

durch Reduction des Trichlormilchsäureäthyläther erhielt. Während nun aber Werigo und Werner den Schmelzpunkt ihrer Säure zu 65° fanden, giebt Pinner an, dass dieselbe eine Flüssigkeit sei.

Es war von vorn herein nicht zu bezweifeln, dass diese abweichenden Angaben aus mehr oder weniger grossen Verunreinigungen erklärt werden müssten, welche der von jenen Forschern erhaltenen Säure anhafteten. Wir konnten denn auch leicht constatiren, dass bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthyläthers dieselbe bei 84° bis 85° schmelzende Monochloracrylsäure entsteht wie bei der Reduction des Chloralids und Hr. Pinner theilt uns freundlichst mit, dass er inzwischen auch gefunden hat, dass die anfangs von ihm als Flüssigkeit beschriebene Säure in festem Zustand erhalten werden kann. Nicht ganz überflüssig ist vielleicht noch die Bemerkung, dass verunreinigte Mono- und Dichloracrylsäure einen starken Fettsäure-Geruch haben, während die reinen Säuren so gut wie geruchlos sind.

Was die weiteren bei der Reduction des Chloralids in alkoholischer Lösung entstehenden Nebenprodukte betrifft, so soll über deren Verhalten erst in einer ausführlichen Abhandlung berichtet und hier nur angeführt werden, dass die in dem oben mit I bezeichneten Destillat befindlichen Säureäther meist aus einem Gemenge von Mono- und Dichloracrylsäureäther bestehen und dass die flüssigbleibenden Säure-Mutterlaugen (IIb), mit Aetzkalk verseift, harzartige Kalksalze geben, aus welchen noch neue Mengen gechlorter Acrylsäuren gewonnen werden können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Flüssigbleiben jener Antheile durch die Anwesenheit gechlorter Milchsäuren bedingt wird, welche ihrerseits unter Wasserabspaltung leicht in Acrylsäuren übergehen.

Als ganz allgemeines Resultat geht endlich aus unserer Untersuchung hervor, dass man sich zur Darstellung von Dichloracrylsäure mit Vortheil des Chloralids (Trichlormilchsäuretrichloräthylidenäthers) bedient, während besser Trichlormilchsäureäthyläther zur Reduction angewendet wird, wenn man Monochloracrylsäure gewinnen will.

146. W. Klobukowski: Zur Kenntniss des Azonaphtalins.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCXIX.)

Die Azoderivate des Benzols und seiner Homologen sind Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen und eine ansehnliche Anzahl ihrer Derivate ist bereits dargestellt worden. Es hat sich indessen das Studium der eigenthümlichen Körperklasse, welche man Azoverbindungen nennt, fast nur auf das Benzol und seine Homologen erstreckt. Dagegen hat man sich mit dem Studium der Azoderivate der Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem Benzolkern bis jetzt nur

sehr wenig beschäftigt. Die zur Gewinnung der Azokörper in der Benzolreihe angewandten Methoden sind sehr zahlreich. Es war zunächst zu erforschen, ob dieselben auch zur Darstellung der Azoverbindungen der anderen Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, wie z. B. des Naphtalins, angewendet werden können.

Ueber das Azonaphtalin sind bereits kurze Mittheilungen zuerst von Doer¹⁾, später Schichuzky²⁾ erschienen. Ersterer erhielt diesen Körper durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Zinkstaub. Weitere Angaben über denselben, welche der Verfasser der citirten Mittheilung verspricht, sind bis jetzt nicht erfolgt. Schichuzky hat den Körper aus dem Naphtylamin durch Oxydation mit Bleioxyd gewonnen. Der Verfasser scheint nur die Thatsache, dass sich auf dem angedeuteten Wege Azonaphtalin bildet, festgestellt zu haben. Ausser der oben citirten kurzen Notiz in der Petersburger Correspondenz der chemischen Gesellschaft habe ich wenigstens in der Literatur keine Angaben über das Verfahren finden können.

Einwirkung von Kalilauge auf Nitronaphtalin.

Meine Bemühungen, das Azonaphtalin auf den durch die Erfahrungen in der Benzolreihe angedeuteten Wegen zu erhalten, sind leider ohne Ergebniss geblieben.

Destillation mit alkoholischer Kalilauge, welche auf das Nitrobenzol angewendet, eine so reichliche Ausbeute von Azobenzol liefert, hat in der Naphtalinreihe zu keinem Resultate geführt. Nitronaphtalin mit alkoholischem Kali in den verschiedensten Proportionen destillirt, hat stets nur die Bildung einer Base veranlasst, welche durch ein sorgfältiges Studium ihrer Eigenschaften als die schon längst bekannte Modification von Naphtylamin erkannt wurde. Der Erfolg war nicht besser, als das schwarze Product der Reaction mit Wasser oder Salzsäure behandelt und nach dem Trocknen für sich der Destillation unterworfen wurde.

Nicht glücklicher war ich, als ich im Hinblick auf die Beobachtung Rasenack's³⁾, nach welcher bei der Destillation des Azoxybenzols mit Kochsalz eine bessere Ausbeute an Azobenzol erzielt wird, den schwarzen, alkalifreien, trockenen Reactionsrückstand mit Kochsalz der Destillation unterwarf. Es ging eine ölige Flüssigkeit über, später destillirte Naphtylamin. Die zuerst übergehende Flüssigkeit ist eine Base, welche von Naphtylamin verschieden zu sein scheint und eine genauere Untersuchung verdient.

Aus meinen, in mannigfachster Weise variirten Versuchen ergibt sich, dass das Nitronaphtalin bei der Einwirkung der alkoho-

¹⁾ Doer, diese Berichte III, 291.

²⁾ Schichuzky, diese Berichte VII, 1454.

³⁾ Rasenack, diese Berichte V, 365.

lischen Kalilauge in einen schwarzen, harzigen Körper übergeht, der sich bei der trockenen Destillation der Hauptmasse nach in Ammoniak und Naphtylamin spaltet. Behandlung des schwarzen Körpers mit den verschiedensten Lösungsmitteln führte zu keiner krystallisirenden Verbindung.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Naphtylamin.

Ich habe zunächst den von Schichuzky beschriebenen Versuch wiederholt und kann die Resultate desselben in jeder Beziehung bestätigen. Der Verfasser macht keine näheren Angaben über die von ihm aufgefundenene Reaction, namentlich fehlt jede Mittheilung über die Gewichtsverhältnisse, in denen man Naphtylamin und Bleioxyd aufeinander wirken lassen muss. Bei Anwendung von 25 Gr. Naphtylamin und 50 Gr. Bleioxyd war die Ausbeute eine sehr geringe. Fast alles Naphtylamin ging bei der Destillation unverändert über. Möglich, dass man bei anderen Verhältnissen befriedigendere Ergebnisse erhält. In seinen Eigenschaften stimmt das aus dem Naphtylamin gewonnene Azonaphtalin mit dem aus dem Nitron phtalin dargestellten überein.

Das Azobenzol kann aber bekanntlich aus dem Anilin auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt werden. Die Leichtigkeit, mit welcher man diese Operation ausführen kann, liess mich hoffen, dass die Behandlung mit Kaliumpermanganat eine bessere Ausbeute an Azonaphtalin geben werde als die Oxydation mit Bleioxyd. Meine Erwartungen sind leider auch in dieser Richtung getäuscht worden. Bei dem Versuche wurden 15 Grm. käuflichen Naphthalins mit einer zur Lösung derselben unzureichender Menge Salzsäure vermischt, die Mischung mit Wasser bis zu zwei Liter Flüssigkeit verdünnt und alsdann nach und nach unter stetem Umrühren mit einer verdünnten Chameläonlösung versetzt. Die Flüssigkeit, welche sich nur unbedeutend erwärmte, nahm vorübergehend eine blaue Farbe an und bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels zu derselben entstand schliesslich ein brauner Niederschlag, welcher decantirt und gewaschen, bei der Destillation mit Wasserdampf nur Spuren eines weissen Körpers lieferte. Bei der Sublimation der getrockneten Masse in verschlossenem Gefäss entwichen ebenfalls nur kleine Mengen gelblicher Dämpfe, welche sich nicht zu einem fassbaren Producte verdichten liessen.

Einwirkung von Zinkstaub auf Nitronaphtalin.

Nach diesen fruchtlosen Bemühungen, eine neue ergiebigere Methode zur Darstellung des gewünschten Körpers aufzufinden, bin ich zu dem von Doer¹⁾ beschriebenen Verfahren zurückgekehrt,

¹⁾ Loc. cit.

welches ich nach vielfach abgeänderten Versuchen zur Erlangung grösserer Ausbeute etwas modificirt habe. 30 Grm. Nitronaphtalin, mit 600 Grm. Zinkstaub innig gemischt, werden in einer eisernen Schale zu einer 1—2 Centimeter dicken Schicht ausgebreitet und mit einer kleineren eisernen Schale zugedeckt. Nachdem man die an der Berührungsstelle beider Schalen bleibende ringförmige Oeffnung mit Zinkstaub verschüttet hat, wird die untere Schale mit einem Vierbrenner zunächst gelinde, später stärker erhitzt. Anfangs entwickeln sich Dämpfe von Nitronaphtalin, die nach und nach aufhören. Nach 8—10 stündigem Erhitzen ist der Raum zwischen den Schalen mit prachtvollen zolllangen, dünnen, orange gelben Nadeln erfüllt, die grösstentheils am Deckel ansitzen. Scheinbar hat man eine sehr reiche Ausbeute erhalten, allein schliesslich wiegt das ganze Sublimat nicht mehr als 0,5—1,5 Grm. Nach dem Abheben der Krystalle erhitzt man den Rückstand von Neuem mehrere Stunden lang, sammelt das Sublimat und wiederholt diese Operation nochmals. Eine vierte Sublimation liefert nur noch eine äusserst geringe Menge von Azonaphtalin. Auf diese Weise werden schliesslich 3—5 pCt. des angewandten Nitronaphtalins an Sublimat gewonnen. Die gelben Nadeln werden, um sie von anhängenden, gelben, harzigen Producten und von Nitronaphtalin zu befreien, mit Alkohol gekocht (worin Azonaphtalin so gut wie unlöslich ist), abfiltrirt, getrocknet und in einem geräumigen Porcellantiegel umsublimirt; der ganze Tiegel erfüllt sich mit sehr schönen kleinen, hellcitrouengelben Nadeln. Zur vollständigen Reinigung werden die Krystalle noch mit Aether und Alkohol in der Wärme behandelt. Der Schmelzpunkt nach mehrmaligem Sublimiren blieb constant bei 275° (uncorr.), Doer giebt 280° an.

Die mit dem so gereinigten Körper angestellten Analysen lieferten Zahlen, welche der Formel $C_{20}H_{14}N_2$ entsprechen.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{20}	240	85.10	84.95	—
H_{14}	14	4.97	5.32	—
N_2	28	9.93	—	9.83
	<u>282</u>	<u>100.00.</u>		

Das Azonaphtalin ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff nur spurenweise löslich. Es löst sich dagegen in mit ein Paar Tropfen rauchender Salpetersäure versetzten Eisessig. Auf folgende Weise kann man eine sehr schöne Krystallisation erhalten. Die Substanz wird in Eisessig suspendirt, die Flüssigkeit mit ein Paar Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt und bis zur klaren Lösung gekocht. Man versetzt sie dann mit Wasser bis eine Trübung entsteht und kocht wieder bis zur vollständigen Auflösung. Beim langsamen Er-

kalten krystallisiren gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 275⁰ liegt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Azonaphtalin beim Kochen mit röthlich gelber Farbe allmählig auf; aus der Lösung krystallisiren beim Erkalten kleine gelbe Nadeln von Azonaphtalin. Rothe rauchende Salpetersäure löst das Azonaphtalin mit blauvioletter Farbe, auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls mit schön tief blauvioletter Farbe auf; aus der Lösung schlägt sich auf Wasserzusatz unverändertes Azonaphtalin in gelben Flocken nieder. Mit rauchender Schwefelsäure eingeschlossen und auf 250⁰ erhitzt, liefert die Azoverbindung neben schwefliger Säure eine rothbraune Flüssigkeit, aus welcher auf Zusatz von Wasser kein Azonaphtalin mehr herausfällt.

Natronlauge ist auf das Azonaphtalin ohne Einwirkung. Auch von chlorsaurem Kalium und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Chlor in schmelzendes Azonaphtalin eingeleitet, verwandelt es in einem rothen, sublimirbaren Körper.

Das auf die beschriebene Weise gewonnene Azonaphtalin stimmt in allen seinen Eigenschaften mit der von Laurent entdeckten Naphtase ¹⁾ überein. Es weicht von dem von Doer dargestellten Azonaphtalin insofern ab, als letzteres sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löst und einen um 5⁰ höher liegenden Schmelzpunkt zeigt. Dieser Unterschied, sowie die Analogie mit dem Laurent'schen Körper veranlassten mich zur genaueren Untersuchung der Naphtase.

Destillation von Nitronaphtalin mit Kalk.

Mengt man 1 Theil Nitronaphtalin mit 8—10 Theilen ungelöschten Kalks, der 1—2 Tage an der Luft gelegen hat, und destillirt das Gemenge vorsichtig in einer kleinen Retorte, so entwickelt sich Ammoniak, während gleichzeitig ein gelbes Oel, dann Naphtalin und Nitronaphtalin übergehen und zuletzt in dem Retorteninhalte sich ein Sublimat von langen Nadeln bildet. Ihr Aussehen erinnerte an das des Azonaphtalins: bei näherer Untersuchung zeigten sie sich in allen ihren Eigenschaften vollkommen identisch mit dem mit Hilfe von Zinkstaub von mir dargestellten. Der Schmelzpunkt beider Körper (in einem Versuche gleichzeitig nebeneinander bestimmt) erwies sich genau bei 275⁰.

Damit ist die Identität der Laurent'schen Naphtase mit dem Azonaphtalin nachgewiesen. Die Ausbeute nach dieser Methode ist aber eine so geringe, dass an die Anwendung derselben zur Darstellung des Azonaphtalins nicht gedacht werden kann.

¹⁾ Laurent, Ann. Chem. Pharm. LIX, 884.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Azonaphtalin.

Rauchende Salpetersäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur den Körper ohne Veränderung zu lösen. Die blauviolette Lösung geht beim Erwärmen in eine rothbraune über. In Wasser gegossen lässt die Lösung gelbe Flocken fallen, die sich in kochendem Eisessig lösen, sich aber nach dem Erkalten nicht krystallinisch, sondern wieder flockig ausscheiden. Eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure löst das Azonaphtalin mit blauer Farbe auf, welche beim Erwärmen unter gleichzeitiger Abscheidung eines nicht krystallinischen Pulvers, in Roth übergeht. Die amorphen Niederschläge verpuffen schwach beim Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, lieferten die Nitrokörper Reductionsproducte, die indessen zu einer näheren Untersuchung nicht einluden.

Einwirkung des Broms auf das Azonaphtalin.

Wird Brom bei gewöhnlicher Temperatur mit Azonaphtalin zusammengebracht, so schmilzt letzteres unter Wärmeentwicklung. Das Product bis zum Vertreiben des überschüssigen Broms mit Wasser gekocht, liefert eine harte, gelbe Masse, die in Wasser vollständig unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther nur spurenweise löslich ist; etwas mehr löst sie sich in kochendem Eisessig, aus dem nach dem Erkalten gelbe Flocken ausfallen.

Die Substanz löst sich dagegen leicht in heissem Nitrobenzol, noch leichter in Nitrotoluol und Anilin. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiren mikroskopische Nadeln aus, die mit Alkohol und Aether gewaschen, den Schmelzpunkt 250° zeigen, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren wieder auf 275° steigt.

Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Jod.

Das Azonaphtalin wurde mit Brom zusammengebracht und zu der Mischung ein Jodkrystall zugesetzt; die Reaction verlief wie beim Zusammentreffen von Azonaphtalin mit Brom allein. Beim gelinden Erwärmen schäumte aber die Masse unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromdämpfen, so dass sich eine tiefgehende Einwirkung erkennen liess.

Das Product wurde nun mit verdünnter Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Broms ausgekocht, und das ungelöste Pulver durch Waschen mit Wasser vom Alkali befreit. Der entstandene Körper zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln aus, Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Benzol etc. lösen ihn kaum; auch in kochendem Schwefelkohlenstoff ist er sehr schwer löslich, zwei Liter Schwefelkohlenstoff lösen ungefähr ein Gramm. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel setzt

sich der Körper in mikroskopischen, gelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt über 320° liegt; höher erhitzt, sublimirt er in orangegelben Nadeln ohne Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper langsam mit rother Farbe auf, Wasser fällt daraus gelbe Flocken der unveränderten Substanz. Concentrirte Salpetersäure ist ohne Einwirkung; von rother rauchender Salpetersäure wird er beim Erwärmen mit rother Farbe gelöst, beim Erkalten scheiden sich kleine, gelbe Nadeln aus.

Die Analysen des aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Körpers führen zu der Annahme, dass derselbe ein Pentabromazonaphtalin $C_{20}H_9Br_5N_2$ ist.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{20}	240	35.46	35.27	—	—
H_9	9	1.32	1.49	—	—
Br_5	400	59.08	—	58.86	58.71
N_2	28	4.14	—	—	—
	<u>677</u>	<u>100.00</u>			

Derselbe Körper entsteht, wenn man Azonaphtalin mit überschüssigem Brom einige Stunden lang auf 260° erhitzt.

147. A. Michael: Zur Darstellung der Paramidobenzoësäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXX.)

Eingegangen am 18. März.

Die Darstellung der Paramidobenzoësäure aus dem festen Nitrotoluol ist eine umständliche Operation, welche überdies nur eine wenig ergiebige Ausbeute liefert. Ein vortheilhafterer Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Säure schien das starre Toluidin zu sein. Direct oxydirt, verwandelt sich das Toluidin bekanntlich in Azotoluol, allein es stand zu erwarten, dass die Ersetzung der Wasserstoffatome in der Amidogruppe durch einen Säurerest demselben Oxydationsmitteln gegenüber eine grössere Beständigkeit ertheilen würde. Die Ueberführung einer solchen Verbindung, des Acetparatoluidids, in die entsprechende Carbonsäure ist bereits von Hrn. Hofmann¹⁾ bewiesen worden. Ich wählte die Succinyl- und Phtalylderivate des Toluidins, von denen man, da in ihnen beide Wasserstoffatome der Amidogruppe ersetzt sind, die besten Resultate erwarten durfte. Auch glaube ich in der That eine vortheilhafte Methode der Darstellung der Paramidobenzoësäure ermittelt zu haben, welche ich im Folgenden der Gesellschaft, mittheile.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte IX. 1299.