XXII. Ueber ein neues Dioxynaphtalin;

Vorläufige Notiz, mitgetheilt von

Ad. Claus.

In dem D. R. Patent Nr. 29084 hat die Firma Dahl u. Co. in Barmen eine neue Sulfonsäure des β -Naphtylamins beschrieben, die zuerst als Säure 3, in der Folge als γ -Sulfonsäure bezeichnet worden ist.

Ueber diese Säure liegt eine Mittheilung von Forsling¹⁾ vor, welcher zum Stellungsnachweis Amidogruppe und Sulfonrest durch Chlor ersetzte und, da er hierbei ein Dichlornaphtalin vom Schmelzp. 48° erhielt, den Schluss gezogen hat, dass die Säure als (2) Amido- (8) Sulfonsäure²⁾ des Naphtalins anzusprechen sei.

Gegenüber der Unsicherheit, welche man der Constitution des bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalins, gering gesagt, nicht absprechen kann, musste es wünschenswerth erscheinen, weiteres experimentelles Material zur Ortsbestimmung der Sulfongruppe in unserer Säure zu beschaffen und dieser Aufgabe hat sich Hr. Dr. Gäss in Gemeinschaft mit Hrn. Schäfer in meinem Laboratorium unterzogen.

Zunächst wurde der einfache Nachweis dafür geliefert, dass die Sulfongruppe wirklich an einer α -Stelle steht. Die Diazotirung gelingt, wie auch schon in dem Patent Dahl & Co. angegeben ist, leicht, und ebenso erhält man glatt die Hydrazinsulfonsäure, aus der durch Oxydation mit Kupferchlorid die reine Naphtalin- α -sulfonsäure resultirt, die durch die Ueberführung mittelst der Kalischmelze in α -Naphtol auf das sicherste festgestellt werden konnte.

Durch Kochen der Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man neben nur wenig Farbstoff in guter Ausbeute

¹⁾ Ber. 20, 2099.

die β -Naphtol- $\gamma\alpha$ -sulfonsäure¹⁾, mit deren eingehenden Untersuchung Hr. Schäfer sich gegenwärtig beschäftigt. Die folgende Analyse möge für das Baryumsalz die Formel:

bestätigen.

Berechnet:	Gefunden:
C = 41,1 %	40,7 %
H = 3,4 „	3,4 „
S = 10,9 „	10,9 „

Durch Verschmelzen der β -Naphtol- $\gamma\alpha$ sulfonsäure mit Kali — am besten in Form des Kaliumsalzes, welches mit der vierfachen Menge Aetzkali (besser als Natron) und etwas Wasser gemischt ist, und unter Einhalten einer Schmelztemperatur von 260°—270° — entsteht das

Nach dem Abscheiden aus der erkalteten und mit Wasser aufgenommenen Schmelze durch Salzsäure wird das Dioxynaphtalin mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei die stets, auch wenn man das Verschmelzen schnell und glücklich ausgeführt hat, in nicht ganz untergeordneter Menge gebildeten harzigen Produkte unlöslich bleiben. Aus dieser Chloroformlösung krystallisirt die Verbindung, ohne viel zu verharzen, wie es beim Eindunsten ätherischer Lösungen stattfindet, in gelblichgrau gefärbten Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser farblos erhalten werden. Sie schmelzen bei 134°—135° (uncorr.), sind schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Chloroform, lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Aceton und krystallisiren am schönsten aus Benzol in kurzen Prismen.

An der Luft färbt es sich rasch röthlich; dasselbe erfolgt in den alkalischen Lösungen, die frisch bereitet eine prachtvolle reinblaue Fluorescenz zeigen. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Silbernitrat wird namentlich in ammoniakalischer Lösung auch in der Kälte reducirt. Eisenchlorid erzeugt in verdünnten Lösungen eine blaue Färbung; die jedoch sofort wieder verschwindet und dem Auftreten eines farblosen Niederschlages weicht; dieser wird auf Zusatz von mehr Eisenchlorid kupferroth und ballt sich beim Erhitzen zu einem Harz zusammen.

¹⁾ Diese Bezeichnung: $\gamma\alpha$ -Sulfonsäure scheint mir recht praktisch, um auszudrücken, dass die Sulfonsäure in einer noch unbekannten α -Stellung steht.

Verdünte Chromsäurelösung veranlasst in der Kälte keine Reaction: Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit dunkel gefärbt und nach einiger Zeit entsteht ein schwarzer Niederschlag. Diazonaphtionsäure giebt in ammoniakalischer Lösung zur Bildung einer intensiv violetten Färbung Veranlassung.

Bei der geringen Beständigkeit unseres neuen Dioxynaphtalins, die sich namentlich geltend macht, so lange noch nur geringe Mengen zu Gebote stehen, haben wir vor der Hand von einer Analyse desselben absehen zu dürfen geglaubt, dagegen die bei weitem beständigere Acetylverbindung zur analytischen Bestimmung verwendet.

Den Diacetyl-Ester des β - γ -Dioxynaphtalins:

erhält man leicht durch mehrstündiges Kochen der Dioxyverbindung mit Essigsäureanhydrid. Auf Zusatz von Wasser fällt der Ester zunächst als Oel, das nach einiger Zeit erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet er schöne farblose Prismen, deren Schmelzp. zu 73° (uncorr.) bestimmt wurde.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,0 %	68,5 %
H = 4,9 „	5,1 „

Durch Erhitzen der β -naphtol- γ -sulfonsauren Salze mit Phosphorpentachlorid unter den geeigneten Bedingungen erhält man in geringer Ausbeute ein Chlornaphtol und ein Dichlornaphtalin. Während wir das Letztere bisher — offenbar in Folge des vorsichtigen Erhitzens bei der Chlorphosphorreaction — nur in kleinen Mengen und noch nicht rein erhalten konnten, ist das

Chlornaphtol in besserer Ausbeute erhalten und rein dargestellt worden. Im sublimirten Zustand bildet es lange, farblose Nadeln, deren Schmelzp. bei 128° (uncorr.) liegt.

Auch die eingehende Untersuchung dieses bisher noch nicht bekannten Monochlor- β -Naphtols wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Nachschrift. Während des Druckes vorstehender Notiz ist es Hrn. Schäfer gelungen, das oben erwähnte Dichlornaphtalin rein darzustellen: Der Schmelzp. ist zu 48° — 49° (uncorr.) bestimmt und stimmt also mit dem, von Hrn. Forsling für das von ihm aus der Chlorsulfonsäure dargestellte Dichlorid gefundenen Schmelzp. überein.