

**482. T. A. Lawson: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf  $\beta$ -Naphtylamin und über  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiamin.**

[Zweite Mittheilung.]

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 14. August.)

In diesen Berichten<sup>1)</sup> habe ich einige durch Einwirkung von Diazosalzen auf  $\beta$ -Naphtylamin dargestellte Verbindungen beschrieben, welche sich einerseits wie Diazoamidoderivate, andererseits wie Amidoazoderivate resp. wie Abkömmlinge des Naphtalins mit 2 Ammoniakresten als Seitenketten verhalten.

Derselben Klasse von Verbindungen gehört auch das Diazoamido-derivat an, welches durch Einwirkung von Salpetrigsäureamyläther auf  $\beta$ -Naphtylamin entsteht. Es ist identisch mit dem aus Diazo- $\beta$ -Naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin entstehenden Körper und zeigt genau das Verhalten der früher beschriebenen Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamine. Danach scheint das  $\beta$ -Naphtylamin unter allen Umständen Diazoamidoderivate zu liefern, welche in einzelnen Reactionen von den bisher bekannten Diazoamidoverbindungen abweichen.

Das auf die angegebene Weise dargestellte  $\beta$ -Naphtalindiazo- $\beta$ -Naphtylamin  $C_{10}H_7N::N---NHC_{10}H_7$  krystallisirt aus Alkohol in rothgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 149° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Benzol und Eisessig leicht löslich. 0.1499 g Substanz gaben 0.4426 Kohlensäure und 0.0673 Wasser. 0.2081 g Substanz gaben 25.5 cc Stickstoff bei 12° und 743 mm.

	Ber. für $C_{20}H_{15}N_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	80.80	80.52	— pCt.
H	5.06	4.93	— »
N	14.14	—	14.22 »

Beim Kochen mit 20 procentiger Schwefelsäure wird es unter Stickstoffentwicklung zersetzt; mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetyl-, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung.

Die Acetylverbindung  $\left\{ \begin{array}{l} C_{10}H_7N::N \\ \vdots \\ C_{10}H_7NC_2H_3O \end{array} \right.$ , durch Kochen

der essigsäuren Lösung mit etwas Essigsäureanhydrid erhalten, ist in Alkohol und Benzin schwer löslich, leicht löslich in Benzol und krystallisirt daraus in bei 218° schmelzenden Prismen.

0.1745 g Subst. gaben 19.5 cc Stickstoff bei 20° und 744 mm.

	Ber. für $C_{22}H_{17}N_3O$	Gefunden
N	12.38	12.48 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 796.

Die Benzoylverbindung,  $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_{10} \text{H}_7 \text{N} \text{---} \text{N} \\ \text{C}_{10} \text{H}_7 \text{N} \text{C}_7 \text{H}_5 \text{O} \end{array} \right.$ , entsteht leicht

beim Erhitzen der Diazoamidoverbindung mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid. Die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand aus Benzol umkrystallisirt. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht löslich in Benzol, krystallisirt in seideglänzenden, rothen Nadeln, welche bei  $177^{\circ}$  schmelzen.

0.4341 g Subst. gaben 39 ccm Stickstoff bei  $10^{\circ}$  und 750 mm.

Ber. für $\text{C}_{27} \text{H}_{19} \text{N}_3 \text{O}$	Gefunden
N 10.47	10.61 pCt.

Durch Reductionsmittel wird das  $\beta$ -Naphtalindiazo- $\beta$ -Naphtylamin ähnlich dem Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin gespalten; es bildet sich kein Hydrazin sondern  $\beta$ -Naphtylamin und das schon in der ersten Mittheilung erwähnte Naphtylendiamin. Die Reduction wurde in alkoholisch wässriger Lösung mit Zinnchlorür vorgenommen, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die verdünnte Lösung mit Schwefelsäure versetzt und heiss filtrirt. Das schwefelsaure  $\beta$ -Naphtylamin bleibt unter diesen Umständen gelöst, während das schwefelsaure Salz des Naphtylendiamins abgeschieden wird. Die mit kohlen-saurem Natron freigemachte Base schmolz bei  $96^{\circ}$  und gab eine Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei  $234^{\circ}$  gefunden wurde.

Die erwähnte Bildungsweise des  $\beta$ -Naphtalindiazo- $\beta$ -Naphtylamins durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyläther spricht natürlich dafür, dass es sich hier um wirkliche Diazoamidverbindungen handelt und dass der Uebergang in Naphtylendiamin durch vorherige Bildung von Amidoazverbindungen erklärt werden muss. Allein alle Versuche, diese Diazoamidverbindungen in die isomeren Amidoazverbindungen überzuführen, haben nur negative Resultate gegeben.

Um eine solche Umlagerung herbeizuführen, wurde das Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin mit dem 6—7-fachen Gewicht  $\beta$ -Naphtylamin und einem Molekül salzsaurem  $\beta$ -Naphtylamin einige Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt. Es entstand hierbei in sehr geringer Menge ein gelbes Product, welches sich aus Nitrobenzol umkrystallisiren liess, mit Säuren blaue, unbeständige Salze bildete, die gesuchte Azoverbindung aber keinenfalls war.

Ein weiterer Versuch wurde mit Anilin und salzsaurem Anilin angestellt, wobei Amidoazobenzol hätte entstehen müssen. In der Kälte fand keine Reaction statt, ebensowenig bei  $60$ — $70^{\circ}$ ; erst bei  $100^{\circ}$  wirken die Körper auf einander ein. Amidoazobenzol war nicht entstanden, es konnte aber in kleiner Menge eine Verbindung abgeschieden werden, welche bei  $136^{\circ}$  schmolz und aus Benzol in hü-

schen, sechsseitigen Säulen krystallisirte. Grössere Mengen liessen sich indessen auch bei wiederholten Versuchen nicht erhalten.

Darnach geben die beschriebenen Verbindungen unter den Bedingungen, unter welchen die Diazoamidverbindungen in Amidoazoverbindungen übergehen, keine derartigen Derivate.

### Einwirkung von Brom auf die Diazoderivate des $\beta$ -Naphtylamins.

**Bibrom- $\beta$ -Naphtylamin.** In alkoholischer und essigsaurer Lösung werden die erwähnten Diazoverbindungen<sup>1)</sup> durch Brom leicht zersetzt. Es wird Stickstoff frei, gebromte Phenole und ein Bibromnaphtylamin bilden sich; ein Verlauf der Reaction, wie er auch bei anderen Diazoamidverbindungen stattfinden könnte.

Am glattesten verläuft die Reaction in essigsaurer Lösung; das gebromte Naphtylamin scheidet sich aus, während die gebromten Phenole in Lösung bleiben und durch Aether ausgezogen werden können; dieselben sind indessen nicht in reinem Zustand dargestellt worden.

Das Bibrom- $\beta$ -Naphtylamin  $C_{10}H_5Br_2NH_2$  ist in Wasser schwer, in Benzol und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, welche bei  $121^{\circ}$  schmelzen.

Die Analyse ergab:

0.4413 g Subst. gaben	0.6483 $CO_2$	und	0.0869 $H_2O$ ,
0.1030 g Subst. gaben	0.1509 $CO_2$	und	0.0274 $H_2O$ ,
0.2089 g Subst. gaben	8.5 ccm N	bei	$10^{\circ}$ und 746 mm,
0.2070 g Subst. gaben	0.2463 AgBr	entsprechend	0.1095 Br,
0.2153 g Subst. gaben	0.2580 AgBr	entsprechend	0.1146 Br.

Ber. für $C_{10}H_7NBr_2$	Gefunden					pCt.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C 39.86	40.06	39.91	—	—	—	»
H 2.33	2.19	2.91	—	—	—	»
N 4.65	—	—	4.79	—	—	»
Br 53.16	—	—	—	52.89	53.22	»

Die Verbindung ist also ein Dibrom- $\beta$ -Naphtylamin; sie besitzt noch schwach basische Eigenschaften und giebt ein salzsaures und schwefelsaures Salz. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, entsteht eine

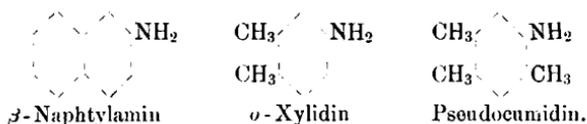
<sup>1)</sup> Die Versuche sind angestellt mit Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin, *m*-Nitrobenzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin, *p*-Sulfosaurem Benzoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin und *p*-Toluoldiazo- $\beta$ -Naphtylamin.

Acetylverbindung, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 208° schmilzt 1).

### Naphtylendiamin aus Diazoamidverbindungen des $\beta$ -Naphtylamins.

Wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, hat bereits Griess diese Verbindung dargestellt; er sieht sie für ein Ortho- $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiamin an, hat aber keine weiteren Versuche mit derselben angestellt. In der neueren Zeit sind nun durch Ladenburg<sup>2)</sup>, Lellmann<sup>3)</sup> und Hinsberg<sup>4)</sup> verschiedene Reactionen bekannt geworden, welche mit einiger Sicherheit erlauben, die Constitution eines Diamins festzustellen und habe ich bei der Untersuchung der erhaltenen Base dieselben in Anwendung gebracht. Das Naphtylendiamin verhält sich Bittermandelöl, Phenanthrenchinon und Benzil gegenüber in der That wie ein Orthodiamin; die von Lellmann angegebene Reaction blieb dagegen aus, mit Senfölen konnte ich keine charakteristischen Verbindungen erhalten. Das saure Salz giebt mit Bittermandelöl auf 100° erhitzt Salzsäure ab; die entstandene Verbindung lässt sich mit Alkohol ausziehen und durch Wasser in weissen Flocken ausfallen. Durch Umkrystallisiren, zuerst aus ammoniakhaltigem Wasser,

1) Die Constitution dieser Diazoverbindungen ist durch die erwähnten Versuche nicht aufgeklärt und sind dieselben nur der Einfachheit wegen vorläufig als Diazoamidoderivate bezeichnet worden. Bis jetzt ist es nicht gelungen, aus andern primären Aminen Diazoamidverbindungen darzustellen, welche in ihrem Verhalten mit denen des  $\beta$ -Naphtylamins übereinstimmen. Am nächsten lagen Versuche mit den Aminen des *o*-Xylols und Pseudocumols, welche in ihrer Constitution einige Aehnlichkeit mit dem  $\beta$ -Naphtylamin besitzen:



Mit salpetrigsaurem Amyl geben dieselben aber Diazoamidverbindungen, welche bei der Reduction Hydrazine liefern, und mit Diazosalzen konnte keine glatte Reaction erzielt werden. Die Versuche sollen jedoch fortgesetzt und auch auf Nitroamidoderivate ausgedehnt werden, welche sehr beständige Diazoamidverbindungen zu liefern scheinen. Auch sollen die mit Hilfe der  $\beta$ -Diazonaphtalinsalze darstellbaren gemischten Diazoamidoderivate genauer untersucht werden.

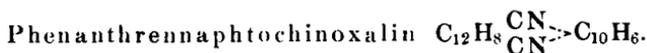
Th. Zincke.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 600.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 228, 248.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 1228.

dann mehrmals aus Benzol, wurde die Base in kleinen Warzen erhalten. Dieselben zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt, bei 105° begannen sie zu schmelzen und bei 120° trat unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Analysirt wurde die Verbindung nicht. Mit Phenanthrenchinon sowohl als mit Benzil reagirt das Naphtylendiamin leicht und liefert Repräsentanten der zuerst von Hinsberg beobachteten Chinoxaline.

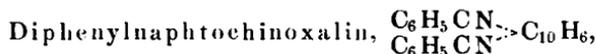


Salzsaures Naphtylendiamin (1 Th.) wird in alkoholischer Lösung mit einer Lösung von Phenanthrenchinon (1 Th.) in Eisessig versetzt und kurze Zeit gekocht. Die Lösung erstarrt beim Erkalten, die Krystalle wurden abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt.

0.2056 g Substanz gaben 0.6555 CO<sub>2</sub> und 0.0802 H<sub>2</sub>O.

	Ber. f. C <sub>30</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden
C	87.27	86.96 pCt.
H	4.24	4.32 »

Die Verbindung ist in Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Krystallen, welche bis 273° schmelzen. Mit Salzsäure färbt sie sich roth.



entsteht, wenn gleiche Theile salzsaures Naphtylendiamin und Benzil in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt werden. Man fällt mit Wasser aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Hellbraune Blättchen, welche bei 147° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.3100 g Substanz gaben 0.9770 CO<sub>2</sub> und 0.1407 H<sub>2</sub>O

0.2894 g Substanz gaben 20.5 ccm N bei 19° und 747 mm.

	Ber. f. C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	Gefunden		
		I.	II.	
C	86.75	85.96	—	pCt.
H	4.82	5.03	—	»
N	8.43	—	8.01	»

Wie schon erwähnt, ist die für Orthodiamine von Lellmann angegebene Reaction der Ueberführung in Thioharnstoffe mit Hülfe von Senfölen nicht gelungen, die andern Reactionen dürften aber wohl als ausreichende Beweise angesehen werden, dass hier ein Orthoderivat

—  $\alpha\beta$  oder  $\beta\beta$  — des Naphtalins vorliegt. Weitere Versuche haben ergeben, dass das Naphtylendiamin derselben Reihe angehört wie das  $\beta$ -Naphtochinon und demnach als  $\alpha\beta$ -ortho-Naphtylendiamin zu bezeichnen ist. Eine directe Ueberführung in das Chinon oder in das entsprechende Amidonaphtol ist allerdings nicht gelungen, doch lässt sich das Naphtylendiamin leicht aus dem  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphtylamin, welches schon von Jacobsen in  $\beta$ -Naphtochinon übergeführt worden ist, darstellen.

Das durch Reduction des Nitro- $\beta$ -naphtylamins erhaltene salzsaure Salz wurde in die freie Base, in die Acetylverbindung und in das Phenanthrenchinon- und Benzilderivat übergeführt, und die erhaltenen Verbindungen mit denen aus dem beschriebenen Naphtylendiamin verglichen; es hat sich hierbei vollständige Identität ergeben.

#### 483. Morris Loeb: Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Aethenyldiphenyldiamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Von Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, habe ich die Einwirkung des Phosgens auf Aethenyldiphenyldiamin studirt und bin vorläufig zu folgenden Resultaten gekommen.

Die genannte Base wurde mit flüssigem oder in Benzol gelöstem Phosgen 8—10 Stunden im Einschlussrohr auf  $80^{\circ}$  erhitzt. Das Rohr zeigte nur geringen Druck, in der Reactionsmasse hatte sich viel Anilinchlorhydrat ausgeschieden; mit Benzol und Aether konnte eine Substanz isolirt werden, welche aus Alkohol in Krystallen anschoss.

War mehr als 1 Mol. Phosgen auf 2 Mol. Base angewandt worden, so enthielt das Product Chlor, bildete kleine Nadeln und schmolz bei  $110^{\circ}$ ; es gab bei der Analyse Werthe, welche auf die Formel:



stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	57.31	57.34 pCt.
H	3.58	3.61 »
N	8.35	8.46 »
Cl	21.19	21.54 »