

47. R. Nietzki und O. Goll: Ueber Azonaphtalin.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor längerer Zeit hat Laurent unter dem Namen »Naphtase«¹⁾ einen Körper beschrieben, welchen er durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit Aetzkalk darstellte. Derselbe wurde später von Doer²⁾ durch Sublimation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub, von Schichuzky³⁾ durch Erhitzen von α -Naphtylamin mit Bleioxyd erhalten. Nach übereinstimmender Analyse von Doer und Klobukowsky⁴⁾ entspricht die Zusammensetzung des Körpers der einfachsten Formel $C_{10}H_7N$. Er wurde deshalb von letztern Chemikern, sowie auch von Schichuzky als Azonaphtalin $C_{20}H_{14}N_2$ angesehen und figurirt seitdem als solches in allen chemischen Lehr- und Handbüchern.

Obwohl nun nach den vorliegenden Analysen kaum daran zu zweifeln ist, dass dem Körper die obige Zusammensetzung zukommt, sind die, von den verschiedenen Forschern beschriebenen Eigenschaften desselben, nicht solche, wie man sie von einem wirklichen Azonaphtalin erwarten sollte.

Alle Azoverbindungen der Benzolreihe sind stark gefärbt, und da den bekannten Oxy- und Amidoderivaten des Azonaphtalins eine noch stärkere Färbung zukommt, als den entsprechenden Benzolverbindungen, so war zu erwarten, dass das Azonaphtalin mindestens ebenso stark gefärbt ist, als das Azobenzol.

Die Naphtase von Laurent bildet jedoch nach der Beschreibung von Doer und Klobukowsky hellgelbe, bei 275° schmelzende Nadeln, welche in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Da nun die Constitution des Körpers bis jetzt in keiner Weise erwiesen ist, versuchten wir Azonaphtalin aus dem Amidoazonaphtalin durch die Griess'sche Reaktion darzustellen.

Das Ersetzen der Amidogruppe des Amidoazonaphtalins durch Wasserstoff ist, wie wir in Erfahrung gebracht haben, von verschiedenen Seiten ohne Erfolg versucht worden. Vermuthlich ist dasselbe an den den Schwierigkeiten, welche mit der Darstellung der Diazoazoverbindung verbunden sind, gescheitert.

Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es uns durch Zersetzen des α -Diazoazonaphtalins mit kochendem Alkohol einen Körper darzustellen, welcher durch seine Zusammensetzung und Eigenschaften

¹⁾ Laurent, Ann. Chem. Pharm 109, 384.

²⁾ Diese Berichte III, 291.

³⁾ Diese Berichte V, 365.

⁴⁾ Diese Berichte X, 570.

als das α -Azonaphtalin charakterisirt wird, von der Naphtase Laurent's jedoch völlig verschieden ist.

Das Amidoazonaphtalin ist vor längerer Zeit von Perkin und Curch durch Einwirkung von 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Aetzkali auf eine wässrige Lösung von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin dargestellt worden. Wir fanden es als zweckmässig, die Perkin'sche Vorschrift dahin abzuändern, dass wir zu einer ziemlich verdünnten Lösung von 2 Mol. salzsaurem α -Naphtylamin 1 Mol. Nitrit fügten, und alsdann die Flüssigkeit bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzten. Für die weitere Reinigung wurde die ausgefallene Base in heissem Alkohol gelöst, und diese Lösung bis zur Violettfärbung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten schied sich das Sulfat des Amidoazonaphtalins in Gestalt von braunen, grünlichschillernden Blättchen aus.

Den Schmelzpunkt des reinen Amidoazonaphtalins fanden wir übereinstimmend mit G. Schultz gegen 180° , während Perkin und Curch 135° angeben. Letztere Angabe beruht daher wahrscheinlich auf einem Druckfehler.

Durch Erhitzen des Amidoazonaphtalins oder seiner Salze mit Aethylnitrit gelang es uns nicht, die Amidogruppe aus demselben zu entfernen, dagegen führte uns folgende Methode zum Ziel: 1 Theil Amidoazonaphtalinsulfat wurde mit etwa 6 Theilen Schwefelsäure, die mit 25 Theilen Wasser verdünnt war, möglichst fein angeschlemmt, und dem Gemisch nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Nach etwa 12 stündigem Stehen bei einer Temperatur von $10-15^{\circ}$ hatten sich die Krystalle des schwefelsauren Amidoazonaphtalins in eine braune, flockige Substanz: das »Diazoazonaphtalinsulfat« verwandelt. Dasselbe wurde abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit Aetherweingeist gewaschen, und schliesslich mit etwa 60 Theilen 95procentigem Alkohol (auf 1 Theil der Amidoazoverbindung) einige Stunden gekocht. Es fand dabei reichliche Stickstoff- und Aldehyd-Entwickelung statt. Versetzte man die filtrirte weingeistige Lösung mit Wasser, so fiel ein brauner, flockiger Körper aus, welcher zu weiterer Reinigung mit Alkohol und Thierkohle gekocht wurde. Beim vorsichtigen Versetzen der so erhaltenen alkoholischen Lösung mit Wasser schieden sich feine gelbrothe Nadeln aus, welche, da sie im reineren Zustand in Alkohol sehr schwer löslich waren, wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Analyse des Körpers entsprach der Formel des Azonaphtalins:

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$	Gefunden
C	85.11	85.61 pCt.
H	4.96	5.11 »
N	9.96	10.39 »

Das α -Azonaphtalin ist unlöslich in Wasser, es löst sich schwierig in Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Amylalkohol, sehr leicht in Benzol. Aus Eisessig krystallisirt es in feinen, alizarinrothen Nadeln, welche einen bläulichen Dichroismus zeigen, aus Lignoïnbenzol in grösseren dunkelblauschillernden Krystallen. Die Lösungen besitzen eine intensiv orangerothe Farbe, welche der der Azobenzollösung ähnlich ist. Es schmilzt bei 190° und sublimirt schon unterhalb seines Schmelzpunktes in dünnen gelben Blättchen, welche beim Reiben eine zinnoberrothe Farbe annehmen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rein blauer Farbe ¹⁾, und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. Bei der Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub geht es in einen farblosen Körper über, welcher wahrscheinlich das Hydrazonaphtalin ist. Wir beabsichtigen demnächst die Reduktions- und Umlagerungsprodukte des α -Azonaphtalins näher zu untersuchen, und ferner die isomeren desselben, die β - und α - β -Verbindung, sowie gemischte Azokörper der Naphtalin- und Benzolreihe darzustellen.

Basel, Universitätslaboratorium.

48. Ludwig Knorr: Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf Ammoniak und primäre Aminbasen.

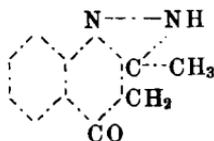
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 30. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Acetessigester lässt sich mit primären und secundären aromatischen Aminbasen zu Chinolinderivaten ²⁾ condensiren.

Bei der Einwirkung des Diacetbernsteinsäureesters auf die aromatischen Amine konnte man dem entsprechend die Bildung von Dichinolinderivaten erwarten.

Wie Acetessigester mit Phenylhydrazin das Methoxychinizin ³⁾ von der Formel



¹⁾ Die Schwefelsäurelösung der Laurent'schen Naphtase ist nach unseren Beobachtungen violett gefärbt.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2593. XVII, 540, 2870.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2597. XVII, 546, 2032.