

Gabriel's und seiner Schüler¹⁾ verdankt, und seine Synthese eröffnet, da sich die Verbindung ihren niederen Homologen im chemischen Verhalten wohl unzweifelhaft zur Seite stellen wird, die Aussicht auf eine Lösung des folgenden Problems:

γ -Phenoxybutyro- und δ -Phenoxyvalero-Nitril gehen, wenn man die Cyangruppe reducirt und den Phenoxyrest durch Salzsäure abspaltet, quantitativ in die gechlorten Basen $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{NH}_2$ über, die durch intramolekularen Ringschluss glatt Pyrrolidin, $[\text{CH}_2]_4 < \text{NH}$, resp. Piperidin, $[\text{CH}_2]_5 < \text{NH}$, liefern. Es ist wohl kaum zu zweifeln, dass das ε -Phenoxycapronitril in ganz analoger Weise das ζ -Chlorhexylanilin, $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$, liefern wird, aus dem durch Ringschluss eine glatte Bildung des hochinteressanten Ringhomologen des Piperidins, $[\text{CH}_2]_6 < \text{NH}$, erwartet werden kann: denn die Existenzfähigkeit dieses Hexamethylenimins ist ja vor einigen Jahren von Wallach erwiesen worden, der es unter den Reductionsproducten des ε -Leucinlactams, $[\text{CH}_2]_5 < \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$, aufgefunden und bereits durch einige Salze charakterisirt hat²⁾. Wir hoffen, bald im Besitz einer genügenden Menge Ausgangsmaterial zu sein, um die hier angedeuteten Versuche in grösserem Maassstabe durchführen zu können.

29. J. v. Braun: Ueber α -Naphthoyl-tetrahydrochinolin und seine Aufspaltung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. December 1904.)

Die Benzoylverbindung des o - γ -Chlorpropylanilins, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, lässt sich zwar nach dem unlängst von mir mitgetheilten Verfahren³⁾ (aus Benzoyltetrahydrochinolin und Phosphor-pentachlorid) auch in grösseren Mengen mit Leichtigkeit herstellen, unangenehm fällt indessen bei dem nicht ganz billigen Preis des Tetrahydrochinolins der Umstand in's Gewicht, dass die Ausbeute an der gechlorten Benzoylverbindung nur 50–60 pCt. der Theorie beträgt und somit beinahe die Hälfte der hydrirten Chinolinbase verloren geht. Ich habe daher in der Hoffnung, dass durch Einführung eines anderen Säurerestes eine bessere Ausnutzung der Base erreicht werden könne, eine Reihe von Versuchen mit anderen aromatischen Acylderivaten

¹⁾ Diese Berichte 24, 2640, 3231 [1891]; 25, 419 [1892].

²⁾ Ann. d. Chem. 324, 292 [1902]. ³⁾ Diese Berichte 37, 2915 [1904].

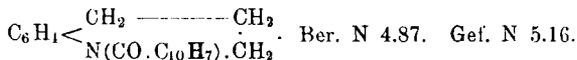
des Tetrahydrochinolins angestellt, indessen ist es mir in keinem Fall gelungen, ein wesentlich besseres Resultat zu erzielen.

Ohne auf diese Versuche, bei denen keine principiell neuen Beobachtungen bezüglich des Aufspaltungsvorganges gesammelt wurden, näher einzugehen, möchte ich im Folgenden nur die auf das α -Naphtoyltetrahydrochinolin bezüglichen Versuche kurz schildern, da hierbei zum ersten Mal eine an einen zweikernigen aromatischen Säurerest gebundene cyclische Base zur Anwendung kam.

Das für die Darstellung des α -Naphtoyltetrahydrochinolins erforderliche Chlorid der α -Naphtoësäure erhält man am besten, wenn man molekulare Mengen der Säure und des Phosphorpentachlorids vermischt, bei Wasserbadtemperatur bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt, und das Reactionsproduct, nicht der Vorschrift von A. W. Hofmann¹⁾ gemäss bei gewöhnlichem Druck, sondern im guten Vacuum der Destillation unterwirft. Während man nämlich bei gewöhnlichem Druck stets nicht unerhebliche Mengen von harzigen Nebenproducten erhält, geht im Vacuum (15 mm), nachdem das Phosphoroxychlorid verjagt ist, das α -Naphtoësäurechlorid ohne jeglichen Rückstand bei 172–173° in ganz reiner Form als wasserhelles, beim starken Abkühlen erstarrendes Oel über. Die Ausbeute ist quantitativ.

Schüttelt man Tetrahydrochinolin mit Alkali und dem Chlorid, so bildet sich alsbald die Naphtoylverbindung als langsam erstarrendes Oel, welches nach dem Festwerden successive mit verdünnter Säure und verdünntem Alkali verrieben und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt wird. Die Verbindung ist farblos, schmilzt bei 115°. löst sich sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether, schwieriger in Ligroin.

0.2508 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 776 mm).



Mischt man das Amid mit Chlorphosphor (1 Mol.) und erwärmt im Oelbade, so tritt bei 125° eine Reaction ein, wobei sich der Chlorphosphor in dem geschmolzenen Amid zu einer braunen Flüssigkeit auflöst. Man geht mit der Temperatur bis auf 160° herauf, erhält die Masse etwa 1/2 Stunde bei dieser Temperatur, kühlt ab und setzt Eiswasser zu. Hierbei wird das primär gebildete Säurechlorid $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$ in die Naphtamidverbindung $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}$ verwandelt, die sich, durch Nebenproducte verunreinigt, als schweres, zähes, dunkelbraun gefärbtes Oel am Boden des Gefässes abscheidet. Durch Behandlung mit absolutem oder verdünntem Alkohol lässt sich keine Reinigung erzielen, da der neue

¹⁾ Diese Berichte 1, 39 [1868].

Körper sich in Alkohol zu leicht löst. Gut kommt man aber nach folgender Methode zum Ziele, welche die Schwerlöslichkeit der Verbindung in Aether und Ligroin zur Grundlage hat. Man giesst das Wasser möglichst vollständig ab, erschöpft das Oel so lange mit warmem Aether, bis fast alles in Lösung gegangen ist, concentrirt den ätherischen, rothbraun gefärbten Auszug und setzt Ligroin unter Kühlung zu; dabei scheidet sich das gechlorte Amid als festes, schwach roth gefärbtes Pulver in bereits nahezu reiner Form und einer Ausbeute von etwa 40—50 pCt. der Theorie ab. Zur vollständigen Reinigung löst man in möglichst wenig Alkohol, setzt einen Ueberschuss an Petroläther zu, saugt ab und trocknet auf Thon.

Man erhält so das α - γ -Chlorpropyl-naphtanilid, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, als fein krystallinisches, in der Regel schwach röthlich gefärbtes Pulver vom Schmp. 133° , welches leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin ist.

0.1768 g Sbst.: 7 ccm N 20° , 747 mm). — 0.1737 g Sbst.: 0.0787 g AgCl.
 $C_{20}H_{18}ONCl$. Ber. N 4.33, Cl 10.95.
 Gef. » 4.45, » 11.20.

Es wird demnach ein mit dem Naphtalinrest verbundener stickstoffhaltiger Kern genau so wie ein an einen Benzolrest gebundener durch Halogenphosphor aufgespalten.

30. Paul Alexander: Die Nitrosite des Kautschuks und deren Verwendung für die Analyse von Roh-Kautschuken und Kautschukproducten. I.

(Eingegangen am 15. December 1904.)

C. Harries hat aus Kautschuk leicht darstellbare und leicht zu reinigende Nitrosite verschiedener Zusammensetzung¹⁾ gewonnen und auch vorgeschlagen, das Nitrosit »c« zur Bestimmung der eigentlichen Kautschuksubstanz, d. h. des Trägers der typischen Kautschukeigenschaften²⁾, zu verwerthen³⁾. Dieser Vorschlag ist von H. Dietrich eingehender geprüft und empfohlen worden⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2991 [1901]; 35, 3266, 4429 [1902].

²⁾ Es steht noch nicht zweifellos fest, ob in allen der nach Hunderten zählenden Roh-Kautschuksorten ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ dieser Träger der typischen Kautschuk-Eigenschaften ist. Wahrscheinlich ist das allerdings, und gleichfalls ist wahrscheinlich, dass die in der Natur vorkommenden Kautschuk-Kohlenwasserstoffe eine grosse Anzahl isomerer Verbindungen umfassen. Diese Fragen bedürfen noch sehr der Klärung.

³⁾ Diese Berichte 36, 1937 [1903]. ⁴⁾ Chemiker-Zeitung 28, 974.