

97. P. T. Cleve: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Acet- α -naphthalid.

(Eingegangen am 12. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In eine Lösung von Acet- α -naphthalid in Eisessig wurde ein Strom von 1 Molekül Chlorgas, aus berechneten Mengen Kaliumdichromat und Salzsäure entwickelt, eingeleitet. Beim Vermischen der Lösung mit Wasser erhält man hauptsächlich eine Krystallisation von Dichloracetnaphthalid. Es wurden darum bei den folgenden Versuchen 2 Moleküle Chlor in die Lösung von 1 Molekül Acetnaphthalid eingeleitet. Beim Zusatz von wenig Wasser erhält man eine Masse von Krystallnadeln, welche man durch Krystallisiren aus Eisessig und kochendem Alkohol reinigt. In den Mutterlaugen bleiben gefärbte, klebrige Massen, welche ich durch Auflösen in Alkohol zu reinigen versuchte. Ich erhielt so eine Menge von Dichloracetnaphthalid und eine sehr kleine Menge von einer bei 184° schmelzenden krystallisirenden Substanz, welche Monochloracetnaphthalid zu sein scheint. Ich konnte jedoch bei der Analyse keine gut stimmenden Zahlen erhalten.

Dichloracet- α -naphthalid $C_{10}H_5Cl_2NHCOCH_3$,

bildet lange, dünne, ganz weisse Krystallnadeln. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig, Weingeist und Chloroform, aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig in diesen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen schmilzt es bei 214° und sublimirt in wolligen Massen.

Als Mittel von mehreren Analysen wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	56.55	56.74 pCt.
H	4.04	3.55 »
N	5.56	5.52 »
Cl	27.79	27.89 »
O	(6.06)	6.30 »

Dichlornaphtylamin, $C_{10}H_5Cl_2NH_2$.

Die obige Verbindung wurde mit sehr concentrirter Kalilauge einige Stunden erhitzt. Das so erhaltene Dichlornaphtylamin wurde aus Weingeist krystallisirt und schied sich in warzenartigen Massen ab. Das Dichlornaphtylamin besitzt einen unangenehmen fäcalen Geruch, es löst sich sehr leicht in Weingeist und verflüchtigt sich mit Wasserdampf. Schmelzpunkt 82° . Es giebt keine Salze mit Säuren.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	33.27	33.43 pCt.
N	6.67	6.61 »

Das Dichlornaphtylamin wurde mit Salpetersäure in einem Destillationsapparate gekocht. Es verflüchtigten sich nach Chlorpikrin stark riechende gelbe chinonähnliche Nadeln, welche bei der Chlorbestimmung den Chlorgehalt des Dichlornaphtochinons gaben. Ich erhielt nur eine sehr kleine Menge von diesen Körpern und konnte beim Krystallisiren keine Verbindung von constantem Schmelzpunkt erhalten. Der Rückstand war eine harzähnliche Masse, aus der keine krystallisirte Verbindung zu erhalten war, indessen wurde aus der sauren Lösung Phtalsäure erhalten. Die Phtalsäure schmolz bei 202° (pulverförmig) und ihr Anhydrid bei 129° .

Bei der Elementaranalyse gab die Säure:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4O_4$
C	57.94	57.83 pCt.
H	3.74	3.51 »
O	38.32	38.56 »
	100.00	100.00 pCt.

Sie war somit reine Phtalsäure, woraus man schliessen darf, dass das Dichlornaphtylamin die Amidgruppe und die zwei Chloratome in demselben Kern enthält.

Dichlornaphtalin

von dem Schmelzpunkt 61° wurde aus Dichlornaphtylamin durch die Diazoreaction erhalten. Dies Dichlornaphtylamin, fein gepulvert, wurde in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die dunkelgrüne Lösung mit ein wenig Wasser vermengt und kalt gehalten mit Salpetrigsäure gesättigt. Die Masse wurde nun mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol gemengt und auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Vermischen der klaren Lösung mit Wasser krystallisirten weisse, durch einen röthlichen harzähnlichen Körper verunreinigte Nadeln aus. Das noch unreine Dichlornaphtalin wurde in Weingeist gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Das so erhaltene Dichlornaphtalin bildete feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 61° .

Die Analyse gab 35.88 Procent Chlor statt 35.98, entsprechend der Formel $C_{10}H_6Cl_2$.

Das Dichlornaphtalin wurde mit Salpetersäure in geschlossenen Röhren oxydirt. Beim Verdampfen der Lösung resultirte eine honigähnliche Masse, woraus ich ein wenig eines phtalsäureähnlichen Körpers erhalten konnte. Beim Erhitzen mit Kalk zeigte sich die Säure ganz frei von Chlor. Es war somit Phtalsäure, nicht wie ich erwartete Dichlorphtalsäure.

Es ist, besonders durch die Untersuchungen von Claus sehr wahrscheinlich, dass das β_1 — β_2 -Dichlornaphtalin den Schmelzpunkt 61° hat, aber ich habe Dichlornaphtaline von diesem Schmelzpunkt aus zwei verschiedenen Nitronaphtalin- β -sulfonsäuren erhalten, woraus zu folgen scheint, dass es entweder zwei isomere Dichlornaphtaline von dem Schmelzpunkt 61° giebt oder das eine Molecularveränderung bei meinen Versuchen mit Phosphorpentachlorid eingetreten ist.

Wäre nun das aus Dichlornaphtylamin erhaltene Dichlornaphtalin ein β_1 — β_2 -Derivat, so ist auch das Dichlornaphtylamin ein α_1 - β_1 - β_2 -Derivat.

Monochlornaphtylamin aus Dichlornaphtylamin.

Erwärmt man Dichloracet- α -naphtalid, mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nach kürzerer Zeit eine Lösung, die beim Erkalten dünne, glänzende Blättchen absetzt. Diese Verbindung ist

Zinnchlorür-monochlornaphtylaminchlorhydrat,
 $C_{10}H_6ClNH_2HCl + SnCl_2$.

Dieses Doppelsalz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Sn	29.39	29.26 pCt.
Cl	26.56 (fällbares)	26.40 » ($\frac{3}{4}$ d. Chlorgeh.)

Behandelt man das Zinndoppelsalz mit Wasser, so erhält man eine Emulsion, woraus sich Nadeln von Monochlornaphtylamin bald absetzen.

Monochlornaphtylamin bildet dünne, weisse Nadeln, die bei 56° schmelzen. Es ist wenig in kochendem Wasser löslich, und verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Es löst sich sehr leicht in Weingeist. An der Luft färbt es sich röthlich. Es besitzt einen äusserst unangenehm fäcalen Geruch.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
N	7.61 7.74 —	7.89 pCt.
Cl	— — 20.03	19.95 »

Das Monochlornaphtylamin giebt mit Säuren krystallisirende Salze, doch werden diese von Wasser leicht und vollständig zersetzt.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_6ClNH_2HCl + H_2O$

bildet seidenglänzende Nadeln. Bei der Analyse wurde die berechnete Menge 15.27 pCt. fällbares Chlor erhalten.

Das Sulfat $C_{10}H_6ClNH_2.H_2SO_4 + H_2O$,

krystallisirt ebenfalls in feinen weissen Nadeln. Die Analyse gab 10.41 pCt. Säure, berechnet 10.91 pCt. Die Formel mit $2H_2O$ fordert 10.28 pCt.

Man kennt bisher noch zwei Monochlornaphtylamine, nämlich das von Atterberg dargestellte $\alpha_1 - \alpha_2$ von dem Schmelzpunkt 85° , 86° und $\alpha_1 = \alpha_2$ vom Schmelzpunkt 94° . Beide sind von dem oben beschriebenen, welches $\alpha_1\text{NH}_2 - \beta_1\text{Cl}$ oder $\alpha_1\text{NH}_2 - \beta_2\text{Cl}$ sein muss, verschieden.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung ist Herr A. Sjöström mir behülflich gewesen und sage ich ihm dafür meinen besten Dank.

Upsala, im Januar 1887, Universitätslaboratorium.

98. A. Hanssen: Beiträge zur Kenntniss des Brucins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 14. Februar 1887.)

In meiner letzten Mittheilung über Mononitrobrucin wurde bereits erwähnt, dass dasselbe mit Brom in salzsaurer Lösung behandelt unter Entwicklung von Brompikrin einen krystallinischen, farblosen Körper lieferte, welcher mit Salpetersäure keine Farbenreaction mehr gab. Es wurde damals angekündigt, dass der Verlauf dieser Reaction näher studirt werden sollte. Eine dahingehende Untersuchung zeigte jedoch bald, dass auf diesem Wege schwer die gestellte Aufgabe gelöst werden würde. Die Ausbeute an dem betreffenden Reactionsproduct war, indem der grösste Theil des Nitrobrucins durch Brom in einen braunen nicht krystallisationsfähigen Lack übergeführt wurde, stets eine so geringe, dass man bald zu der Ueberzeugung gelangte, dass die Beschaffung des Untersuchungsmaterials mit viel Schwierigkeiten verknüpft sein müsste.

Die grosse Aehnlichkeit, welche das Kakothelin in vielen Beziehungen mit dem Mononitrobrucin besitzt, liess nun erwarten, dass sich vielleicht dasselbe auch gegen Brom analog, wie dieses, verhalten würde. Zu gleicher Zeit war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Kakothelin beständiger gegen Brom wie das Mononitroproduct im Stande sein könnte, eine befriedigende Ausbeute des gewünschten Untersuchungsobjectes zu liefern. Diese Hoffnung bestätigte sich in vollem Maasse. Mit dem Studium dieser Reaction schien es zweckmässig, eine weitere Untersuchung des Kakothelins zu verbinden, und zwar zu prüfen, welche Veränderung dasselbe durch oxydirende und reducirende Reagentien erleidet. Durch eine spätere Vergleichung der