

108. Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux: Ueber das 1.4-Chlornaphtylamin.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Cléve ¹⁾ erhielt durch Einwirkung eines Chlorstromes auf eine eisessigsäure Lösung von Acetyl- α -naphtylamin ein Dichloracetyl- α -naphtylamin vom Schmp. 214⁰ und in kleinen Mengen eine Substanz, die bei 184⁰ schmilzt, von welcher er vermuthete, dass dieselbe ein Monochloracetylnaphtylamin sei, trotzdem er dies durch Analyse nicht feststellen konnte. Die durch ihn bestimmte Constitution des Dichlorderivates entspricht dem Dichlornaphtylamin, $C_{10}H_7Cl_2^{2.4}(NH_2)^1$; es lieferte ihm durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure das 2.1-Monochlornaphtylamin, $C_{10}H_7Cl.NH_2$, vom Schmp. 56^{0 2)}.

Die letztere Base suchten wir darzustellen, indem wir die Arbeit von Cléve mit einer Aenderung des Chlorirens wiederholen wollten. Wir chlorirten mittels Natriumchlorat und Salzsäure auf folgende Art. Man löst 18.5 g Acetyl- α -naphtylamin in 60 ccm Eisessigsäure, fügt alsdann in der Kälte 23 ccm Salzsäure von 21⁰ Be. hinzu, wonach sich ein Niederschlag bildet. In dieses mit Eis abgekühlte Gemisch fügt man nach und nach eine Lösung von 6 g Natriumchlorat in 25 ccm Wasser hinzu. Die Temperatur steigt sehr rasch, und man regelt das Zugeben des Chlorates auf die Weise, dass sich dieselbe nicht über 48⁰ erhebt. Nachdem alles Chlorat zugegeben ist, nimmt man das Gemisch aus dem Eise und lässt die Reaction noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende gehen. Man filtrirt und krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Das so erhaltene Product unterwirft man der Verseifung, indem man dasselbe mehrere Stunden mit concentrirter alkoholischer Kalilauge erhitzt. Durch Destillation mittels Wasserdampf und wiederholtes Krystallisiren aus Ligroin erhielten wir eine Base vom Schmp. 98⁰, die ebenso wie ihr Acetylderivat (Schmp. 186.5⁰) analysirt wurde. Die Analysen ergaben, dass die erhaltene Base ein Monochlornaphtylamin ist.

Base:

$C_{10}H_7NCl$. Ber. Cl 20.00. Gef. Cl 20.28.

Acetylderivat:

$C_{12}H_{10}ONCl$. Ber. Cl 16.17. Gef. Cl 16.29.

Der Schmp. 98⁰ unserer Base entspricht demjenigen eines Monochlornaphtylamins (Acetylderivat vom Schmp. 184⁰), dessen Constitution unbestimmt war und von Seidler ³⁾ durch Reduction des

¹⁾ Diese Berichte 20, 448.

²⁾ Diese Berichte 23, 954.

³⁾ Diese Berichte 11, 1201.

Nitronaphtalins unter gewissen Bedingungen erhalten wurde. Unter diesen Umständen hielten wir es für nöthig, die Constitution der Base, welche wir erhielten, festzustellen.

Zu diesem Zwecke verwandelten wir durch die Sandmeyer'sche Reaction die erhaltene Base in das entsprechende Dichlornaphtalin. Ein erster Versuch, welcher mit einer unvollständig gereinigten Substanz ausgeführt wurde, zeigte uns, dass das Chlorirungsproduct aus einem Gemisch von Monochlornaphtylamin und Dichlornaphtylamin bestand. In der That haben wir bei dieser Reaction eine Verbindung erhalten, welche nach der Destillation mit Wasserdämpfen gegen 60° schmolz. Nach 4–5-maliger Krystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt stufenweise bis zu der constanten Temperatur 92° , bei welcher das 1.2.4-Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, schmilzt. Das Hauptproduct nach unserer Chlorirungsmethode bestand jedoch aus dem Monochlorderivat, während nach dem Verfahren von Clève, von welchem wir am Anfange gesprochen haben, sich das Dichlorderivat fast ausschliesslich bildete.

Indem wir endlich die vollständig gereinigte Base der Sandmeyer'schen Reaction unterwarfen, erhielten wir ein mit Wasserdampf destillirbares Product, welches, nach der Krystallisation aus Alkohol, bei 66° schmolz, d. h. sehr nahe dem Schmelzpunkt des 1.4-Dichlornaphtalins (Schmp. 67.5°), mit welchem es durch seine Eigenschaften identisch ist.

Das Monochlornaphtylamin vom Schmp. 98° entspricht also der Constitution $C_{10}H_6(Cl)(NH_2)^1$. Eine Verbindung dieser Constitution wurde von Atterberg¹⁾ durch Reduction des entsprechenden Nitroderivats mittels Zinn und Salzsäure dargestellt und als eine Base vom Schmp. $85-86^{\circ}$ beschrieben. Unser Product besass vor der Reinigung die Eigenschaften, welche dieser Gelehrte für seinen Körper gefunden hatte (unangenehmen Geruch, erinnernd an denjenigen des α -Naphtylamins; rasche Oxydirbarkeit an der Luft), während das vollständig gereinigte Monochlornaphtylamin vom Schmp. 98° geruchlos ist und sich sehr langsam an der Luft färbt.

Um diese Thatsachen zu bekräftigen, haben wir noch das 1.4-Monochlornaphtylamin nach der Atterberg'schen Methode und noch nach einer anderen dargestellt, welche über die Constitution des erhaltenen Productes keinen Zweifel lässt. Wir haben alsdann das 1.4-Chlornitronaphtalin, $C_{10}H_6Cl.NO_2$, sei es durch Nitriren von α -Chlornaphtalin unter den von Atterberg angegebenen Bedingungen, sei es durch Behandlung des entsprechenden Nitronaphtylamins mit der Sandmeyer'schen Lösung dargestellt. Die so auf verschiedenen Wegen erhaltenen Producte sind durch ihren Schmp. 85° und ihre

¹⁾ Diese Berichte 10, 547

sämmtlichen Eigenschaften identisch gefunden worden. Beide haben uns durch Reduction die Base geliefert, welche, nach der Reinigung aus Ligroin, bei 98° ihren Schmelzpunkt hatte.

Aus diesen Untersuchungen folgt, dass durch Chloriren von Acetyl- α -naphtylamin mittels Natriumchlorat und Salzsäure und nachherige Verseifung als Hauptproduct 1.4-Monochlornaphtylamin gebildet wird, und dass dieses bei 98° , statt 85 – 86° , schmilzt, wie es bis heute angegeben war.

109. Wilhelm Braren und Eduard Buchner:

Ueber Pseudophenylelessigsäure.

(IV. Mittheilung.)

[Aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Von Pseudophenylelessigester, dem stickstofffreien Einwirkungsproduct von Diazoessigester auf Benzol, ausgehend gelangt man durch Kochen mit Alkali bezw. durch Ueberhitzen zu zwei isomeren Säuren $C_7H_7.CO_2H$, der α - und der β -Isophenylelessigsäure. Beide enthalten drei Doppelbindungen und einen Kohlenstoffsiebenring, sind also Cycloheptatriencarbonsäuren; der Nachweis hierfür¹⁾ wurde durch Untersuchung der Additionsproducte und insbesondere des für beide Säuren identischen Hexahydroderivates erbracht; das Amid des Letzteren (Schmp. 192 – 193°) zeigte die grösste Aehnlichkeit mit aus Suberon bezw. Korksäure hergestelltem Cycloheptencarbonsäureamid (Schmp. 193 – 195°). Immerhin liess die kleine Differenz in den Schmelzpunkten es wünschenswerth erscheinen, noch weitere Beweise für das Vorliegen von Kohlenstoffsiebenringen in den Isophenylelessigsäuren beizubringen. Im Folgenden sind nun zwei Wege beschrieben, welche von diesen Verbindungen zur wohlbekannten Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure oder Suberencarbonsäure führen. Das Dihydrobromid der α -Säure tauscht, mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure behandelt, ein Brom-Atom gegen Wasserstoff aus; die so erhaltene, krystallisirte Bromcycloheptencarbonsäure giebt bei weiterer Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auch den Rest des Broms gegen Wasserstoff ab und es entsteht Δ^1 -Cycloheptencarbonsäure:

