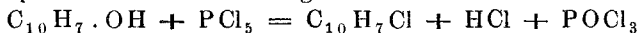


181. Wladimir Rimarenko. Ueber das β -Chlornaphtalin¹⁾.

(Eingegangen am 1. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die schon längst bekannte Thatsache, dass Derivate, die aus dem Naphtalin durch Substitution von einem Wasserstoffatom durch andere Elemente oder Radicale sich ableiten lassen, in zwei isomeren Reihen (α - und β -Verbindungen) existiren können, wurde bis jetzt für das Chlornaphtalin nicht bewiesen. Das einzige bis jetzt bekannte Chlornaphtalin, $C_{10}H_7Cl$, ist das von Laurent²⁾, das er durch Zersetzung des Additionsproduktes von Naphtalin und Chlor, $C_{10}H_8Cl_2$, durch alkoholischen Kali bekam. Ein Versuch, ein zweites Chlornaphtalin zu erhalten, wurde später von Schäffer³⁾ gemacht, gab aber ein negatives Resultat. Schäffer, der vom β -Naphtol ausging, wollte durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf β -Naphtol ein zweites Chlornaphtalin erhalten, bekam aber als Produkt der Einwirkung nur den Phosphorsäureäther des Naphtols $PO(OC_{10}H_7)_3$ und konnte in dem Reactionsprodukt kein Chlornaphtalin auffinden.

Da jedenfalls der Entstehung des Aethers eine Bildung von Phosphoroxychlorid und dieser ein Zerfallen des Phosphorperchlorids und Naphtols nach der Gleichung:



vorausgehen muss, so ist, wie auch Schäffer selbst annimmt, die Entstehung von Chlornaphtalin bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Naphtol keinem Zweifel unterworfen, obgleich auch Schaeffer es in dem Reactionsprodukt nicht nachweisen konnte. Der von Schäffer erhaltene Aether des Naphtols muss aber bei weiterer Einwirkung von Phosphorperchlorid in Phosphoroxychlorid und Chlornaphtalin zerfallen und da es wahrscheinlich schien, dass das Resultat der Schaeffer'schen Untersuchung und die Bildung des Phosphorsäureäthers des Naphtols als Endprodukt der Reaction von dem Umstande bedingt sei, dass Schäffer die Einwirkung durch zu schwaches Erhitzen (im Wasserbade) nicht zu Ende führte, so habe ich dieselbe Reaction wieder aufgenommen und studirt und bin bei etwas veränderten Bedingungen zu ganz anderen Resultaten gekommen.

Das von mir für die Untersuchung angewandte β -Naphtol ward nach den Angaben von Wichelhaus und Wallach⁴⁾, durch Schmelzen von naphtalinschwefelsaurem Natrium mit kaustischem Kali bereitet. Es zeigte den Schmelzpunkt von 123^0 und alle sonstigen

¹⁾ Mitgetheilt in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow, den 20. Februar.

²⁾ Annal. de Chim. et de Phys. LII, 275.

³⁾ Diese Ber. II, 90.

⁴⁾ Diese Ber. III, 846.

Eigenschaften des reinen β -Naphthols. Dieses β -Naphtol wurde mit einer äquivalenten Menge Phosphorperchlorid in einer Retorte gemischt und die Mischung über freiem Feuer destillirt. Dem Destillate wurde allmählig und in kleinen Portionen Wasser zugefügt und die ausgeschiedene, feste, mit einem ölartigen Körper durchtränkte Masse mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde nun nochmals aus einer Retorte destillirt und dabei die zwischen $260-275^{\circ}$ übergehende, leicht erstarrende Portion separat aufgenommen, zwischen Löschpapier gepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Elementaranalyse der so erhaltenen Verbindung, sowie auch die Chlorbestimmung mittelst AgNO_3 , Salpetersäure und chromsaurem Kalium gaben folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C_{10}	120	73.85	73.82
H_7	7	4.31	4.82
Cl	35.5	21.84	21.97
	162.5	100.00	

Die Bestimmung der Dampfdichte, die mit dem Instrument von A. Grabowsky¹⁾ vorgenommen wurde, gab die Dampfdichte der Verbindung = 5.6442, während die Theorie für β -Chlornaphtalin 5.6189 fordert.

Diese Zahlen, sowie auch die Entstehungsart der Verbindung stellten ausser jeden Zweifel, dass die von mir erhaltene Substanz ein Chlornaphtalin, und zwar ein neues, das bis jetzt nicht bekannte β -Chlornaphtalin ist, da seine Eigenschaften von denen des früher bekannten Chlornaphtalins bedeutend abweichen. Die von mir erhaltene Verbindung ist ein fester Körper, der dem Aeusseren nach dem Naphthalin sehr ähnelt. Er löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht auf, giebt aber nur in Alkohol gelöst gut ausgebildete Krystalle, weshalb sich dieses letztere Lösungsmittel auch für die Krystallisation am besten eignet. Das β -Chlornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in schönen, perlmutterglänzenden, sehr voluminösen Blättern, die viel Mutterlauge einschliessen, weshalb man beim Abpressen der krystallisirten Verbindung zwischen Löschpapier Verlust leidet. Das β -Chlornaphtalin schmilzt bei 56° und kocht bei einer Temperatur von $256-258^{\circ}$ bei 751^{mm} (corrig. bei $264-266^{\circ}$ unter demselben Drucke). Sein specifisches Gewicht bei 16° C. ist 1.2656. Bei mehrstündiger Erhitzung des β -Chlornaphtalins mit einer starken alkoholischen Lösung von kaustischem Kali in zugeschmolzenem Rohre bis auf 220° fand keine Einwirkung statt, sondern wurde dasselbe unverändert zurückerhalten.

¹⁾ Sitzungsber. der Wiener Akademie LIII, 8.

Bei der Bildung des β -Chlornaphtalins aus β -Naphtol und Phosphorperchlorid bildet sich immer eine gewisse Menge eines flüssigen Körpers, der zwischen $280 - 300^{\circ}$ siedet. Dieser Körper, den ich übrigens in hinreichend reinem Zustande, um gute analytische Zahlen zu erhalten, nicht bekommen konnte, ist ohne Zweifel ein Bichlornaphtalin, worauf die Analysen, die mit der zwischen $290 - 295^{\circ}$ übergehenden Portion gemacht wurden, hindeuten. Im Mittel wurde gefunden:

		Theorie.	Versuch.
C ₁₀	120	60.91	61.06
H ₆	6	3.05	3.32
Cl ₂	71	36.04	32.94
	197	100.00	

und wie die analytischen Zahlen ausweisen, enthielt die analysirte Portion eine kleine Menge β -Chlornaphtalin, von der es mir nicht gelang sie zu befreien. Dass diese flüssige Verbindung wirklich ein Bichlornaphtalin ist, darauf weisen übrigens noch mehrere Umstände hin. Es kann sich nämlich aus dem gebildeten β -Chlornaphtalin und einem Theil des Phosphorperchlorides das Bichlornaphtalin nur in der Art bilden, dass das Perchlorid einen Theil seines Chlors abgibt und selbst in Trichlorid übergeht, welches letztere in dem Destillat beim Versetzen mit Wasser phosphorige Säure geben muss. Bei der Untersuchung der wässerigen Lösung wurde auch die Anwesenheit der phosphorigen Säure in dem mit Wasser versetzten Destillate ausser Zweifel gesetzt. Da man nun voraussehen konnte, dass, wenn die Reaction wirklich in der Art vor sich geht, eine Vergrößerung der Menge des reagirenden Phosphorperchlorids auch eine grössere Menge des flüssigen Körpers hervorrufen müsse, so wurden, um dieses festzustellen, gewogene Mengen von β -Naphtol mit 2, 3 und 4 Aeq. Phosphorperchlorid destillirt. Es zeigte sich dabei, dass die Menge des flüssigen Produktes bei einer Vermehrung der Menge des Phosphorperchlorids immer grösser wird. Ueber die Natur des flüssigen Produktes kann also kein Zweifel sein.

Das β -Chlornaphtalin wurde noch in einer anderen Art von mir erzielt und zwar bei letzterer Reaction viel leichter und von grösserer Reinheit erhalten.

Schon Carius¹⁾ fand, dass bei der Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Salze der aromatischen Sulfosäuren, der Schwefelsäurerest durch Chlor ersetzt wird. Diese Reaction, die später noch von anderen Chemikern untersucht wurde, hatte Carius u. A. mit naphthalinschwefelsauren Salzen ausgeführt und dabei ein Chlornaphtalin erhalten, das er für identisch mit dem Chlornaphtalin von Laurent

¹⁾ Annal. der Chem. u. Pharm. CXIV, 145, 1860.

hielt. Aller Wahrscheinlichkeit nach diente ihm dabei als Material kein reines Salz, da in seiner Abhandlung von einer Trennung der Salze der beiden α - und β -Sulfosäuren, die sich, wie bekannt, gleichzeitig bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin bilden, keine Rede ist. In Folge dessen bestand das Produkt Carius' aus einer Mischung von α - und β -Chlornaphtalin, wie es auch schon der Kochpunkt seines Produktes deutlich anzeigt. Das β -Chlornaphtalin kann aus dem Natriumsalz der β -Naphtalinsulfosäure leicht gewonnen werden. Das trockene Salz, das man nach der bekannten Methode von Wichelhaus und Wallach erhält, wird in einem Mörser mit 1 Aeq. PCl_5 zusammengerieben, nach beendeter Einwirkung (nachdem die Masse flüssig geworden) noch 1 Aeq. PCl_5 zugemischt, die Masse in eine Retorte gebracht und über freiem Feuer destillirt. Das Destillat wird vorsichtig mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene β -Chlornaphtalin, das eine graue Farbe hat und dem sehr lange und hartnäckig ein scharfer Geruch von Phosphoroxychlorid anhängt, abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Das in dieser Art erhaltene β -Chlornaphtalin hat genau dieselben Eigenschaften wie das aus β -Naphtol gewonnene, wird aber viel leichter rein erhalten, da bei der Bereitung aus dem Sulfosalz fast keine oder sehr wenig höher chlorirte Produkte gebildet werden. Auch ist die Menge des bei dieser Reaction gebildeten β -Chlornaphtalin beträchtlich grösser, als die aus dem β -Naphtol erhaltene. So z. B. bekam ich aus 145 Grm. β -naphtalinsulfosaurem Natrium und 270 Grm. Phosphorperchlorid 41 Grm. reinen β -Chlornaphtalins, statt der theoretischen Menge von 102.5 Grm.

Mit einer weiteren Untersuchung über einige Verwandlungen der Chlornaphtaline bin ich gegenwärtig beschäftigt und hoffe seiner Zeit darüber berichten zu können.

Charkow, Universitätslaboratorium, den 10./22. April 1876.

In dem letzten Hefte des „Bulletin de la société chimique de Paris“ (März, Heft 6, 256—258), welches ich soeben erhalten habe, finden sich zwei Notizen über das β -Chlornaphtalin von P. T. Cleve und H. Juhlin-Dannfelt. Die Angaben dieser Chemiker bestätigen zum grössten Theil die meinigen. Der wesentlichste Unterschied betrifft den Schmelz- und Siedepunkt. Es bleibt mir dabei nur zu bemerken, dass ich den Schmelzpunkt bei vollkommen reiner, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirter Substanz, die bei der Bestimmung der Dampfdichte fast genau die theoretische Zahl gab, bestimmt habe. Desgleichen habe ich den Kochpunkt bei Destillation einer grösseren Menge (etwa 50 Gr.) derselben Substanz gefunden, weshalb ich die von mir angegebenen Zahlen als richtig annehmen muss.