Ueber die Verbindungen des Naphthalins mit Chlor

von

H. Aug. Laurent.

(Annales de Chimie et de Physique. Mars 1833.)

Wenn man einen Strom trocknen Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur über Naphthalin leitet, so findet unmittelbar eine lebhaftere Reaction statt. Das Naphthalin fängt an zu schmelzen und wenn die Chlorentwicklung rasch geht, so verflüchtigt sich ein Theil und legt sich an den benachbarten Gegenständen in Form eines neuen Productes an; gleichzeitig entweichen Salzsäure - Dämpfe. Wenn der größte Theil des Naphthalins angegriffen ist, so wird die vorher flüssige Masse nach und nach dick; es setzt sich eine weisse, körnige Materie ab und einige Zeit nachher erstarrt alles zu einer Masse von der Consistenz des erstarrten Olivenöls. Wäre noch nicht alles Naphthalin angegriffen, so müßte man das Gefäß gelinde erwärmen, um es von neuem zu schmelzen und nochmals Chlor darüber leiten.

Wenn die Einwirkung beendigt ist, so besteht das Product aus zwei neuen Verbindungen, wovon die eine fest, weisse und körnig, die andere ölig, leicht gelb gefärbt ist und eine gewisse Quantität der ersteren aufgelöst enthält.

Um die feste Materie zu reinigen, welche ich in der Folge festes Chlorür nennen will, giebt man das Gemisch in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, gießt das 4 — 5fache seines Volums Aether darauf und schüttelt heftig zusammen; der Aether löst das ölige Chlorür sehr leicht auf, während er kaum das feste angreift, welches letztere sich nach einigen Sekunden zu Boden setzt. Man gießt die überstehende Flüssigkeit ab, gießt von neuem Aether darauf u. s. w. und wie-

derholt dies noch 3 -- 4mal. Zuletzt giebt man alles auf ein Filter, wäscht noch mit etwas Aether und preßt zuletzt zwischen Fliesspapier. Das so bereitete Chlorür darf nur noch getrocknet und geschmolzen werden, um es vollkommen rein zu haben.

Bei Gelegenheit der Darstellung des Naphthalins aus Theer mittelst der Einwirkung des Chlors, bemerkte ich schon, daß wenn man das Durchleiten desselben zu lange fortsetze, das Naphthalin auch angegriffen und in ein neues Product verwandelt werde; es ist dasjenige, welches ich gegenwärtig beschreibe. Dieses Verfahren kann ebenfalls mit Vortheil angewandt werden; wenn man gleichzeitig aus dem Theer noch andere Materien ausziehen will, welche ich später bekannt machen werde.

Es gelang mir nicht ein Mittel zu finden, um das ölige Chlorür frei von festem zu erhalten. Ich bereitete das zu meinen Untersuchungen dienende auf folgende Art:

Die zusammengeworfenen aetherischen Flüssigkeiten destillirte ich so weit ab, daß nur der größte Theil des Aethers entfernt ward, und setzte dann den Rückstand einer Hölte von -10° aus. Man muß ihn sehr lange in dieser Temperatur lassen, denn sehr oft setzt sich das feste Chlorür bei -10° während einer Stunde noch nicht ab, während es in 1 — 2 Tagen bei einer Temperatur von $+5$ oder 10 krystallisirt. Man muß gleichfalls eine kleine Menge Aether dabei lassen, um das Oel flüssiger zu erhalten, damit die Theilehen des festen Chlorürs sich leichter zum Krystallisiren vereinigen können. Ich zog zuletzt mittelst einer Pipette das ölige Chlorür ab und erwärmte es gelinde, um den Aether zu entfernen.

Obgleich das ölige Chlorür sich durch die Einwirkung des Chlors zuerst bildet, so will ich doch zuerst die Eigenschaften des festen Chlorürs beschreiben, denn die Eigen-

schaften des ersteren werden durch die des letzteren modificirt, weil es immer eine gewisse Menge davon aufgelöst enthält.

Festes Naphthalin-Chlorür.

Man erhält dasselbe, je nach dessen Darstellungsart, entweder in Gestalt eines weissen, krystallinischen, etwas glänzenden Pulvers, oder in rhombischen; durchsichtigen, glasglänzenden Blättchen. Um es in letzterer Form zu erhalten, muß man es in Aether auflösen und durch Erkalten krystallisiren lassen; da es sich aber nur sehr langsam löst und eine sehr große Menge Aethers bedarf, ist es am besten, es in eine starke mittelst eines Glasstöpsels verschlossenen Glaskugel zu geben, wie man deren seit kurzer Zeit im Handel findet. Man gießt das 30—40fache seines Volums Aether darauf, verschließt die Kugel, bindet den Stöpsel mit Bindfaden fest, stellt sie ins Sandbad und erhitzt einige Grade über den Siedpunkt des Aethers hinaus. Wenn das Chlorür aufgelöst ist, läßt man die Kugel im Sandbade erkalten und erhält schöne durchsichtige Krystalle in Gestalt von rhombischen Blättchen. Da ich nur eine kleine Quantität angewandt hatte, waren die erhaltenen Krystalle nicht dick genug, um deren Winkel messen zu können. Unter dem Mikroskop gesehen schienen sie mir dem schiefen prismatischen System mit rhombischer Basis anzugehören. Die ebenen Winkel der Basis haben ungefähr 105° und 75° . Hinsichtlich der Neigung dieser auf die Ebenen des Prismas konnte ich kaum erkennen, daß sie nicht perpendicular ist. Die meisten dieser Krystalle haben stumpfe abgestutzte Winkel; sie sind sehr zerbrechlich und lassen sich ähnlich den Harzen pulverisiren.

Dieses Chlorür schmilzt ungefähr bei 160° und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; treibt man die Temperatur weiter, so fängt es an zu siedeln und zer-

setzt sich unter Entwicklung von Salzsäure-Dämpfen; man erhält ein neues Product, welches schmelzbar und unkrystallisirbar ist und auf dem Boden der Retorte bleibt eine aufgeblähte kohlige Masse zurück. Erhitzt man aber in einem Gasstrome oder in einer geneigten, an beiden Seiten offenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich unzersetzt. Es besitzt einen starken eigentümlichen Geruch. In Wasser ist es unlöslich; in siedendem Alkohol löst sich nur eine äußerst geringe Quantität, welche beim Erkalten fast gänzlich in Gestalt kleiner Blättchen wieder herausfällt; in Aether ist es löslicher, besonders in der Wärme. An der Luft verändert es sich nicht. Läßt man es auf Papier schmelzen und zündet dieses an, so brennt es mit dicker, rufsender, an den Rändern grüner Flamme; allein für sich brennt es nicht, selbst nicht in Dampfgestalt.

Chlor, Brom und Jod haben keine Wirkung auf dasselbe. Kalium bei gewöhnlicher Temperatur, oder in ganz gelinder Wärme damit zusammengebracht, zersetzt es unter einer kleinen Explosion und Lichterscheinung; es bildet sich Chlorkalium, es setzt sich eine große Menge Kohle ab und wenn man den Versuch in einer kleinen Glasröhre machte, so erhält man ein mit grüner Flamme brennendes Gas.

Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte nicht; wohl aber bei fortgesetztem Sieden. Salpetersäure greift es nur bei lange andauerndem Sieden an, und verwandelt es in kleine gelbliche Krystalle.

Salzsäure und Ammoniak sind ohne Wirkung darauf. Kali scheint es in der Kälte nicht zu verändern; allein beim Sieden damit bildet sich Chlorkalium und eine neue krystallinische Verbindung.

Nach der von Hr. Dumas bekannt gemachten Analyse, von welcher meine neuen Resultate kaum um 0,6 pro Cent

weniger Wasserstoff abweichen, ist die Zusammensetzung dieses Chlorürs:

Kohlenstoff	44,69
Wasserstoff	3,12
Chlor	52,19
	<hr/>
	100,00

Ich analysirte dasselbe von neuem, weil die von Herrn Dumas gegebene Formel demselben noch einige Zweifel hinsichtlich des bei der Reaction des Chlors auf das Naphthalin entweichenden Salzsäuregases liess; da aber die Quantität des darin enthaltenen Wasserstoffs (ungefähr 2 pr. C.) sehr gering ist, so richtete ich hauptsächlich alle meine Sorgfalt auf die Bestimmung des Wassers.

Ich bediente mich der Methode des Hr. Liebig; ich trocknete die erwärmte Röhre durch einen Strom trockner Luft aus, brachte durch Eintauchen des offenen Röhrenendes in das vorher geglühte noch warme Kupferoxyd eine ungefähr 2 Zoll lange Lage desselben auf den Boden der noch warmen Röhre, brachte darauf ein Stückchen eines Glasstäbchens und liess das in einer kleinen dünnen Glaskugel enthaltene Chlorür schiefl darauf fallen, um es zu zerbrechen, worauf das Chlorür sich über die Kupferoxydlage verbreitete. Ich bediente mich dieser Glaskugel, damit sich das schmelzende Chlorür nicht an die oberen heißen Wände der Röhre anhängen konnte. Das Chlorür ward mit Kupferoxyd, wie oben bedeckt und nachdem der vorher zusammen gerichtete Rest des Apparats daran gefügt worden, erhitzte ich sogleich bis zum Erweichen der Glasröhre, welche aus sehr dickem grünem Glas besteht und nach Hr. Dumas Methode mit Rauschgold umgeben seyn muß. Die Resultate dieses Analyse sind folgende:

0,500 Gr. Materie gab 0,616 Kohlensäure u. 0,112 Wasser, welche entsprechen:

		Atome	Verhältniß
Kohlenstoff	0,22563	5905	10
Wasserstoff	0,01253	1990	3
Chlor	0,26194	1183	2

0,50000

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	45,1	45,3
Wasserstoff	2,5	2,2
Chlor	52,4	52,5

100,0 100,0

Für die Formel $\text{Ch}^2 + \text{C}^{10}\text{H}$ könnte man die Theorie der Bildung dieser Verbindung also geben, daß 3 Volumina Chlor auf 1 Volum Naphthalin C^{10}H^4 wirkend, dasselbe in ein besonderes Chlorür $\text{Ch}^2 + \text{C}^{10}\text{H}^3$ verwandeln und 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure entbinden.

Ich werde sogleich zeigen, daß die Wirkung nicht so einfach ist, denn es bildet sich gleichzeitig eine ölige Verbindung, welche ich jetzt beschreiben will.

Oeliges Naphthalin-Chlorür.

Dieses Chlorür erscheint, so wie ich es erhielt, in Gestalt eines leicht gelben Oels, welches dichter als Wasser ist und einen dem vorhergehenden Chlorür ähnlichen Geruch besitzt. Es ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol; in Aether löst es sich in jedem Verhältniß. Seine übrigen Eigenschaften sind nur annähernd, weil sie durch die Gegenwart des festen Chlorürs modificirt sind. Ich glaube, daß es ohne Zersetzung flüchtig ist, wenigstens schreibe ich den geringen Hohle-Absatz und die Salzsäure welche es bei der Destillation giebt, dem beigemischten festen Chlorür zu: denn das Destillat besitzt nahezu dieselben Eigenschaften wie das ölige Chlorür, und es setzt sich beim Erkalten an -10° eine krystallinische Materie daraus ab, welche dieselbe ist als die aus dem festen Chlorür.

Es kann an der Luft nicht für sich allein brennen, sondern muß mit einem brennbaren Körper, als Holz oder Papier gemischt seyn; die Flamme welche es alsdann giebt, ist an den Rändern grün und ruffig. Das Chlor wirkt darauf, wie ich es weiter unten zeigen werde. Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe harzige Substanz. Kalium scheint es selbst beim Sieden nicht zu verändern, denn es bleibt immer eine ölige Materie zurück und das gebildete Chlorkalium kann der Gegenwart des festen Chlorürs zugeschrieben werden. Kali scheint ebenfalls ohne Wirkung darauf zu seyn und wenn man nach einigen Tagen Krystalle entstehen sieht, so entstanden dieselben ebenfalls durch Zersetzung des festen Chlorürs.

Ich analysirte diese Verbindung unter Beobachtung derselben Vorsichtsmafsregeln, wie bei der vorigen und um Irrthümer durch etwaige Gegenwart von Wasser oder Aether zu vermeiden, wandte ich ein Chlorür an, welches ohne Beihülfe fremder Körper dargestellt worden; d. h. nachdem ich Chlor über das Naphthalin geleitet hatte, dekantirte ich das flüssige Chlorür mittelst einer Pipette und analysirte es ohne vorher eine ziemlich grofse Menge noch darin enthaltenen festen Chlorürs abzuscheiden.

0,623 Gr. Materie gab 1,254 Kohlensäure u. 0,185 Wasser, entsprechend:

		Atomen		
Kohlenstoff	0,34673	=	907 oder 90	= $7 C^{10} + 2 C^{10}$
Wasserstoff	0,02053	=	328 — 34	= $7 H^1 + 2 H^3$
Chlor	0,25574	=	116 — 11	= $7 Ch + 2 Ch^2$
	<u>0,62300</u>			

Diese Analyse zeigt, das man dieses ölige Chlorür ansehen kann als ein Gemisch von

7 At. ($C^{10} H^1 + Ch$) mit 2 At. ($C^{10} H^3 + Ch^2$)
 ($C^{10} H^1 + Ch$) wäre die Formel des im reinen Zustande

angenommenen öligen Chlorürs oder des wahren Naphthalin-Chlorürs, analog dem Oel der holländischen Chemiker, aus gleichen Vol. Chlor und Naphthalin bestehend.

Nach dieser Formel bestände es aus

60,9 Kohlenstoff
3,9 Wasserstoff
35,2 Chlor
100,0

Nach diesen Analysen scheint sich das Chlor mit einem Theil unzersetzten Naphthalins zu vereinigen, während es sich mit den Producten der Zersetzung eines andern Theils verbindet. Da mir diese doppelte Wirkung wahrscheinlich vorkam, so untersuchte ich diese Frage auf eine andre Art.

Ich bemerkte nämlich, daß je mehr man die Wirkung des Chlors auf das Naphthalin verlängerte, man in dem Maasse mehr festes Chlorür erhielt und schloß daraus, daß dieses durch die Einwirkung des Chlors auf das ölige Chlorür entstehe. Um diese Voraussetzung zu verificiren, ließ ich lange Zeit einen Strom von Chlor durch so gut als möglich gereinigtes öliges Chlorür streichen. Es ward nur schwer angegriffen, theils wegen der klebrigen Beschaffenheit des Oels, theils wegen der geringen Tendenz des Chlors dasselbe zu zerlegen. Ich unterbrach die Operation, als das Oel äußerst dick geworden war und überließ es dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, nachdem ich etwas Aether zugesetzt hatte, um es flüssiger zu machen. Nach Verlauf eines Tages war die Flüssigkeit zu einer Masse gestanden und konnte leicht ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes festes Chlorür davon getrennt werden.

Auf der andern Seite ließ ich Chlor auf 4,0 Gr. in einer kleinen Glaskugel vorher abgewogenen Naphthalins wirken. Als dieses zum Theil in eine ölige und eine feste Materie

verwandelt worden war, wog ich dasselbe; es hatte um 3,50 Gr. an Gewicht zugenommen. Ich liefs einen Tag lang noch Chlor auf die 7,50 Gr. wirken und die nun grösstentheils festgewordene Materie wog jetzt 8,50 Gr.

Das erste Gewicht 7,50 Gr. würde ein Gemisch vorstellen von ungefähr 1 Atom öligen mit 1 Atom festen Chlorürs. Das zweite Gewicht 8,50 Gr. würde geben ein Gemisch von ungefähr 4 At. festen Chlorürs mit 1 At. öligen Chlorürs. Mit Hülfe dieser Versuche liesse sich die Bildung der beiden Producte auf folgende Weise erklären:

Durch Vereinigung von 1 Vol. Naphthalin $C^{10}H^4$ mit 1 Vol. Chlor würde das wahre Naphthalinchlorür entstehen $(Ch + C^{10}H^4)$. Mit 2 Vol. Chlor behandelt würde sich dieses zersetzen und folgende Resultate geben:

$Ch^2 + (Ch + C^{10}H^4) = (Ch^2 + C^{10}H^4) + (HCh)$,
das heisst es würde sich ein festes Chlorür eines besondern Kohlenwasserstoffs bilden und sich gleichzeitig Chlorwasserstoffsäure abscheiden.

Hr. Dumas erhielt bei der Behandlung des Kohlenwasserstoffs aus dem künstlichen Terpentinkampfer analoge Resultate. Die einen wie die andern gehen in das ein, was man von dem Oel der holländischen Chemiker weiss, welches. anfangs aus gleichen Theilen Chlor und Kohlenwasserstoff bestehend, sich durch einen Ueberschuss von Chlor modificirt.

Ich schmeichle mir nicht, diesen schwierigen Gegenstand aufgeklärt zu haben; allein ich glaube die Existenz einer Verbindung von gleichen Vol. Chlor und Naphthalin, welche durch die Analogie angezeigt war, wahrscheinlich gemacht zu haben. Einem glücklicheren Chemiker als ich, gelingt es vielleicht sie rein darzustellen.