61—63° überführen läßt, auf einem Irrtum.

0.1230 g Sbst.: 0.1624 g AgCl.

C₁₀H₆Cl₂.NH₂. Ber. Cl 33.49. Gef. Cl 33.01.

Die Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol oder Eisessig in sechseckigen Prismen vom Schmp. 202°.

Der Nachweis der Bildung von zwei isomeren Nitro-Säuren bei der Nitrierung der Chlor-naphthalin-4-sulfonsäuren (die aber bei der Chlorierung das gleiche Dichlor-nitro-naphthalin geben) gelingt am einfachsten durch Überführung derselben in Amino-chlor-naphthalin-sulfonsäuren mit Eisen und wenig Salzsäure oder Essigsäure. Hierbei entsteht in überwiegender Menge eine in Wasser lösliche Aminosäure, die sich jedoch mit Kochsalz fast vollständig aussalzen läßt (56 g aus 50 g Chlor-naphthalin). Im Eisenschlamm bleibt eine sehr schwerlösliche Säure zurück, die durch Extraktion mit etwas Ammoniak gewonnen werden kann (ca. 10 g). Der sehr leicht löslichen Säure kommt die Konstitution X. zu, sie liefert beim Behandeln mit Natrium-amalgam das bekannte 1.8-Chlor-naphthylamin vom Schmp. 93—94°.



Die schwer lösliche Säure geht beim Verkochen ihrer Diazoverbindung glatt in einen indifferenten, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslichen, in Wasser unlöslichen Körper über, der aus verd. Alkohol in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 184° krystallisiert.

¹⁾ Bl. 28, 509.

²⁾ D. R. P. 293318.

³⁾ A. 275, 285.

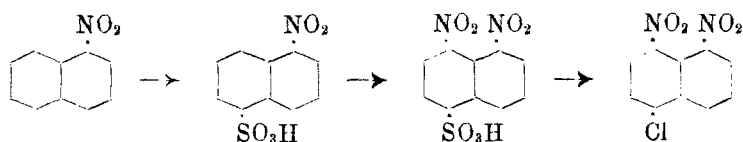
0.1506 g Sbst.: 0.0933 g AgCl₂.

C₁₀H₅ClSO₃. Ber. Cl 14.74. Gef. Cl 14.92.

Nach Zusammensetzung und Verhalten gegen Alkalien liegt ein Chlor-naphthosulton XII. vor; die schwer lösliche Säure besitzt danach die Formel XI.

1.8-Dinitro-4-chlor-naphthalin.

Das Ausgangsprodukt bildete die 1.8-Dinitro-naphthalin-4-sulfonsäure, die nach den Angaben von L. Cassella & Co. (D. R. P. 40019, Fdrl. 3, 454) durch Nitrieren der 1.5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure erhalten wird, die fast einheitlich beim Sulfurieren von 1-Nitro-naphthalin entsteht:



Die nicht näher beschriebene Dinitro-sulfonsäure läßt sich aus wäßriger Lösung durch Kochsalz als Natriumsalz abscheiden, das in der Hitze ölig ausfällt. Zur näheren Charakterisierung stellten wir daraus durch Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid in der Kälte das Sulfochlorid her, das in Eisessig, Äther und Benzol-Kohlenwasserstoffen leicht, in Ligroin sehr schwer löslich ist und aus Benzol + Ligroin in gelblichen Nadeln vom Schmp. 152.5° krystallisiert.

0.2258 g Sbst.: 0.1018 g AgCl.

C₁₀H₅O₆N₂ClS. Ber. Cl 11.24. Gef. Cl 11.15.

Die mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung des Natriumsalzes scheidet in der Hitze bei allmählicher Zugabe von Natriumchlorat-Lösung gelbliche Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 180° schmolzen und sich als identisch mit dem bereits bekannten 1.8-Dinitro-4-chlor-naphthalin erwiesen.

Bei gleicher Behandlung geben die 1.8-Dinitro-3.6-disulfonsäure und die 1.5-Dinitro-3.7-disulfonsäure keine Abscheidung.