

Behenolsäurebibromid  $C_{22}H_{40}O_2Br_2$  Schmelzpunkt  $46^{\circ}$  und Behenolsäuretetrabromid  $C_{22}H_{40}O_2Br_4$  Schmelzpunkt  $83^{\circ}$  sind schon von Haussknecht dargestellt. Der Behenolsäuretetrabromidmethylester ist eine wachsartige Masse von geringem Krystallisationsvermögen. Schmelzpunkt  $29^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{42}O_2Br_4$
Br	47.23	47.76 pCt.

Organisches Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Berlin.

#### 143. Carl Hell und Robert Poliakoff:

#### Ueber die Einwirkung des $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtylamins auf Monobrombernsteinsäureäthylester.

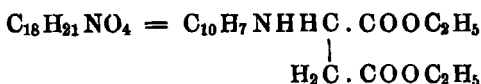
(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um die Einwirkung der aromatischen Aminbasen auf Monobrombernsteinsäureäthylester noch näher zu charakterisiren, haben wir auch noch das Verhalten desselben gegen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin und Phenylhydrazin untersucht und bei allen diesen Basen entsprechend der Einwirkung des Anilins je nach der Art der Versuchsbedingungen verschiedene Producte erhalten.

Bringt man 1 Mol. reinen Monobrombernsteinsäureester mit etwas mehr als der auf 2 Mol. berechneten Menge  $\alpha$ -Naphtylamin zusammen, so löst sich das letztere schon in der Kälte nach kurzer Zeit beim Umschütteln vollständig in dem flüssigen Ester auf und beim Erhitzen auf dem Wasserbade scheidet sich nach einigen Minuten eine reichliche braune Krystallmasse aus, die nach dem Waschen mit Aether auf dem Filter leicht als bromwasserstoffsäures  $\alpha$ -Naphtylamin zu erkennen ist, dem noch ein grünlichgraues Pulver beigemengt ist, das sich in dem Maasse vermehrt, je mehr Naphtylamin zugegen ist und je länger die Einwirkung dauert.

Das ätherische Filtrat wird nach dem Verdunsten des Aethers, um es von überschüssigem Naphtylamin zu befreien, gut mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, das zurückbleibende dunkelbraune Oel stehen gelassen bis es erstarrt, wonach es nach dem Anreiben mit Alkohol eine reichliche graue Krystallmasse hinterlässt. Dieses Product wird aus heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so ohne Schwierigkeit rein in Form schöner sternförmig gruppirter Krystallnadeln vom constanten Schmelzpunkt  $150^{\circ}$  erhalten. Die damit ausgeführten

Elementaranalysen stimmten auf die Formel des  $\alpha$ -Mononaphtylamidobornsteinsäurediäthylesters,



- I. 0.2444 g Substanz gaben 0.612 g Kohlensäure und 0.1525 g Wasser.  
 II. 0.2502 g Substanz gaben 0.6278 g Kohlensäure und 0.1531 g Wasser.  
 III. 0.8428 g Substanz gaben 36.8 ccm Stickstoff bei 19° C. und 730.5 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>18</sub>	216	68.57	68.28	68.42	— pCt.
H <sub>21</sub>	21	6.66	6.87	6.78	— „
N	14	4.44	—	—	4.81 „
O <sub>4</sub>	64	—	—	—	— „
	315				

Der  $\alpha$ -Mononaphtylamidobornsteinsäureäthylester krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen grau bis röthlich gefärbten Krystallnadelchen vom Schmp. 150°. Er ist löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether, Petroläther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. Beim längeren Kochen mit heissem Eisessig erleidet er eine Veränderung, wahrscheinlich durch Bildung eines Acetylderivats. Er löst sich in concentrirten Säuren auf, wird aber durch Wasser wieder daraus gefällt, besitzt somit nur schwach basische Eigenschaften.

Beim Erhitzen desselben mit  $\alpha$ -Naphtylamin auf 130—150° wird er leicht in das  $\alpha$ -Naphtylamidobornsteinsäuredinaphtylamid verwandelt, dem gewöhnlich noch eine grüugefärbte Substanz beigemischt ist, auf welche wir noch zu sprechen kommen.

Erwärmt man den  $\alpha$ -Mononaphtylamidobornsteinsäureester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali längere Zeit, so constatirt man eine weitergehende Zersetzung und Abspaltung von Naphtylamin. Nach dem Versetzen des verseiften Productes mit Salzsäure scheidet sich Fumarsäure ab und das Filtrat nimmt beim Stehen in Folge des darin enthaltenen salzsauren Naphtylamins allmählich eine tief violette Färbung an.

Die freie  $\alpha$ -Naphtylamidobornsteinsäure (Naphtylasparaginsäure) kann jedoch gewonnen werden, wenn der Ester vorsichtig und nur kurze Zeit mit einer genau berechneten Menge von alkoholischem Kali auf 45—50° C. erwärmt wird. Nach wenigen Minuten scheidet sich am Boden des Gefäßes das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Naphtylamidosaure als bräunlich gefärbtes voluminöses Krystallpulver ab, das man, um weitere Zersetzung zu vermeiden, rasch abfiltrirt, in wenig Wasser auflöst und die Lösung wieder mit Alkohol

fällt, wodurch das Salz, namentlich wenn man das Lösen und Ausfällen mehrmals wiederholt, rein erhalten werden kann.

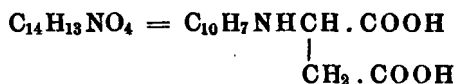
Die Analyse dieses Salzes lieferte folgendes Resultat:

1.159 g Substanz gaben 0.346 g schwefelsaures Kalium, entsprechend 23.28 pCt. Kalium, statt der aus der Formel  $C_{14}H_{11}NO_4K_2$  berechneten 23.31 pCt. Kalium.

Aus der verdünnten wässrigen Lösung des so erhaltenen Kalisalzes kann durch Zersetzen mit einer stärkeren Mineralsäure die freie  $\alpha$ -Mononaphtylamidobernsteinsäure als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten werden.

Die mit der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführte Elementaranalyse gab Werthe, die der Formel der

$\alpha$ -Mononaphtylamidobernsteinsäure,



entsprechen.

I. 0.356 g Substanz gaben 0.849 g Kohlensäure und 0.185 g Wasser.

II. 0.2496 g Substanz gaben 12.8 ccm Stickstoff bei 26° C. und 759 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C <sub>14</sub>	168	64.86	65.10	—	pCt.
H <sub>13</sub>	13	5.40	5.33	—	›
N	14	5.75	—	5.60	›
O <sub>4</sub>	64	—	—	—	›
	<hr/> 259				

Die freie Säure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 210° unter Zersetzung schmilzt, in Alkohol und Chloroform leicht, in Wasser und Benzol schwer löslich ist. Beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure findet eine nachweisbare Wärmeentwicklung statt.

Wie das Kaliumsalz lässt sich auch das Natriumsalz,  $C_{14}H_{11}NO_4Na_2$ , durch vorsichtiges Verseifen mit alkoholischem Natron darstellen.

Die Analyse dieses Salzes lieferte:

0.507 g schwefelsaures Natron entsprechend 15.12 pCt. Natrium, anstatt der berechneten 15.18 pCt. Natrium.

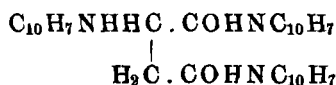
Durch doppelte Umsetzung der Alkalisalze mit Chlorbaryum konnte auch das Baryumsalz,  $C_{14}H_{11}NO_4Ba$ , als weisser pulveriger Niederschlag gefällt werden.

0.295 g Substanz gaben 0.175 g schwefelsauren Baryt., entsprechend 34.84 pCt. Baryum, anstatt der berechneten 34.77 pCt. Baryum.

Das in derselben Weise mit Chlorcalcium dargestellte Calciumsalz,  $C_{14}H_{11}NN_4Ca$ , bildet ein weisses krystallinisches Pulver.

0.6239 g Substanz gaben 0.118 g Calciumoxyd, entsprechend 13.50 pCt. Calcium, anstatt der berechneten 13.53 pCt. Calcium.

Wie oben erwähnt, wird bei der zur Bildung von Naphtylamidobernsteinsäure angewandten Temperatur und gleichzeitigem geringem Ueberschuss an Naphtylamin die Bildung eines grünen Körpers beobachtet. In noch reichlicherer Menge wird dieses grüne Product erhalten, wenn man die Temperatur erhöht und einen grösseren Ueberschuss von  $\alpha$ -Naphtylamin verwendet. Wird 1 Mol. des Esters mit 4 Mol.  $\alpha$ -Naphtylamin ca. 3—5 Stunden in einem Oelbade auf 140—150° erhitzt, so löst sich das reine Naphtylamin nach einigen Minuten im Ester auf und bald stellte das Reactionsgemisch einen braunen Kuchen dar, aus welchem dreierlei verschiedene Producte isolirt werden konnten. Nach wiederholtem Auswaschen mit Aether blieb auf dem Filter eine grüne Masse zurück, die zuerst solange mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen wurde, bis kein bromwasserstoffsäures Naphtylamin als Beimengung nachweisbar war, dann mit kaltem Alkohol behandelt wurde, wobei ein Theil des Niederschlags sich löste und beim Verdunsten und wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig Alkohol in schönen, silberglänzenden, langen Nadeln, oder wenn man Eisessig als Lösungsmittel anwendet, in silberglänzenden Blättchen, welche gegen 276—277° unter lebhafter Zersetzung und Violettfärbung schmelzen, erhalten werden konnte. Nach den ausgeführten Elementaranalysen ist der Körper nach  $C_{34}H_{27}N_3O_2$  zusammengesetzt und als  $\alpha$ -Mononaphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid von der Formel



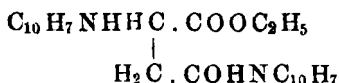
zu betrachten.

- I. 0.1508 g Substanz gaben 0.4335 g Kohlensäure und 0.1035 g Wasser.  
 II. 0.2142 g Substanz gaben 0.6180 g Kohlensäure und 0.1088 g Wasser.  
 III. 0.2082 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 11.5° C. und 734 mm Druck.

	Theorie		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
$C_{34}$	408	78.19	78.37	78.80	—	
$H_{27}$	27	5.30	5.95	5.63	—	›
$N_3$	42	8.23	—	—	8.87	›
$O_2$	32	7.28	—	—	—	›

Ein anderer Theil des Reactionsproductes bleibt bei der Behandlung mit kaltem Alkohol als grün gefärbte Masse zurück.

Durch Auflösen in siedendem absoluten Alkohol lässt sich dieselbe im reinen Zustande erhalten, verliert jedoch trotz mehrmaligen Umkrystallisirens ihre grüne Farbe nicht. Sie erscheint dann als grünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, das gegen 223° unter Gasentwicklung und Violetfärbung schmilzt; dieser Körper ist nach der Analyse das Analogon des schon beschriebenen gelb gefärbten Anilido-succinphenylaminsäureesters, nämlich der  $\alpha$ -Mononaphtylamidossuccinaphthylaminsäureester von der Formel



Analyse:

- I. 0.2255 g Substanz gaben 0.5995 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.  
 II. 0.2518 g Substanz gaben 16.8 ccm Stickstoff bei 21° C. und 755 mm Druck.

	Theorie		Gefunden		
			I.	II.	
C <sub>26</sub>	312	72.22	72.55	—	pCt.
H <sub>24</sub>	24	5.78	5.81	—	»
N <sub>2</sub>	28	6.71	—	7.50	»
O <sub>3</sub>	48	15.29	—	—	»
	432				

Die analytischen Resultate werden weiter bestätigt durch sein Verhalten, beim Erhitzen mit einem weiteren Molekül  $\alpha$ -Naphtylamin leicht in Naphtylamidobernsteinsäuredinaphtylamid überzugehen.

Das ätherische Filtrat wurde verdunstet, die zurückgebliebene, zähe, dunkelbraune Flüssigkeit so lange stehen gelassen, bis sie fast ganz erstarrte; nach dem Waschen mit kaltem, salzsäurehaltigem Wasser und Zusatz von Alkohol scheidet sich die bekannte graue Krystallmasse ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, den schon oben erwähnten  $\alpha$ -Mononaphtylamidobernsteinsäureester vom Schmp. 150° darstellt.

#### Einwirkung des $\beta$ -Naphtylamins auf Monobrombernsteinsäureäthylester.

In ganz analoger Weise wurde durch Erwärmen von 1 Mol. Monobrombernsteinsäureester mit 2 Mol. reinem, durch Sublimation oder Umkrystallisiren gereinigtem  $\beta$ -Naphtylamin auf dem Wasserbade der  $\beta$ -Mononaphtylamidobernsteinsäureäthylester erhalten, der sich von dem  $\alpha$ -Säureester schon wesentlich dadurch unterscheidet, dass nach dem Entfernen des bromwasserstoffsäuren und freien  $\beta$ -Naphtylamins durch Waschen mit salzsäurehaltigem Wasser ein dunkelbraunes Oel zurückbleibt, das auch nach längerem Stehen nicht

fest wird und beim Fractioniren im Vacuum bei 18—20 mm Druck unter theilweiser Zersetzung bei 108° farblos übergeht, sich aber an der Luft bald bräunt. Dieser Ester besitzt bei 19° ein spezifisches Gewicht von 1.032 g gegen Wasser von gleicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; besitzt einen stechenden aromatischen Geruch.

Analyse:

- I. 0.1804 g Substanz gaben 0.457 g Kohlensäure und 0.1062 g Wasser.  
 II. 0.336 g Substanz gaben 15.5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 750 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C <sub>18</sub>	216	68.57	69.06	—	pCt.
H <sub>21</sub>	21	6.66	6.56	—	»
N	14	4.44	—	5.05	»
O <sub>4</sub>	64	—	—	—	»

Beim vorsichtigen Verseifen mit alkoholischem Natron und Zersetzen mit einer verdünnten Mineralsäure wird die freie  $\beta$ -Naphthylamidobernsteinsäure erhalten, welche sich von der  $\alpha$ -Säure durch ihre viel grössere Unbeständigkeit auszeichnet, die sich durch die Bräunung an der Luft besonders bei Gegenwart starker Alkalien oder Säuren zu erkennen giebt. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 189°.

Analyse:

- I. 0.1197 g Substanz gaben 0.2835 g Kohlensäure und 0.0568 g Wasser.  
 II. 0.603 g Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei 10.5° C. und 739 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C <sub>14</sub>	168	64.86	64.66	—	pCt.
H <sub>13</sub>	13	5.40	5.35	—	»
N	14	5.75	—	6.01	»
O <sub>4</sub>	64	23.99	—	—	»

259

Von den Salzen wurde zuerst durch schon oben erwähntes vorsichtiges Verseifen das Natronsalz erhalten.

0.830 g desselben gaben 0.387 g Natriumsulfat, entsprechend 15.10 pCt. Natrium, berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> 15.18 pCt. Natrium.

Der durch doppelte Umsetzung mit Chlorbaryum erhaltene weisse Niederschlag des Baryumsalzes vom Gewicht

0.3925 g gaben 0.457 g schwefelsauren Baryt, entsprechend 34.81 pCt. Baryum, statt der berechneten 34.77 pCt. Baryum.

0.244 g auf dieselbe Weise durch Chlorcalcium dargestelltes Calciumsalz gaben 0.244 g Calciumoxyd, entsprechend 13.44 pCt. Calcium, statt 13.53 pCt. Calcium.

Bei weiterer Einwirkung von  $\beta$ -Naphthylamin auf den Naphthylamidobernsteinsäureester bezw. bei der Einwirkung von überschüssigem  $\beta$ -Naphthylamin auf den Brombernsteinsäureester werden, wie beim  $\alpha$ -Naphthylamin, noch weitere Producte gebildet; die Reaction geht jedoch in diesem Falle erst bei höherer Temperatur von statten und musste das Oelbad auf einer Temperatur von 170—180° C. gehalten werden. Der nach 5—6 stündiger Einwirkung entstandenen gelben Reactionsmasse liess sich bei analoger, wie oben beim  $\alpha$ -Naphthylamin angegebener Behandlung ein gelbes Nebenproduct durch Alkohol entziehen, welches durch Umkrystallisiren aus demselben in Form eines gelben mikrokrySTALLINISCHEN, gegen 215° unter heftiger Gasentwicklung und Bräunung schmelzenden Pulvers erhalten werden konnte. Dasselbe erwies sich nach der Analyse als  $\beta$ -Mononaphthylamidossuccin-naphthylaminsäureester von dem  $\alpha$ -Naphthylaminsäureester schon durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und gelbes Aussehen scharf zu unterscheiden.

## Analyse:

- I. 0.3575 g Substanz gaben 0.9444 g Kohlensäure und 0.1995 g Wasser.  
 II. 0.380 g Substanz gaben 22.4 ccm Stickstoff bei 17° C. und 760 mm Druck.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C <sub>26</sub>	312	72.22	72.04	—	
H <sub>24</sub>	24	5.78	6.20	—	›
N <sub>2</sub>	28	6.71	—	6.80	›

Der beim Behandeln mit Alkohol zurückbleibende, weil darin unlösliche Theil der Reactionsmasse konnte nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten werden. Er stellte dann goldglänzende Blättchen vor, welche bei 250° unter Zersetzung schmolzen und bei der Analyse die Zusammensetzung des  $\beta$ -Naphthylamidobernsteinsäuredinaphthylamids ergaben.

- I. 0.1558 g Substanz gaben 0.4482 g Kohlensäure und 0.0804 g Wasser.  
 II. 0.197 g Substanz gaben 0.5672 g Kohlensäure und 0.090 g Wasser.  
 0.2568 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei 10° C. und 724 mm Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
C <sub>34</sub>	408	78.19	78.36	78.7	—	
H <sub>27</sub>	27	5.30	5.60	5.08	—	›
N <sub>3</sub>	42	8.23	—	—	8.10	›
O <sub>2</sub>	32	7.28	—	—	—	›

Auch dieser Körper ist durch Aussehen, Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften charakteristisch von dem analogen  $\alpha$ -Naphthylamid zu unterscheiden.

Aus der ätherischen Lösung lässt sich stets durch sorgfältiges Fractioniren im Vacuum noch eine kleine Menge des schon oben beschriebenen  $\beta$ -Naphthylamidobernsteinsäurediäylesters gewinnen.

Ueber die bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Monobrombernsteinsäureester entstehenden Producte werden wir in einer demnächst erscheinenden Mittheilung berichten.

Stuttgart, im Februar 1892.

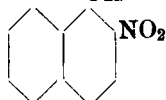
Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule.

#### 144. E. Grandmougin und O. Michel: Ueber homonucleare Amidonaphtole und verwandte Derivate.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]  
(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in letzter Zeit erschienenen Abhandlungen<sup>1)</sup> über einen Gegenstand, den wir schon seit geraumer Zeit bearbeitet haben, veranlasst uns, kurz über einige Versuche zu berichten, die wir mit den Amidonaphtolen und mit diesen in Verbindung stehenden Derivaten ausgeführt haben.

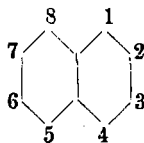
1, 2-Nitronaphtol,  
OH           <sup>2)</sup>



Da dasselbe durch Kochen des Acet- oder Benzoylderivats des 1, 2- oder *o*-Nitro- $\alpha$ -naphthylamins<sup>3)</sup> mit Kali nicht leicht zugänglich, andererseits wir bei der Oxydation des 1, 2-Nitronaphtols ( $\beta$ -Nitroso-

<sup>1)</sup> P. Heermann: Ueber Nitroderivate des  $\alpha$ -Naphtholäthyläthers. Journ. für prakt. Chem. 44, 238. P. Seidel, diese Berichte XXV, 423.

<sup>2)</sup> In Folgendem wird folgendes Schema des Naphtalins zur Anwendung kommen:



<sup>3)</sup> Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 256, Worms, diese Berichte XV, 1815.