

Die Gewinnung der reinen Verbindung aus dem Reaktionsprodukt geschieht durch Ausziehen desselben mit Aether und Destillation des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Rückstandes mit Wasserdämpfen. Aus Aether, wie aus Alkohol (am besten aus einem Gemisch beider) krystallisirt dieses Dichlornaphtalin in langen, feinen, weissen Nadeln, die constant bei 94° C. (uncorr.) schmelzen. — Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I	II
C ₁₀	60.92	60.18	— pCt.
H ₆	3.04	3.27	— »
Cl ₂	33.04	36.55	36.26 »

Beim Behandeln mit den verschiedenen Oxydationsmitteln liefert das Dichlornaphtalin — ganz analog dem Chlornaphtol — je nachdem Phtalsäure und Naphtochinon vom Schmelzp. 125° C.

Danach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, dass in beiden Körpern die Stellung der beiden Chloratome resp. des Chloratoms und der Hydroxylgruppe in demselben Benzolring (der gewöhnlichen Strukturformel für C₁₀H₈) als α_1 und α_2 nachgewiesen, und dass also auch für die α -Naphtolsulfonsäure die gleiche Bezeichnung für Hydroxyl- und den Sulfonrest als giltig anzusehen ist. — Mit dem bekannten Dichlornaphtalin, welchem man allgemein die Stellung α_1 — α_2 für die Chloratome zuschreibt (v. Beilstein, Handb. II, 1201) stimmt nun unser Präparat durchaus nicht überein; denn einmal wird der Schmelzpunkt jener Verbindung zu 67—68° C. angegeben und dann erhielt Atterberg durch Kochen derselben mit Salpetersäure nicht Phtalsäure, sondern eine Dichlorphtalsäure (Bull. soc. chim. 27, pag. 409). — Ich habe soeben Versuche veranlasst, die über diese auffallenden Widersprüche Aufklärung zu bringen geeignet sein dürften.

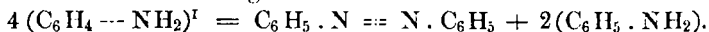
Freiburg, 12. Februar 1882.

65. Ad. Claus: Synthese der Homologen des Anilins aus Bromanilinen, Bromtoluidinen u. s. w. durch Einwirkung von Natrium und Alkylbromiden in ätherischer Lösung.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Durch die Arbeiten von Anschütz und Schultz (diese Berichte IX, 1398 und X, 1802), sowie von Jackson (diese Berichte X, 960) ist bekannt, dass durch Einwirkung von Natrium in ätherischer Lösung aus den Bromanilinen nicht die entsprechenden Benzidine gebildet werden, sondern dass durch eine in ihrem Verlauf bis

jetzt noch unaufgeklärte Reaktion Azobenzol entsteht. Ich sage »noch unaufgeklärte Reaktion«, weil mir die von Anschütz und Schultz für die Azobenzolbildung gegebene Erklärung (l. c. 1803), nach welcher eine Oxydation der primär entstandenen Verbindung $C_6H_5 \cdot NHNa$ durch den Sauerstoff der Luft stattfinden soll, nicht zutreffend erscheint. Man erhält nämlich nach meinen Erfahrungen Azobenzol auch dann, wenn man den zu einer solchen Oxydation jedenfalls nöthigen, wiederholt erneuerten Zutritt der Luft bei dem Versuch ausschliesst. Dagegen lässt sich nach meiner Ansicht der Vorgang bei der Einwirkung von Natrium auf Bromanilin so interpretiren, dass das Natrium — wie *a priori* zu erwarten — zunächst das Brom zu Bromnatrium bindet, dass aber nun nicht je zwei der dadurch entstandenen Reste $C_6H_4 \cdot NH_2$ sich zu einem Benzidiummolekül vereinigen, sondern dass nun die Wasserstoffatome einzelner Amidgruppen in die Reaktion eintreten, so zwar, dass von 4 solchen Resten zwei Amidgruppen ihre Wasserstoffatome an die Stelle der 4 Bromatome treten lassen und so 1 Molekül Azobenzol und 2 Moleküle Anilin bilden nach der Gleichung:



Dass in der That Anilin bei der Reaktion gebildet wird, unterliegt keinem Zweifel, und Hr. Roques ist soeben damit beschäftigt, die quantitativen Verhältnisse dieser Umsetzung, so weit das möglich ist, zu verfolgen.

Wenn die im Vorstehenden gegebene Interpretation richtig ist, dann ist zu erwarten, dass — wenn man gleichzeitig mit der Einwirkung des Natriums auf Bromanilin aus einer Alkylhalogenverbindung Alkylreste freimacht, so dass diese mit den einwerthigen Resten $C_6H_4 \cdot NH_2$ *in statu nascendi* zusammenkommen — dann unter Umständen die Theilnahme der Amidwasserstoffatome an der Reaktion, und somit die Azobenzolbildung wenigstens theilweise vermieden, und die Bildung von Homologen des Anilins bewirkt werden kann. — In der That ist es gelungen, diese Voraussetzung vorläufig durch einige Versuche zu bestätigen.

Xylidin aus Bromtoluidin.

Zu diesem Versuch, den ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Sternberg ausgeführt habe, wurde das Bromparatoluidin angewendet, welches aus dem Bromirungsprodukt des Acetparatoluidins durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge erhalten wird. Die Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch dieser Verbindung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl in absolut ätherischer Lösung verläuft im Ganzen

glatt und ohne Bildung grösserer Mengen verharzter Substanz. Nach beendigter Reaktion wird die ätherische Lösung getrennt, der Aether abdestillirt und der bräunlich gefärbte Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, wobei nur verhältnissmässig wenig braunes Harz zurückbleibt, aus dem voraussichtlich Azotoluol wird abgeschieden werden können. Das durch Kali aus der salzsauren Lösung abgeschiedene basische Oel wird zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt und dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Dabei geht der bei weitem grösste Theil ziemlich constant siedend bei 204° C. (uncorr.) als ein farbloses, am Licht allmählich dunkelndes Oel von angenehmem, Anilin-ähnlichen Geruch über. Beim Abkühlen unter 0° C. in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt dasselbe nicht. — Die Analysen wie auch die Dampfdichte stimmen mit der Formel eines Xylidins überein: —

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N$
C	78.95	79.3 pCt.
H	9.26	9.09 »

Die nach der Hofmann'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Molekulargrösse = 121.4 — (berechnet 121). —

Das Platinchloriddoppelsalz liess finden 29.86 pCt. Platin, während sich für die Xylidinverbindung 30.1 pCt. Platin berechnen.

Das saure oxalsaure Salz wurde ferner dargestellt durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Oxalsäure mit der ätherischen Lösung der Base. Die dabei sofort entstandene krystallinische Ausscheidung lieferte beim Umkrystallisiren aus Wasser Krystalle eines ziemlich schwerlöslichen Salzes, dessen Zusammensetzung der Formel $C_8H_{11}N \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ entspricht:

	Gefunden	Berechnet
C	52.8	52.4 pCt.
H	6.4	6.5 »

Trotz dieser im Ganzen gut stimmenden Analysen ist das so erhaltene Oel kein reines Xylidin; und das zeigte sich, als wir die Acetylverbindung darzustellen unternahmen. Nachdem nämlich einige Zeit mit Eisessig gekocht war, konnten nur verhältnissmässig sehr geringe Mengen einer Acetverbindung erhalten werden; und diese gab sich durch ihren constant bei 148° C. liegenden Schmelzpunkt als Acetparatoluid zu erkennen, während der weit aus grösste Theil des Oels — wenigstens 80 pCt. — unverändert, unacetylirt geblieben war. — Es geht hieraus hervor, dass die gewünschte Xylidinbildung nicht ganz glatt für die ganze Menge des in Reaktion gebrachten Bromtoluidins erfolgt, sondern dass für einen — je nach Umständen grösseren oder geringeren

— Theil desselben die Entbromung unter Bildung von Azotoluol und Toluidin erfolgt. Ob sich die letztere Umsetzung durch Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen ganz vermeiden lässt, darüber hat Hr. Sternberg soeben eine neue Reihe von Versuchen in Angriff genommen, und ebenso prüfen wir soeben die allerdings sehr nahe liegende Vermuthung auf ihre Richtigkeit, ob die vollständige Trennung unseres Xylidins von dem es begleitenden Paratoluidin durch die bei ihm sich offenbar viel schwieriger vollziehende Acetylirung zu erreichen ist. — Ich hege keinen Zweifel, dass das bei unserer Reaktion entstehende Xylidin das schon seit langer Zeit bekannte, wiederholt untersuchte gewöhnliche Xylidin (siehe Wroblewsky, Ann. Chem. Pharm. 207, 91; Beilstein, Handb. II, pag. 952) vom Siedepunkt 212° C. mit der Struktur $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ ist; — dieses steht mit der gegenwärtig allgemein angenommenen Constitution des von uns verwendeten Bromparatoluidins in vollständigem Einklang, und dass wir den Siedepunkt bis jetzt immer zu 204° C. statt 212° C. fanden, findet seine einfache Erklärung in der Verunreinigung unseres Xylidins durch das gleichzeitig gebildete Paratoluidin.

In einer zweiten Versuchsreihe, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Roques unternommen habe, haben wir zunächst Normalpropylbromid und Parabromanilin in ätherischer Lösung mit Natrium behandelt. Auch hier lässt sich schon an den äusseren Erscheinungen der auf dem Wasserbad ausgeführten Einwirkung erkennen, dass der Verlauf derselben ein ganz anderer ist, als wenn man Parabromanilin unter Ausschluss des Alkylbromids unter sonst gleichen Umständen der Reaktion mit Natrium unterwirft. — Die nach beendeter Umsetzung in der oben beschriebenen Weise gewonnene und gereinigte Base zeigte bei unseren ersten Versuchen nach wiederholter Fraktionirung den Siedepunkt $220 - 225^{\circ}$ C. Allein bei späteren in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen wurden auch höhersiedende Basen (bis zu 240° C.) erhalten, so dass die Reaktion unter Umständen in complicirterer Weise unter Bildung kohlenstoffreicherer Produkte zu verlaufen scheint. Für das letztere sprechen auch die von Hrn. Roques vorläufig (evident mit Basengemengen) ausgeführten Analysen, insofern sich bei den Verbrennungen der freien Basen der Kohlenstoffgehalt zu hoch, bei den Platinbestimmungen der aus ihnen dargestellten Platinchloriddoppelsalze dagegen der Platinegehalt zu niedrig ergab gegenüber den Berechnungen auf die vermuthete Zusammensetzung eines Cumidins, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$. — Bemerkt muss werden, dass bei allen unseren Versuchen Azobenzol, wenn auch in verhältnissmässig geringen Mengen,

unzweifelhaft gebildet ist, obgleich immer ein bald mehr oder weniger grosser Ueberschuss von Brompropyl in die Reaktion eingeführt war. Ob in Folge dessen, wie es fast scheinen dürfte, unter Umständen in das erwartete Cumidin noch weitere Propylreste — etwa unter Bildung secundärer resp. tertiärer Aminbasen — eingeführt sind, darüber zu entscheiden, muss unseren fortgesetzten Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Dass ich die Versuche natürlich nach den verschiedensten Richtungen hin — sowohl was die halogenisirten Basen, wie die zur Umsetzung bestimmten Alkylverbindungen anbetrifft — ausdehnen lasse, das bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Und in der letzteren Beziehung bin ich schon jetzt im Stande anzuführen, dass die Reaktion bei Anwendung aromatischer Halogenverbindungen (wie Brombenzol u. s. w.) wenigstens der Hauptsache nach nicht den oben beschriebenen Verlauf nimmt: eine Beobachtung, mit der die in einer kurzen Notiz (diese Berichte X, 962) von Hrn. C. L. Jackson gemachte Angabe, die sich auf einen Versuch mit Bromanilin und Parabromtoluol bezieht, im Einklang steht.

Endlich möchte ich erwähnen, dass wir auch eine weitere Versuchsreihe unternommen haben, in welcher tertiäre Aminabkömmlinge des Bromanilins u. s. w. (wie Dipropylparabromanilin, $C_6H_4Br \cdot N(C_3H_7)_2$ —) mit und ohne Gegenwart von Alkylbromiden der Einwirkung von Natrium unterzogen werden. Namentlich durch die letztere Reaktion hoffe ich einen weiteren Beleg für die Eingangs dieses Aufsatzes von mir entwickelte Auffassung der Azobenzolbildung aus Bromanilin und Natrium liefern zu können, insofern dabei das Eingreifen von Amidwasserstoffatomen in die Umsetzung ausgeschlossen ist.

Freiburg i./Br., 13. Februar 1882.

66. Ad. Claus und M. Dehne: Ueber Dichlornaphtalin und Chlornaphtol aus β -Naphtolsulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. Februar.)

Ueber unsere diesen Gegenstand betreffenden Untersuchungen, die ich vor einigen Monaten (diese Berichte XIV, 1484) bereits angekündigt habe, schon heute eine weitere Notiz zu bringen, werde ich veranlasst durch die jüngst erschienene Arbeit des Herrn J. E. Alén, von welcher auch in diesen Berichten (XIV, 2830) ein Auszug mitgetheilt ist. Ich ersehe daraus, dass Hr. Alén das sogenannte ε -Di-