

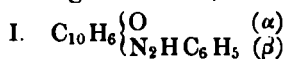
158. T. A. Lawson: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf β -Naphtylamin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

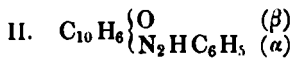
(Eingegangen am 12. März.)

Aus den Untersuchungen von Zincke und Bindewald¹⁾ über die Hydrazinderivate des α - und β -Naphtochinons hat sich die interessante Thatsache ergeben, dass das Derivat des α -Naphtochinons identisch ist mit dem durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf α -Naphtol entstehenden Benzolazo- α -Naphtol.

Das entsprechende Derivat des β -Naphtols ist dagegen nicht identisch mit dem aus dem β -Naphtochinon entstehenden Hydrazid; seinem Verhalten gegen Alkali zufolge kann es keine Hydroxylgruppe mehr enthalten und sind Zincke und Bindewald geneigt es für eine mit dem Hydrazid des β -Naphtochinons isomere Hydrazinverbindung zu halten.²⁾

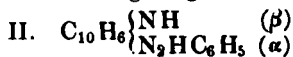
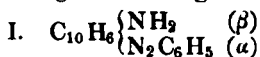


β -Naphtochinonhydrazid



Benzolazo- β -Naphtol.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass sich α - und β -Naphtylamin gegen Diazoverbindungen in ähnlicher Weise verschieden verhalten würden wie α - und β -Naphtol, dass man vom α -Naphtylamin ausgehend eine wirkliche Amidoazoverbindung erhielte, von dem β -Naphtylamin dagegen ein der Formel II entsprechendes Derivat resp. einen den Amidoazoverbindungen angehörenden Körper. Wie bei dem β -Naphtol an Stelle des zu erwartenden Benzolazo- β -Naphtol eine andere Verbindung ($\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{array} \right. ?$) entstand, so war in diesem Fall durch Umlagerung der vielleicht primär entstehenden Amidoazoverbindung die Bildung einer ähnlichen Verbindung möglich.



¹⁾ Diese Berichte XVII, 3026.

²⁾ Ein Beweis für diese Ansicht hat bis jetzt nicht erbracht werden können: die Abspaltung von Hydrazin ist nicht gelungen, sie gelingt aber auch nicht bei dem Hydrazid des β -Naphtochinons und so ist es möglich, dass das β -Naphtochinon sich ähnlich verhält wie das α -Naphtochinon und keine eigentliche Hydrazinverbindung liefert, sondern eine Azoverbindung, deren Constitution zur Zeit unbekannt ist. Bei der Reduktion liefert die Hydrazinverbindung ein Amidonaphtol, welches identisch zu sein scheint mit dem von Liebermann beschriebenen β -Amido- α -Naphtol; die Ueberführung desselben in β -Naphtochinon gelingt nur sehr schwierig, unter Umständen gar nicht.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf α -Naphthylamin ist vielfach studirt worden und es unterliegt keinem Zweifel, dass hier wirkliche Azoverbindungen entstehen, womit einige von mir ausgeführte Versuche durchaus übereinstimmen; es gelingt nicht einmal, bei dieser Reaktion die Diazoamidoverbindungen deren Bildung zu nächst angenommen werden muss, zu fassen.

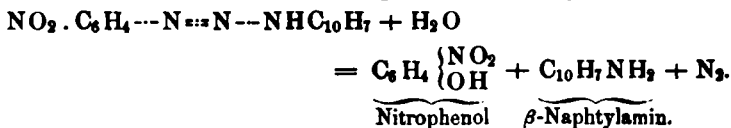
Auch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf β -Naphthylamin ist schon untersucht worden; Griess¹⁾ stellte aus Diazobenzolsulfosäure und β -Naphthylamin die Verbindung, $C_{10}H_8N_2C_6H_4(SO_3H)$, Meldola²⁾ liess Nitrodiazobenzole auf jene Base einwirken.

Griess glaubt eine wahre Azoverbindung $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \overset{I}{N} = \overset{I}{N} C_{10}H_8(NH_2) (\beta) \\ SO_3H \end{array} \right.$

unter Händen gehabt zu haben, Meldola dagegen verwirft für seine Verbindung die Formel einer Amidoazoverbindung, und hält auch das Vorliegen von einer Diazoamidoverbindung für ausgeschlossen wegen der Beständigkeit derselben. Die Fähigkeit der aus *m*-Nitrodiazobenzol und β -Naphthylamin erhaltenen Verbindung eine Nitrosoverbindung zu liefern, veranlasst ihn für dieselbe die Constitution $NO_2C_6H_4N \left\{ \begin{array}{l} NH (\alpha) \\ NH (\beta) \end{array} \right. C_{10}H_8$ anzunehmen.

Aus meinen Versuchen ergibt sich nun, dass die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Diazosalzen auf β -Naphthylamin entstehen aller Wahrscheinlichkeit nach noch Diazoamidoverbindungen sind. Dafür spricht ihr Verhalten beim Kochen mit Säuren, es wird β -Naphthylamin regenerirt und Stickstoff abgespalten.

Dieses konnte sowohl bei der Griess'schen Verbindung aus Diazobenzolsulfosäure und β -Naphthylamin als auch bei Meldola's Verbindung aus *m*-Nitrodiazobenzol und β -Naphthylamin und der von mir aus Diazobenzol und β -Naphthylamin dargestellten beobachtet werden. Die Beständigkeit dieser Diazoamidoverbindungen ist allerdings eine verschiedene. Die Verbindung aus β -Naphthylamin und Diazobenzolsulfat zersetzt sich relativ leicht und dadurch bin ich auch zuerst darauf aufmerksam geworden, dass es möglicherweise eine Diazoamidoverbindung ist; schwerer zersetzt sich schon die Sulfoverbindung, noch schwerer die von Meldola dargestellte. Man muss bei dieser letzteren die Verbindung im Rohr mit einer Säure einschliessen und auf etwa 130° erhitzen, dann aber tritt Spaltung ein im Sinne folgender Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XV, 2191.

²⁾ Journ. chem. Soc. 1884, 107.

Als eine weitere Eigenthümlichkeit der erwähnten Derivate beobachtete ich ihre Fähigkeit Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen zu liefern, welche man bis jetzt bei Diazoamido-Verbindungen meines Wissens nicht beobachtet hat und welche die gewöhnlichen Diazoamido-Verbindungen auch nicht zu liefern scheinen.

Gegen Reduktionsmittel (Zinnchlorür, Zink und Essigsäure, alkoholisches Kali und Zinkstaub) verhalten sich die erwähnten Diazoamido-Verbindungen wie Amidoazo-Verbindungen, resp. wie sich Verbindungen verhalten würden, welche der oben gegebenen Formel II entsprechen; sie geben keine Hydrazine, sondern ein Naphtylendiamin, dessen Entstehung, wenn thatsächlich Diazoamido-Verbindungen vorliegen, nur durch eine Umlagerung während der Reaktion erklärt werden kann, sei es, dass eine Amidoazo-Verbindung, eine der Formel II oder eine der Meldola'schen Formel entsprechende Verbindung entsteht. Es ist mir jedoch nicht gelungen, die Bildung eines Zwischenprodukts nachzuweisen.

Benzoldiazo- β -Naphtylamin¹⁾, $C_{10}H_7NHN=N-C_6H_5$. Zur Darstellung dieser Verbindung verwandte ich krystallisirtes, schwefelsaures Diazobenzol, 20 g desselben wurden in 50 g Wasser gelöst, mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt und 14 g β -Naphtylamin²⁾ in alkoholischer Lösung zugegeben. Der sich abscheidende, nach einiger Zeit krystallinisch werdende rothe Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in lebhaft rothen rhombischen Täfelchen, aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, hellrothen Nadeln. In Wasser ist sie unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure, aus letzterem Lösungsmittel kann sie ebenfalls umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 102—104°.

0.4277 Substanz gaben 0.2022 H₂O und 1.2108 CO₂.

0.2230 Substanz » 33.5 N bei 11° und 750 mm.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₃ N ₃	Gefunden
C	77.77	77.20 — pCt.
H	5.26	5.26 — »
N	17.00	— 17.8 »

Beim Kochen mit alkoholischem Kali bleibt das Benzoldiazo- β -Naphtylamin unverändert.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit schön blauer Farbe, Wasser fällt die Verbindung unverändert wieder aus.

¹⁾ Ich wähle vorläufig diese Bezeichnung, welche der Bildungsweise entspricht.

²⁾ Statt der freien Base kann man ein Salz anwenden mit demselben Resultat.

Mit Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht eine dunkelblau-rote Färbung, auch die Lösung in Essigsäure ist ziemlich dunkel gefärbt.

Diese Farbenänderungen deuten wohl auf eine Bildung von Salzen, welche nur bei grossem Ueberschuss von Säuren existenzfähig sind.

Kocht man die Verbindung mit 20procentiger Schwefelsäure, so geht sie allmählich in Lösung unter Stickstoffentwicklung; Aether entzieht der Lösung Phenol und durch Ammoniak wird β -Naphtylamin (Schmelzpunkt 112°) ausgefällt.

Essigsäureanhydrid zersetzt ebenfalls sehr leicht unter Freiwerden von Stickstoff; es entstehen dunkle schmierige Produkte.

Die Herstellung einer Nitrosoverbindung gelang nicht¹⁾.

Acetylverbindung, $C_{10}H_7N(C_2H_3O)N \equiv NC_6H_5$. Um die Acetylverbindung des Benzoldiazo- β -Naphtylamins zu erhalten, löst man dasselbe in Eisessig und erwärmt kurze Zeit mit wenig Essigsäureanhydrid; Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und längeres Kochen sind zu vermeiden, weil sich dann dunkel gefärbte, schmierige Produkte bilden.

Die Eisessiglösung lässt, mit Wasser versetzt, die Acetylverbindung ausfallen, aus Alkohol umkrystallisirt, wird sie in Form kleiner, rother Nadeln erhalten, welche bei $152-153^{\circ}$ schmelzen.

0.2202 Substanz gaben 0.1073 Wasser und 0.6070 Kohlensäure.

0.1241 Substanz gaben 15 cc Stickstoff bei 12° und 751 mm.

Ber. für $C_{16}H_{12}N_3C_2H_3O$		Gefunden	
C	75.74	75.20	— pCt.
H	4.98	5.40	— »
N	13.95	—	14.18 »

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

Diese Acetylverbindung ist sehr beständig, bei andauerndem Kochen mit alkoholischem Kali liefert sie das Benzoldiazo- β -Naphtylamin zurück.

Benzoylverbindung, $C_{10}H_7N(C_7H_5O)N \equiv NC_6H_5$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man das Benzoldiazo- β -Naphtylamin (1 Th.) mit Benzoësäureanhydrid (2 Th.) in gelinder Wärme zusammenschmilzt.

¹⁾ Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen worden war, dass durch Einwirkung von Diazo- β -Naphtylamin auf Anilin eine mit der oben beschriebenen Verbindung identische Diazoamidoverbindung entstehen konnte, so habe ich salzsaures Diazo- β -Naphtalin auf Anilin einwirken lassen. Man erhielt eine Verbindung von ganz derselben Zusammensetzung, aber von anderen Eigenschaften; fein krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei $148-150^{\circ}$ schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen. Eine Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Diese Verbindung ist eine wirkliche Diazoamidoverbindung.

Der Ueberschuss des Benzoësäureanhydrids wurde mit kaltem Alkohol ausgezogen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält compacte rothe Krystalle bei 162—163° schmelzend.

0.1703 Substanz gaben 0.0771 Wasser und 0.4920 Kohlensäure.

Ber. für	$C_{16}H_{12}N_3C_7H_5O$	Gefunden
C	78.63	78.80 pCt.
H	4.84	5.16 »

Reduktion des Benzoldiazo- β -naphthylamins.

Die Diazoamidoverbindung wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit Zinnchlorür gekocht, bis die Lösung farblos wurde. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Salz des Reduktionsproductes als krystallinisches Pulver aus. Die Reduktion kann auch in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und Essigsäure vorgenommen werden; man filtrirt dann vom überschüssigen Zinkstaub ab und fällt mittelst Schwefelsäure das Sulfat der Base aus.

Die hier entstehende Base hat schon Griess aus der Verbindung von Diazobenzolsulfosäure und β -Naphthylamin erhalten, aber nur wenig über dieselbe mitgetheilt.

Die freie Base wird am besten aus dem salzsauren oder schwefelsauren Salz durch Uebergiessen mit einer Lösung von Natriumcarbonat dargestellt; die Zersetzung tritt rasch ein, man wäscht aus, presst und trocknet schnell.

Ueber die Eigenschaften der freien Base, welche bei 94° schmilzt, habe ich der Angabe von Griess nichts zuzufügen. Gegen Oxydationsmittel reagirt sie sehr leicht, jedoch ist es mir nicht gelungen, einen chinonartigen Körper aus ihr darzustellen; aller Wahrscheinlichkeit nach muss sie jedoch als eine α - β -Verbindung angesehen werden.

Ich habe die Base selbst nicht analysirt, sondern einige Salze und Säurederivate derselben untersucht.

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich. Es krystallisirt in kurzen, gekrümmten Prismen.

0.2749 g Substanz gaben 0.3313 g Chlorsilber.

0.1675 g Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 10° und 744 mm.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{10}H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$	I.	II.
HCl	31.03	30.08	— pCt.
N	12.12	—	11.89 »

Das schwefelsaure Salz scheidet sich in weissen Blättchen aus, wenn man Schwefelsäure zu einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure zugiebt.

0.2774 g Substanz gaben 0.1646 g Baryumsulfat.

0.2084 g Substanz gaben 0.1170 g Baryumsulfat.

0.1979 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 11° und 748 mm.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{10}H_6(NH_2)_2H_2SO_4$		I.	II.	III.
H_2SO_4	23.67	24.94	—	23.61 pCt.
N	13.52	—	13.03	»

Das pikrinsaure Salz fällt als gelbes, krystallinisches Pulver aus und ist in Wasser beinahe unlöslich.

Acetylverbindung.

Man erhält eine Verbindung, $C_{10}H_6(NHC_2H_3O)_2$, wenn man das salzsaure Salz der Base mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium in Eisessig kocht. Das durch Wasser und Ammoniak ausgefällte Produkt krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 234° schmelzenden Nadeln.

0.1501 g Substanz gaben 0.0753 g Wasser und 0.3845 g Kohlensäure.

0.1342 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 11° und 754 mm.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{10}H_6(NHC_2H_3O)_2$		I.	II.	
C	69.42	69.88	—	pCt.
H	5.78	5.59	—	—
N	11.11	—	11.84	—

Benzoylverbindung, $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NHC_7H_5O \end{array} \right.$

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich salzsaures Naphtylen-diamin (1 Theil) mit Benzoësäureanhydrid (2 Theile) bei gelinder Wärme zusammenschmolz. Es entwickelt sich eine reichliche Menge von Benzoylchlorid. Die Masse wurde nach dem Erkalten mit warmem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält ein weisses, krystallinisches Pulver, welches über 280° schmilzt.

0.1106 g Substanz gaben 0.0498 g Wasser und 0.3201 g Kohlensäure.

0.3316 g Substanz gaben 0.1499 g Wasser und 0.9600 g Kohlensäure.

0.4231 g Substanz gaben 39.5 ccm Stickstoff bei 10° und 750 mm.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{17}H_{14}N_2O$		I.	II.	III.
C	78.62	78.93	—	78.88 pCt.
H	5.34	4.97	—	5.00 »
N	10.52	—	11.01	— »

