Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXXXV. Ueber Chlor- und Bromderivate des β -Naphtylamins;

von

Ad. Claus und O. Jäck.¹⁾

Wie aus den Untersuchungen von Claus und Philipson²⁾ hervorgeht, gelingt es nicht in der gleichen Weise, wie durch Brom aus dem β -Acetnaphthalid das (1—6)-Dibromderivat dargestellt wird, auch durch Einwirkung von Chlor die entsprechende (1—6)-Dichlorverbindung zu erhalten; vielmehr geht die Chlorirung des (2)-Acetnaphthalids in Eisessig-, Chloroform-Lösung u. dergl. immer nur bis zur Bildung des Mono-(1)-substitutionsproduktes und von diesem wird dann bei weiterem Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung das schön krystallisirende Tetrachlor-Additionsprodukt erzeugt.

Wird dagegen in die Auflösung von β -Naphtylamin als Sulfat in 80procent. Schwefelsäure unter Eiskühlung Chlor (2 Mol.) eingeleitet, so entsteht ein Dichlornaphtylamin, das sich jedoch nach unseren Untersuchungen als die (5—8)-Dichlor-2-amidoverbindung des Naphthalins definirt hat.

Demgegenüber warf sich die interessante Frage auf, ob die Bromirung des β -Naphtylamins in Schwefelsäure in dem

¹⁾ Oskar Jäck, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1892.

²⁾ Dies. Journ. [2] 43, 58 ff.

gleichen Sinne verlaufen, ob auch hier die Stellung der eintretenden Bromatome eine andere, wie beim Bromiren in Eisessiglösung, werden würde. Wie erwartet, hat sich ergeben ¹⁾, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass die Bromirung immer in demselben Sinne, d. h. auch in Schwefelsäurelösung, unter Besetzung der Stellen 1 und 6 erfolgt.

Zu den betreffenden Versuchen wurde β -Naphthylaminsulfat fein angerieben in sein 100faches Gewicht 80proc. Schwefelsäure eingetragen und, da sich zeigte, dass auch bei starkem Schütteln eingetropft Brom an den Berührungsstellen oxydirend und verharzend einwirkt, so wurde — übrigens auch, um unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen, wie bei der Reaction mit Chlor, zu arbeiten — durch die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit ein mit Bromdämpfen gesättigter, trockner Luftstrom hindurchgesaugt. Dadurch gelang es, wie gesagt, in ziemlich guter Ausbeute und glatter Reaction das (1—6)-Dibrom-(2)-amidonaphtalin zu erhalten und also in schlagendster Weise definitiv zu constatiren, dass hier für die Einwirkung von Brom ganz anders orientirende Verhältnisse maassgebend sind, als sie bei der Einwirkung von Chlor zur Geltung kommen. — Im Uebrigen ist aber der Verlauf der Bromirung in Schwefelsäure doch auch nicht der gleiche, wie in Eisessig u. s. w., denn wenn man das einfach bromirte β -Naphthylamin, welches nachgewiesenermaassen beim Bromiren in Eisessig u. s. w. als erstes Produkt entsteht, also das (1)-Brom-2-naphthylamin in Schwefelsäure der weiteren Einwirkung von Brom aussetzt, dann vollzieht sich nicht, wie in Eisessig- oder Chloroformlösung, glatt die Weiterbromirung, im Gegentheil, dann erhält man keine Spur der im anderen Fall entstehenden (1—6)-Dibromverbindung und, soweit das Material nicht verharzt ist, lässt sich überhaupt als krystallisirende Substanz nur unverändertes Monobromnaphthylamin wiedergewinnen. Ebenso aber tritt dem entsprechend andererseits beim Bromiren des β -Naphthylamins in Schwefelsäurelösung offenbar von vornherein gleich die zweifache Bromirung auf einmal ein, denn wenn man den Bromirungsversuch unterbricht, sobald erst 1 Mol. zur Einwirkung

¹⁾ Inzwischen ist von Michaelis, Ber. 26, 2721, auch in Salzsäurelösung die Bromirung des β -Naphthylamins ausgeführt und dabei als Produkt das (1—6)-Dibromderivat erhalten worden.

gebracht ist, so findet man doch nur das bei 121° schmelzende (1—6)-Dibromnaphtylamin vor, während die entsprechende Menge β -Naphtylamin noch unangegriffen geblieben, also unverändert ist, aber keine Spur einer Monobromverbindung ist nachzuweisen.

Stellt man den analogen Versuch der Einwirkung von Chlor auf Mono-(1)-chlor-, resp. Mono-(1)-brom- β -naphtylamin in Schwefelsäurelösung an, so ist auch hier eine weitere glatte Substitution dieser Verbindung nicht zu erzielen; und dem entsprechend wird auch beim Chloriren des β -Naphtylamins in Schwefelsäurelösung, wie wir wiederholt constatirt haben, ein Monochlorderivat als erstes intermediäres Produkt nicht gebildet, ist wenigstens in keinem Stadium der Chlorirungsreaction, auch nicht in geringster Menge, nachzuweisen. Es entsteht also auch beim Chloriren sogleich auf einmal das Dichlorsubstitutionsprodukt, und während demnach in dieser Beziehung der Einfluss der Schwefelsäure als Lösungsmittel auf die Substitution für beide Halogene der gleiche ist, nämlich eine auf einmal erfolgende Doppelsubstitution beider bedingt, stellt sich andererseits, wie oben gezeigt, in Bezug auf die Orientirungsverhältnisse der Einfluss, welchen die Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel ausübt, für die beiden Halogene Chlor und Brom durchaus und principiell verschieden.

Den von Claus und Philipson für das von ihnen in Schwefelsäurelösung erhaltene Dichlornaphtylamin erbrachten Stellungsnachweisen als (5—8)-Dichlor-(2)-amido-¹⁾verbindung¹⁾ haben wir noch eine weitere Ortsbestimmung hinzugefügt, indem wir die Amidogruppe vermittelst der Diazoreaction durch Chlor ersetzt und die so erhaltene Trichlorverbindung als

(2. 5. 8.)-Trichlornaphtalin:

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 43, 60 ff.

intendificirt haben. Bei der Umsetzung der aus dem Amin in normaler Weise erhaltenen Diazoverbindung mit Kupferchlorür entsteht in guter Ausbeute das Trichlorprodukt, das durch Destillation mit Wasserdampf, Ausschütteln mit Natronlauge (zum Entfernen von etwa vorhandenem Phenol) und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 67° — 68° bildet. Bei der Sublimation liefert dieses Präparat ebenfalls wieder schöne farblose Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt zu 69° festgestellt wurde. Bei der Chlorbestimmung ergab sich folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_3$:	Gefunden:
Cl	46,0	45,9 %.

Nach allen Eigenschaften ist diese Verbindung identisch mit dem Trichlornaphtalin, welches von Armstrong und Wynne¹⁾ aus der (1)-Naphtylamin-(4-7)-disulfonsäure durch Austausch der 3 Substituenten gegen Chlor dargestellt, und für welches von diesen Autoren der Schmelzpt. 65° — 67° angegeben ist.

Sodann haben wir das eingehendere Studium des von Claus und Philipson²⁾ dargestellten

(1)-Chlor-(2)-acetnaphtalid tetrachlorids aufgenommen.

Diese schön krystallirende, bei etwa 140° — 145° unter Zersetzung schmelzende Verbindung wird am besten, nahezu in quantitativer Ausbeute, gewonnen, wenn man unter guter Eiskühlung in die Chloroformlösung des (o- α)-Chlor- β -acetnaphtalids genau die berechnete Menge Chlor, unter Vermeidung eines Ueberschusses, einleitet. Es scheidet sich dann das Additionsprodukt in schneeweissen, vollkommen reinen Krystallen reichlich aus. — Wird dagegen bei etwa $+10^{\circ}$ ein Ueberschuss von Chlor eingeleitet, dann krystallisirt alsbald nur wenig Tetrachlorid aus und erst nachdem die citronengelb gefärbte Reactionsflüssigkeit im geschlossenen Gefäss einige Tage gestanden hat, erhält man mehr von der Verbindung, und zwar in wasserhellen Pyramiden auskrystallisirt; lässt man

¹⁾ Chem. Centralbl. 1890, 646.

²⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 43, 58.

aber die Lösung an der Luft eindunsten, dann resultirt ausschliesslich ein gelbes Harz, aus dem etwas in krystallinischer Form zu gewinnen bis jetzt nicht gelungen ist.

Schon Claus und Philipson haben hervorgehoben, dass man aus Alkohol dieses Tetrachlorid nicht umkrystallisiren kann, da es sich beim Behandeln mit diesem Lösungsmittel unter Salzsäureentwicklung zersetzt und dann schliesslich nur roth bis braun gefärbte, verharzte, mehr ölige Massen wieder erhalten lässt. Aehnlicher Art sind auch die Produkte, die aus der Behandlung mit Kali oder Natron in alkoholischer Lösung hervorgehen; weder in der Kälte und noch weniger in der Wärme gelingt es, solange Alkohol mit in's Spiel kommt, definirbare Substanzen in nennenswerther Menge zu erzielen, und erst seitdem wir die Alkalien in reinwässriger Lösung zur Einwirkung gebracht haben, ist es möglich geworden, fassbare, krystallisirende Umsetzungsderivate aus dem Tetrachloradditionsprodukt der Untersuchung zugänglich zu machen; und zwar verläuft die Einwirkung der wässrigen Alkalien wesentlich in zwei verschiedenen Richtungen, je nachdem man mit einem Ueberschuss von Alkali und in der Hitze, oder mit den genau zur Abspaltung von einem, resp. zwei Molekülen Salzsäure sich berechnenden Mengen des Alkalis und bei gemässigter Temperatur arbeitet.

Wird das (1)-Chlor-(2)-acetonaphtalid-tetrachlorid mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge gekocht, so färbt sich bald die ganze Masse intensiv roth, und nach etwa halbstündigem Kochen ist das zur Reaction gebrachte Material zum weitaus grössten Theil in Lösung gegangen und nur ein verhältnissmässig recht geringer Rückstand, aus einer rothen, harzigen Masse und geringen Mengen eines krystallinischen Pulvers bestehend, ist ungelöst zurückgeblieben. — Diese letztere Verbindung rührt offenbar davon her, dass nicht überall die Einwirkung des grösseren Ueberschusses Alkali zur Geltung kam; sie ist weiter unten beschrieben als das Präparat, welches aus dem Produkt der Einwirkung von 2 Mol. Natron auf das Tetrachlorid durch Entacetylirung entsteht.

Das Hauptprodukt, welches durch überschüssige Natronlauge beim Kochen aus dem Tetrachlorid gebildet wird, be-

findet sich als Natriumverbindung in der rothen Reactionsflüssigkeit gelöst und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Salzsäure unter Entfärbung der Lösung als citronengelber, flockiger Niederschlag. Diese Verbindung, die sich nach dem Auswaschen und Trocknen bei der qualitativen Prüfung zunächst als stickstofffrei erwies, ist in Wasser, aber auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Petroläther etc., nur wenig löslich und kann überhaupt nicht wohl auf nassem Weg gereinigt und umkrystallisirt werden. Dagegen besitzt sie sehr grosse Sublimationsfähigkeit und sublimirt etwa gegen 100° zu prachtvollen, gelben, meist federförmig verzweigten Nadeln, die sich beim Erhitzen auf 120° bräunen und bei gesteigerter Temperatur zu einer harzigen Masse zerfliessen. — Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung kaum flüchtig, entwickelt in der Wärme einen schwachen chinonartigen Geruch und löst sich in wässrigen Alkalien, auch in Ammoniak, mit Leichtigkeit zu dunkelrothen Flüssigkeiten, die offenbar die Alkalisalze enthalten.

Zu erwähnen ist noch, dass sich die neue Verbindung noch am besten in geschmolzenem Naphtalin auflöst und aus derartigen erstarrten Lösungen beim Auflösen des Naphtalins in Alkohol in schönen, goldgelben Krystallblättchen als Rückstand erhalten wird.

Die analytischen Resultate, welche Dr. Jäck bei der Verbrennung und bei der Chlorbestimmung unseres Präparats erhalten hat, schliessen die naheliegende Voraussetzung, dass wir es in ihm mit einem gechlorten Naphtochinon oder überhaupt mit einer noch den Naphtalinkern enthaltenden Verbindung zu thun hätten, mit Bestimmtheit aus, weisen dagegen auf die Zusammensetzung eines Indenderivats etwa der Formel:

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClO}_2$:	Gefunden:
C	59,8	59,7 %
H	2,7	3,2 „
Cl	19,7	20,2 % — 20,5 %

Das Natriumsalz ist in Wasser recht leicht löslich und krystallisirt nur aus ganz concentrirter, tiefdunkelrother Lösung in Form kleiner, blutrother Nadeln.

Das Baryumsalz dagegen ist schwerer löslich und scheidet sich aus den heiss bereiteten Lösungen beim Erkalten in kupferfarbigen Krystallnadeln ab, deren Baryumgehalt (zu 26% bis 27% bei vorläufiger Bestimmung gefunden) sich allerdings ebenso gut, wie auf die oben gegebene Zusammensetzung eines Indenderivats, auch auf die Chlornaphtochinonformel beziehen liesse.

Uebrigens ist das eingehendere Studium dieser interessanten Verbindung wieder aufgenommen, und so mögen weitere Betrachtungen für später vorbehalten bleiben.

Erwärmt man das Tetrachlorid mit der für die Abspaltung von genau einem Molekül Chlorwasserstoff sich berechnenden Menge Natronlauge in ziemlich concentrirter, wässriger Lösung unter stetigem Schütteln des Gefässes, so färbt sich die Flüssigkeit nur ganz schwach roth und löst überhaupt nur sehr wenig von der suspendirt bleibenden organischen Substanz auf, die während der Reaction eine graurothe Farbe annimmt. Wenn man etwa eine Stunde lang die Masse digerirt hat, ist die Reaction vollendet, und je nach der Temperatur, bei der sie ihren Verlauf genommen hat, sind es hauptsächlich drei isomere Substanzen, die als Produkte erhalten werden.

Theoretisch leiten sich für die folgende Formel des (1)-Chlor-(2)-acetnaphtalid-Tetrachlorids:

unter der Voraussetzung, dass das sich abspaltende Salzsäuremolekül immer nur von einem Wasserstoffatom und einem Chloratom gebildet werden kann, die zu einander in Ortho- oder in Para-Beziehung stehen, vier verschiedene Möglichkeiten ab, wie das die folgenden vier Schemata der sich demgemäss als mögliche Produkte ableitenden vier isomeren

Dichlor-(2)-acetanilid-Dichloride
ausdrücken:

8 Claus u. Jäck: Ueber Chlor- u. Bromderivate etc.

I. Cl von C₁+H von C₄=HCl:

II. Cl von C₂+H von C₃=HCl:

III. Cl von C₃+H von C₄=HCl:

IV. Cl von C₄ u. H von C₃=HCl:

Diese vier isomeren Dichlor-(2)acetnaphtalid-Dichloride bilden zwei, ihrem Verhalten nach wesentlich verschiedene Klassen von Dichloriden. Die den Formeln I und II entsprechenden Verbindungen können noch einmal glatt Salzsäure abspalten so, dass beide in das nämliche (1.3.4)-Trichlor-(2)-acetnaphtalid übergehen nach den folgenden Schemata:

Ia. Cl von C₂+H von C₃=HCl:

IIa. Cl von C₁+H von C₄=HCl:

Die den Formeln III und IV entsprechenden Verbindungen dagegen können nur unter tiefergehender Zersetzung Salzsäure entwickeln.

Dass von den drei weiter unten beschriebenen Dichlor-acetnaphtaliddichloriden, die wir aus dem Tetrachlorid erhalten haben, zwei die durch die Formeln I und II ausgedrückten

Verbindungen der ersten Klasse repräsentiren, während das dritte erhaltene Dichlorid einer der durch die Formeln III und IV dargestellten Verbindungen der zweiten Klasse entspricht, das geht unzweifelhaft aus dem Verhalten der einzelnen Verbindungen bei ihren unter Salzsäureentwicklung verlaufenden Zersetzungsreactionen hervor. Welche specielle Structur aber jeder einzelnen der drei Isomeren zukommt, das lässt sich aus dem bis jetzt Bekannten noch nicht mit gleicher Sicherheit ableiten.

Wie schon angedeutet, spielt die Temperatur, bei welcher die Einwirkung von 1 Mol. Natron auf das Tetrachlorid durchgeführt wird, eine wesentliche Rolle dabei, welches von den isomeren Dichloracetnaphthaliddichloriden in grösserer Menge entsteht. Wird für die Umsetzung die Temperatur bei etwa 60° gehalten, so dass sie 65° nicht übersteigt, dann bildet sich namentlich die eine Verbindung der ersten Klasse, die im Folgenden als A bezeichnet und durch ihren Schmelzp. 99°—100° charakterisirt ist — neben geringeren Mengen der der zweiten Gruppe dieser Dichloride angehörigen Isomeren (wir bezeichnen sie als B), die bei 154° schmilzt. — Lässt man dagegen die Natronreaction unter Steigerung der Temperatur auf etwa 80° verlaufen, dann wird von A nur sehr wenig gebildet und neben der jetzt in besserer Ausbeute auftretenden Isomeren B vom Schmelzp. 154° entsteht die dritte, wieder der ersten Gruppe der Dichloride angehörende Isomere C, die durch den Schmelzp. 163° charakterisirt ist.

Was die Verarbeitung der Reactionsmassen zur Trennung und Reinigung der einzelnen Produkte betrifft, so ist dieselbe im Ganzen sehr einfach und zunächst für beide Reactionen dieselbe. Nachdem nach beendigter Reaction die ungelöst gebliebenen Produkte filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet sind, werden dieselben zuerst, um alles etwa noch unangegriffen vorhandene Ausgangsmaterial zu entfernen, mit mässig warmem Petroläther, in dem alle drei Chloride nahezu unlöslich sind, ausgezogen. Beim Behandeln des so erhaltenen und getrockneten Rückstandes mit Aether geht wesentlich A in Lösung, während B und C darin so gut wie unlöslich sind. Aus dem in Aether ungelöst gebliebenen Rückstand werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol endlich B und C gewonnen.

Dichlor-(2)-acetonaphtaliddichlorid A, 99°—100°.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, bildet diese Verbindung farblose, meist zu radienförmig angeordneten Gruppen zusammengelagerte Täfelchen, die sich durch ihre grosse Unbeständigkeit auszeichnen und bald nachdem sie aus der ätherischen Lösung entfernt sind, an der Luft Zersetzung erleiden. Das reine Präparat zeigt den Schmelzpunkt 99°—100° und gab bei der Chlorbestimmung folgende Resultate:

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_4NO$:	Gefunden:
Cl	48,69	48,5 %.

Untersucht man das bei der Zersetzung unter Salzsäureentwicklung sich bildende, verharzt erscheinende Produkt etwas genauer, so lassen sich aus demselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht die farblosen, glänzenden Nadelchen des (1.3.4)-Trichlor-(2)-acetonaphtalids herstellen, die als solches durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol, durch ihren bei 220° liegenden Schmelzpunkt und ihre Verseifbarkeit zu (1.3.4)-Tribrom-(2)-naphtylamin charakterisirt sind.

Dichlor-(2)-acetonaphtalid-Dichlorid B, 145°.

In der bereits erwähnten Weise dargestellt, krystallisirt diese Verbindung aus Alkohol in prachtvollen, wasserhellen Pyramidchen, die dem monoklinen System angehören dürften. In Petroläther, wie auch in Aether ist sie so gut wie unlöslich und unterscheidet sich von A auch durch ihre grössere Beständigkeit, denn sie erleidet erst beim Erhitzen auf ihren Schmelzp., 145°, Zersetzung. Bei dieser Zersetzung entwickelt sich allerdings ebenfalls Salzsäure, aber aus dem harzigen Zersetzungsprodukt lässt sich keine Spur von Trichloracetonaphtalid isoliren, sodass hiernach diesem Dichlorid eine, der auf S. 8 unter III und IV aufgeführten Constitutionsformeln zuzuschreiben ist. — Beim längeren Aufbewahren zersetzten sich übrigens allmählich auch die schönen Krystalle dieser Verbindung, indem sie zu einer braunen, schliesslich fast

schwarzen Masse verharzen. — Die Chlorbestimmung des reinen Präparates ergab:

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_4NO$:	Gefunden:
Cl	43,69	44,1 %.

Dichlor-(2)-acetnaphtalid-Dichlorid C, 163°.

Entsteht, wie gezeigt, zugleich mit dem Isomeren B, wenn die Zersetzung des Tetrachloradditionsproduktes mit 1 Mol. Natron sich bei 80° etwa vollzieht. Aus Alkohol bilden sich dicke, am Rande gezackte Aggregate von prismatischen Krystallen, deren Schmelzp. 163° ist. — An Beständigkeit steht diese Verbindung etwa zwischen den Isomeren A und B. Ihre Krystalle bräunen sich an der Luft nach einiger Zeit, und beim Erhitzen beginnt etwa bei 100° eine Salzsäureentwicklung, nach deren Beendigung sich aus dem mit Harz durchsetzten Zersetzungsprodukt mit Leichtigkeit die bei 220° schmelzenden, charakteristischen Krystalle des Trichloracetnaphtalides gewinnen lassen. — Welche von den beiden, oben S. 8 unter I und II aufgeführten Structurformeln diesem Dichlorid C als der beständigeren Verbindung, und welche der leichter zerfallenden Isomeren A zuzuschreiben ist, dürfte vor der Hand wohl noch nicht zu entscheiden sein.

Die Chlorbestimmung dieser Verbindung hatte folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_4NO$:	Gefunden:
Cl	43,69	43,53 %.

(1.3.4)-Trichlor-(2)-acet-
naphtalid:

Ausser in der bereits oben beschriebenen Weise durch Zersetzung der beiden Dichloracetnaphtalid-Dichloride A und C erhält man diese Verbindung auch als directes Umsetzungsprodukt unmittelbar aus dem (1)-Chlor-(2)-acetnaphtalid-Tetrachlorid durch Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure auf einmal, wenn man das Tetrachlorid mit 2 Mol. Natron zur Umsetzung

bringt, und zwar am besten so, dass man das Reaktionsgemisch nach Zugabe einer kleinen Menge Alkohol etwa 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. — Es bildet sich unter diesen Umständen zwar immer in nicht unerheblicher Menge die oben (S. 6) beschriebene Chloroxyinden-Verbindung, an der durch Bildung ihres Natriumsalzes bewirkten intensiven Rothfärbung der wässrigen Lösung unverkennbar. Aber ausserdem verläuft die Reaction, wie es scheint, rasch und glatt, und im Uebrigen ist dieses in die wässrige Lösung gehende Nebenprodukt leicht vollständig von dem ungelöst bleibenden Hauptprodukt zu entfernen, das man nach dem erschöpfenden Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Ausziehen mit Petroläther und mit Aether nur aus heissem Alkohol umzukrystallisiren braucht, um in den ersten Fractionen der Krystallisation das durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Alkohol ausgezeichnete Trichloracetnaphtalid gleich rein, mit dem Schmelzp. 220° zu erhalten, — während aus den alkoholischen Mutterlaugen in den später erfolgenden Krystallisationen das leichter lösliche Entacetylungsprodukt unseres Acetnaphtalids gewonnen wird: das (1.3.4)-Trichlor-(2)-naphtylamin, das in geringer Menge als Nebenprodukt der verseifenden Wirkung der Natronlauge seine Bildung zu verdanken hat.

Das Trichloracetnaphtalid krystallisirt, wie erwähnt, in farblosen, glänzenden Nadelchen, die an der Luft durchaus beständig sind und bei 220° schmelzen. Eine Chlorbestimmung ergab Herrn Dr. Jäck folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{12}H_8Cl_3NO$:	Gefunden:
Cl	36,8	36,7 %.

Durch mehrstündiges Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler wird diese Acetverbindung glatt entacetylirt und aus der concentrirten, alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten das

in feinen, schneeweissen Nadelchen aus, die bei 175° schmelzen. Im Wesentlichen aus demselben Trichlornaphtylamin besteht das schon oben erwähnte Nebenprodukt, das bei der Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf Tetrachlorid in der Siedehitze als in Natronlauge unlösliche Substanz entsteht und beim Umkrystallisiren aus Alkohol leicht die reinen, bei 175° schmelzenden Krystallnadelchen gewinnen lässt. — Beim Kochen mit Eisessig gehen diese Krystalle in die bei 220° schmelzenden Nadeln der im vorigen Kapitel beschriebenen Acetverbindung über. — Im Uebrigen ist die Verbindung recht beständig und scheint namentlich auch der Diazotirung nur schwer zugänglich zu sein.

Die weitere Untersuchung dieses in mancherlei Beziehung interessanten Trichloramins wird eben fortgesetzt. Und dazu sei vorläufig bemerkt, dass auch das (o- α)-Brom- β -acetnaphtalid beim Einleiten von Chlorgas in seine abgekühlte Chloroformlösung mit Leichtigkeit 4 Chloratome addirt und so das

(1)-Brom-(2)-acetnaphtalid-Tetrachlorid:

in farblosen Krystallen erhalten lässt, die im Allgemeinen dem entsprechenden Chloracetnaphtalid-Tetrachlorid sehr ähnlich sind und bei 115° unter Salzsäureentwicklung schmelzen.

Bei einer vorläufigen Halogenbestimmung fand Dr. Jäck den Gesamtgehalt von Chlor + Brom entsprechend den folgenden Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{BrNO}$:	Gefunden:
$4\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 187,6	187,0 %.

Auch das weitere Studium dieser Verbindung bleibt vorbehalten.

(1.6.4.)-Tribrom-(2)-naphtylamin und (6.4.)-Dibrom-(1.2)-naphtochinon. (?)

Für das durch weiteres Bromiren des (1.6)-Dibrom-(2)-naphtylamins am besten in Chloroformlösung entstehende Tribrom- β -naphtylamin hatten die Entdecker¹⁾ dieser Verbindung durch die Oxydation derselben zu β -Bromphtalsäure

¹⁾ Claus u. Philipson, dies. Journ. [2] 43, 57.

(Schmelzp. des Anhydrids = 106°) bereits festgestellt, dass in ihr das dritte Bromatom wieder an den amidirten Ring des Naphtalinkernes angelagert ist, so dass also für sie nur noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Strukturformeln offen bleibt:

Die von uns wieder aufgenommenen Versuche, der Lösung dieser Frage auf dem Wege der Diazotirung näher zu treten, d. h. durch Austausch der Amidogruppe gegen andere Bindungsformen zu bekannten und genau definirten Naphtalinderivaten zu gelangen, haben bislang den in diesem Sinne positiven und direct entscheidenden Nachweis dafür, dass das dritte Bromatom so, wie es in den diesem Kapitel überschriebenen Formeln ausgedrückt ist, die Stellung „4“ einnimmt, allerdings noch nicht geliefert, dürften aber doch andererseits auf Grund der indirecten Schlussfolgerung, die sich zwingend aus bestimmten negativen Resultaten ergibt, kaum einen Zweifel daran gestatten, dass die Stellung, welche von dem dritten Bromatom eingenommen wird, die Stellung „3“ nicht sein kann.

Verläuft im Allgemeinen der Process der Diazotirung unseres Tribromnaphtylamins, wenn unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln bei 0° ausgeführt, durchaus normal und glatt, so lässt sich das Gleiche von der Umsetzung der Diazosalze nicht sagen, vielmehr tritt bei der Umsetzung des Diazosulfats ebenso wie des Diazochlorids, resp. -bromids in noch höherem Grade, als es auch für die Diazoderivate des (1—6)-Dibrom- β -naphtylamins schon früher von Claus und Philipson constatirt worden ist, die Neigung hervor, unter Oxydation die Bindung der (1)- und (2)-Stellung in die β -Chinonbindung übergehen zu lassen. — In Folge dessen ist uns denn bisher der einfache Austausch der Amidogruppe einzig nur gegen Wasserstoff — also unter Bildung von (1—4—6)-Tribromnaphtalin —

gelungen, und auch dieser verläuft nur dann glatt, ohne Nebenreaction, wenn das trockne, aus der Diazotirungslösung abgeschiedene Diazosulfat mit absolutem Alkohol zur Umsetzung gebracht wird; in allen anderen Fällen ging, wenn nicht ausschliesslich, so doch in vorwiegender Menge

(4—6)-Dibrom-(1—2)-
Naphtochinon:

als Produkt aus der Umkochungsreaction hervor.

Zur Darstellung dieser Verbindung werden z. B. 10 Grm. Tribromnaphthylamin mit etwa 40 Grm. concentrirter Salzsäure zu einem feinen Brei angerieben und in die mit noch etwas Wasser verdünnte und auf 0° abgekühlte Masse ein geringer Ueberschuss von Natriumnitrit in concentrirter, wässriger, gleichfalls abgekühlter Lösung unter beständigem Durcharbeiten der Masse in immer kleinen Portionen nach und nach eingetragen. Nach beendiger Zugabe des Nitrits bleibt das Ganze noch einige Stunden in niedriger Temperatur sich selbst überlassen, und wenn die dann ganz klare, goldgelbe Lösung mit der etwa 20fachen Menge Wasser gekocht wird, dann scheidet sich das Chinon in Form eines orangegelben, flockigen Produktes in nahezu berechneter Menge aus. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. nicht sehr löslich und krystallisirt aus einer heissgesättigten Petrolätherlösung in glänzenden, orangegelben Nadelchen oder Blättchen, die sich an der Luft namentlich unter Einwirkung des Lichtes ziemlich rasch bräunen. Auch beim Erhitzen in der Capillare beginnen sie bereits bei 120°—130° sich zu schwärzen, und etwa bei 200° schmelzen sie unter vollständiger Zersetzung.

Die aus Petroläther umkrystallisirte Substanz ergab Herrn Dr. Jäck bei der Analyse das folgende Resultat:

Berechnet für $C_{10}H_4Br_2O_2$:	Gefunden:
Br 50,63	50,64 %.

Aus den Untersuchungen von Zincke und Weltner¹⁾ ist schon ein Dibrom- β -naphtochinon bekannt, das aus dem β -Naphtochinon durch zweimaliges, successive erfolgendes Bromiren, also direct nur durch Bromiren des (3)-Brom-(1—2)-naphtochinons dargestellt und von seinen Entdeckern als das (3—4)-Dibromderivat des β -Naphtochinons definirt worden ist. Von diesem Dibrom- β -naphtochinon, das in rothen Tafeln kry- stallisirt, in Alkohol und Aether zwar auch nur wenig löslich ist, aber bei 172°—173° schmilzt, unterscheidet sich nun das von uns erhaltene Isomere ganz wesentlich und principiell durch sein Verhalten gegen Alkalien, insofern unser Dibromchinon weder beim Kochen mit Aetzalkali, noch mit Ammoniak in Lösung aufgenommen wird, sondern erst bei länger anhaltendem Erhitzen allmählich verharzt und, ohne ein greifbares Produkt zu liefern, schliesslich zerstört wird. Diesem Verhalten unserer Verbindung gegenüber müssen aber namentlich die von Zincke und Weltner (a. a. O.) festgestellten Reactionen des (3)-Brom- β -naphtochinons: durch Alkali glatt in (3)-Brom-(2)-oxy- α -naphtochinon übergeführt zu werden, und mit Ammoniak resp. Anilin in (3)-Brom-(2)-oxy- α -chinonimid, resp. -anilid über- zugehen, von ausschlaggebender Bedeutung für die Auffassung der Stellungsbeziehungen erscheinen. Denn für diese charak- teristischen Reactionen des (3)-Brom-(β)-naphtochinons, welche zum Theil das (3—4)-Dibrom- β -naphtochinon Zincke's nicht mehr zeigt, ist offenbar die Stellung (3) des Bromatoms und zum Theil auch das Nichtbromiren der Stellung (4) das Maas- gebende, wenn man also für unser Tribromnaphtylamin dem dritten Bromatom und dem entsprechend für unser Dibrom- naphtochinon dem zweiten Bromatom die Stellung (3) am Naphtalinkern zuschreiben wollte, dann wäre das Verhalten, welches unser Dibromchinon den Alkalien gegenüber zeigt, nicht wohl zu verstehen; denn dass durch ein zweites, an den anderen Ring des Naphtalinkerns in Stellung (6) gebundenes Bromatom die Reactionsfähigkeit der (3)-Brom-(1—2)-chinon- Gruppe so total aufgehoben, resp. verändert werden sollte, liesse sich doch nicht so einfach erklären, während es anderer- seits bei Annahme der Stellung (4) für das betreffende Brom-

¹⁾ Ber. 19, 2496.

atom in unserem Dibromchinon ganz selbstverständlich ist, dass dasselbe nicht die Reactionseigenschaften eines (3)-Brom-(1—2)-chinons besitzt.

Die Reduction des Chinons zu dem

Dibrom- β -hydrochinon der Structur: $\text{Br}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4 \cdot (\text{OH})_2$,

erfolgt nur bemerkenswerth schwierig, sie geht erst beim Erhitzen des Chinons mit wässriger Schwefligsäure unter Druck vor sich im Rohr bei 120° — 130° . — Das Hydrochinon ist in heissem Wasser reichlich löslich und krystallisirt aus solcher Lösung beim Erkalten in feinen, farblosen, meist zu Flocken zusammengeballten, kleinen Nadelchen, die sich beim Erhitzen im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen zersetzen, ohne zu schmelzen.

Bei der Brombestimmung wurde von Dr. Jäck erhalten:

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$:	Gefunden:
Br	50,31	49,9 %.

Die wässrige Lösung dieses Hydrochinons wird durch Natronlauge und ebenso durch Eisenchlorid unter Bildung von Chinhydron grünviolett gefärbt; sie reducirt gleichfalls ammoniakalische Sibernitratlösung.

(1—4—6)-Tribromnaphthalin.

Wie bereits erwähnt, gelingt es, im Tribromnaphthylamin (S. 14) die Amidogruppe über die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen, wenn man das isolirte trockene Diazosalz mit absolutem Alkohol zur Umsetzung bringt. — Für die Ausführung der Reaction wird beispielsweise folgendermassen verfahren: 5 Grm. Tribrom- β -naphthylamin werden mit 50 Grm. etwa 96procent. Alkohol zerrieben, der Masse ein Gemisch von 6 Grm. Schwefelsäurehydrat mit 30 Grm. desselben Alkohols zugegeben und das Ganze auf 0° abgekühlt. Unter beständigem Umrühren wird die berechnete Menge Natriumnitrit, in möglichst wenig Wasser gelöst, eingetragen. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich das Diazosulfat in Form eines goldgelben, krystallinischen Pulvers abzuscheiden, zur vollständigen

Beendigung der Reaction ist jedoch ein zwölfstündiges Stehen des Gemisches in der Kälte nöthig. Dann wird das ausgeschiedene Diazosalz abgesaugt, rasch auf dem Thonteller getrocknet und mit etwa der zwanzigfachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gekocht, bis die Stickstoffentwicklung aufhört.

Aus der alkoholischen Lösung erhält man beim Eindunsten kleine, helle Krystallnadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos, kaum mehr röthlich gefärbt sind und bei 98° schmelzen. — Aus heissem Wasser krystallisirt diese Verbindung in perlmutterglänzenden Blättchen und zeigt sich in den meisten gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Sublimiren bildet sie feine, weisse Nadeln, deren Schmelzp. bei 96° — 98° liegt.

Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

Berechnet für $C_{10}H_5Br_3$:		Gefunden:
Br	65,7	65,4 %.

Wird die Diazotirung des Tribrom- β -naphtylamins in einer solchen Menge Alkohol vorgenommen, dass das Amin von vornherein gelöst ist und dass auch die gebildete Diazoverbindung gelöst bleibt, so scheidet sich schon bei längerem Stehen in der Kälte unter kaum merklicher Stickstoffentwicklung ein fast weisses, krystallinisches Produkt aus, das im Wesentlichen aus dem Tribromnaphtalin besteht. — Die davon getrennte, gelbe alkoholische Lösung liefert beim Kochen ein Gemisch von Dibromchinon und Tribromnaphtalin.

Freiburg i. B., im December 1897.