

287. J. Annenheim: Ueber substituirte Naphtylendiamine.

(Eingegangen am 28. April.)

Seit die Herren Merz und Weith die ersten Resultate ihrer Untersuchung über Umwandlung der Phenole in Amine veröffentlicht haben¹⁾, nachdem allerdings schon vorher (21. Februar 1880) die Badische Anilin- und Soda-fabrik und wenige Wochen später (22. April 1880) Oehler in Offenbach diesbezügliche Patentgesuche in Berlin eingereicht hatten, ist dieselbe Reactionsmethode von verschiedenen Seiten und in mannigfaltiger Weise benutzt worden.

Während die Bestrebungen aller Obengenannten zunächst nur dahin gingen, aus monohydroxylirtem Benzol und Naphtalin einfache oder substituirte Monamine zu erhalten, hat später A. Calm²⁾ mit Erfolg versucht, aus dihydroxylirtem Benzol substituirte Diamine herzustellen. So erhielt er aus Resorcin neben anderem:

»Diphenyl-m-phenylen-diamin«

und aus Hydrochinon:

»Diphenyl-p-phenylen-diamin«.

In Fortführung und Ergänzung dieser Arbeit veröffentlichten später die Herren A. Hatschek und A. Zega³⁾ die Resultate ihrer Untersuchung über

»Di-p-tolyl-m-phenylen-diamin

und

»Di-p-tolyl-p-phenylen-diamin«.

Es schien mir nun, sowohl vom technischen wie vom wissenschaftlichen Standpunkte aus, von Interesse, zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen auch die Bioxynaphtaline sich entweder in einfache oder substituirte Diamine umwandeln lassen.

Als Ausgangsmaterial wählte ich Bioxynaphtalin dargestellt nach der Methode von Ebert und Merz⁴⁾.

Indem ich mir erlaube, die Ergebnisse derjenigen Versuche, welche dahin zielten, um durch Erhitzen von Bioxynaphtalin mit Ammoniak nach bekannten Methoden einfaches Naphtylendiamin $C_{10}H_8(NH_2)_2$ zu erhalten, hier zu übergehen und mir vorbehalte, später wieder darauf zurückzukommen, sei mir andererseits gestattet, mich ebenfalls nur auf wenige Mittheilungen über Darstellung und Eigenschaften substituirter Naphtylendiamine beschränken zu dürfen.

¹⁾ Juni 1880, Diese Berichte XIII, 1298.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2786.

³⁾ Journ. pr. Chemie 33. 209 oder Diese Berichte XIX, Ref. 246.

⁴⁾ Diese Berichte IX, 609.

Nach den Angaben von A. Calm ist man genötigt, bei der Umwandlung von Resorcin in Diphenyl-*m*-phenylenldiamin relativ hoch zu erhitzen und starke Condensationsmittel anzuwenden. Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass bei Bioxynaphthalin weder das eine noch das andere erforderlich ist. Erhitzt man Bioxynaphthalin mit Anilin, so genügt ein Zusatz von salzsaurem Anilin vollkommen, um die Condensation zu bewirken; die Anwendung von wasserentziehenden Substanzen, wie Chlorzink, Chlorealcium u. s. w. ist überflüssig, und die Reaction vollzieht sich schon weit unter dem Siedepunkt des Anilins. Ein weiterer Unterschied besteht ferner darin, dass beim Naphtalin-derivat mit Leichtigkeit beide Hydroxylgruppen eliminiert, durch Aminreste ersetzt und so direct Diamine erhalten werden können. Auf diese Weise ist es mir gelungen, durch Behandlung von Bioxynaphthalin mit Anilin, Para- und Orthotoluidin, Xylidin u. s. w. und deren salzsauren Salzen eine ganze Reihe neuer Verbindungen zu erhalten, von denen einstweilen nur Diphenylnaphylenldiamin und Para-ditolyl-naphylenldiamin beschrieben werden sollen.

I. Diphenylnaphylenldiamin, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmäßig folgendermassen:

Eine Mischung von 16 g Bioxynaphthalin, 37 g Anilin und 13 g salzsaurem Anilin (oder auch eine entsprechende Menge wässriger Salzsäure) wird auf dem Oelbad bei einer Temperatur von etwa 145 bis 160° so lange erhitzt, als noch Wasser austritt, nachher zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit Salzsäure behandelt, gewaschen, gepresst und getrocknet.

Es mag wohl überflüssig erscheinen, besonders anzuführen, dass obige Zahlen nach verschiedenen Richtungen hin wesentlich geändert werden können. Will man die neue Verbindung in chemisch reinem Zustand erhalten, so krystallisiert man das Rohproduct zunächst aus siedendem Toluol, dann aus Eisessig und zum Schluss zwei- bis dreimal aus siedendem Alkohol um.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3006 g Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer im Sauerstoffstrom verbrannt ergaben an Kohlensäure = 0.9392 g entsprechend 85.19 pCt. Kohlenstoff und 0.1640 g Wasser entsprechend 5.95 pCt. Wasserstoff.

II. 0.3492 g Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer im Kohlensäurestrom verbrannte ergaben an Stickstoffgas 29.2 ccm bei 24° C. und einem Barometerstand von 740.6 mm entsprechend 9.14 pCt. Stickstoff.

Die chemische Formel: $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$ verlangt:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₂	264	85.16	85.19	— pCt.
H ₁₈	18	5.80	5.95	— »
N ₂	28	9.03	—	9.14 »
M	310.			

Diphenylnaphtylendiamin ist ein weisser, fester, silberglänzender Körper, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in kaltem Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, ziemlich leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, siedendem Eisessig, Benzol, Toluol, Xylol, Cumol u. s. w., aber andererseits wiederum unlöslich in Ligroin. Zur Krystallisation kann man mit gleichem Vortheil anwenden entweder siedenden Aethyl- und Amylalkohol oder siedendes Benzol, Toluol oder Eisessig.

Die Krystalle bilden feine, glänzende Blättchen, aber von sehr unbestimmter, undeutlicher Begrenzung. Die neue Verbindung, deren Schmelzpunkt zwischen 163 — 164° (uncorr.) liegt, ist eine ziemlich reactionsfähige Substanz; bereits liegen eine Anzahl Derivate vor, über die später berichtet werden soll.

Eigenthümlich und charakteristisch ist das Verhalten zu Chlorzink. Vermischt man etwas Diphenylnaphtylendiamin mit festem Chlorzink, so entsteht schon beim einfachen Zusammenreiben, ganz besonders aber beim Erwärmen eine schöne fuchsinothe Färbung, die aber beim Stehen an der Luft allmäblich, bei Zusatz von Wasser sofort wieder verschwindet.

II. Para-Ditolylnaphtylendiamin, $C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH \\ | \\ NHC_7H_7 \end{matrix} \begin{matrix} H_7 \\ | \\ NHC_7H_7 \end{matrix}$

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in ganz gleicher Weise wie diejenige der vorigen, indem man entsprechende Mengen von Dioxynaphtalin, Paratoluidin und salzaurem Paratoluidin zusammen erhitzt. Die Reinigung hingegen gestaltet sich etwas anders, weil der neue Körper fast in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Am besten behandelt man das rohe Reactionsgemisch zuerst mit Wasser und Salzsäure, dann wiederholt mit kaltem oder heissem Alkohol, welcher die Hauptmenge der Unreinigkeiten entfernt, und krystallisiert schliesslich aus siedendem Xylol oder noch besser aus Cumol um.

Para-ditolylnaphtylendiamin ist im reinen Zustand ein prachtvoller, schneeweisser, fester Körper, unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, ebenso fast unlöslich in den meisten früher angegebenen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w.

Nur siedendes Xylool und Cuimol machen eine Ausnahme, indem man mit Hilfe dieser Lösungsmittel den Körper in feinen Nadeln kry stallisiert erhalten kann.

Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch; er wurde gefunden bei 236 bis 237° (uncorr.).

Dem Chlorzink gegenüber verhält sich die Substanz wie das Aniliunderivat, indem sie beim Erhitzen eine rothe Färbung annimmt.

Der Inhalt dieser Mittheilungen bildet den Gegenstand eines Patentgesuches des Hauses Durand & Huguenin in Basel und ist dasselbe schon am 22. September 1886 beim Patentamt in Berlin eingereicht worden.

Basel, den 24. April 1887.

288. Ad. Claus: Ueber aromatische Aethylendiketone und alkylirte Benzoyl- β -propionsäuren.

(Eingegangen am 28. April.)

Man erhält die in der Ueberschrift genannten Verbindungen, wenn man aromatische Kohlenwasserstoffe mit Succinylchlorid der Einwirkung von Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff in der Art unterwirft, wie es früher¹⁾ angegeben ist; und zwar erhält man im Allgemeinen als Hauptproduct das Diketon, wenn ein Ueberschuss, d. h. mehr als 2 Moleküle, des Kohlenwasserstoffs zur Anwendung kommt, während bei Anwendung von nur 1 Molekül Kohlenwasserstoff vorwiegend γ -Ketoncarbonsäurechlorid gebildet wird, insofern dann nur die eine Carboxychloridgruppe des Bernsteinsäurechlorids zur Umsetzung gelangt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Werner²⁾ habe ich zunächst mit Benzol und mit Metaxylool die Reaction ausgeführt; und dabei hat sich herausgestellt, dass, während der letztere Kohlenwasserstoff ziemlich glatt und mit Bietung einer ziemlich befriedigenden Ausbeute reagirt, Benzol dasselbe nicht in gleicher Weise thut, vielmehr nur eine äusserst mangelhafte Ausbeute, besonders an Diketon, gewährt. Das stimmt auch mit der früheren Angabe von Nölting & Kohn³⁾

¹⁾ Claus & Wollner, diese Berichte XVIII, 1856.

²⁾ Vergl. Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br. 1887.

³⁾ Diese Berichte XIX, 146.