

Versuche waren jedoch vergeblich, es zeigte sich, dass auch, wenn die Reactionstemperatur möglichst niedrig bei 220° gehalten wurde, immer das Phtalylisopropyliden entsteht. Die Vermehrung der Brenzweinsäure gegenüber der Menge des Phtalsäureanhydrids ändert das Ergebniss des Reactionsverlaufs, insofern das Phtalylisopropyliden dann in grösserer Menge entsteht.

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf Phtalylisopropyliden im geschlossenen Rohr bei 180—200° erhielt ich eine in Wasser wenig lösliche, bei 70° schmelzende Säure; zu einer Untersuchung reichte die Menge derselben nicht, in ihr liegt vermuthlich die Isobutyl-*o*-benzoëssäure vor.

608. Otto Sachs: Ueber die aus Diazophenolen und β -Naphthylamin entstehenden Verbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

In diesen Berichten¹⁾ theilt Lawson die Resultate einer im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung über Verbindungen mit, welche durch Einwirkung von Diazobenzolderivaten auf β -Naphthylamin entstehen. Lawson bezeichnet dieselben ihrer Bildung nach als Diazoamidverbindungen und hebt hervor, dass das Verhalten derselben gegen Säuren eine derartige Bezeichnung rechtfertige, während das Verhalten gegen Reductionsmittel die Verbindungen als Amidoazoderivate oder Biderivate des Naphtalins kennzeichne.

Lawson's Versuche erstreckten sich auf die Verbindungen des β -Naphthylamins mit Diazobenzol, *m*-Nitrodiazobenzol, Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalin; sie bringen indessen die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch nicht zum Abschluss.

Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich die Versuche in der Phenolreihe fortgesetzt, welche Reihe gewählt wurde, weil das Vorhandensein der OH-Gruppe möglicherweise zu reaktionsfähigeren

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 796 u. 2422.

Körpern führen konnte. Die Versuche haben ergeben, dass die Diazophenole auf β -Naphthylamin mit Leichtigkeit einwirken und dass die entstehenden Verbindungen sich ganz so verhalten, wie es Lawson für die von ihm untersuchten Körper angiebt; sie lassen sich durch Kochen mit Säuren in Stickstoff, in Phenol und β -Naphthylamin spalten, nehmen Acetyl und Benzoyl auf und geben bei der Reduction das von Lawson genau charakterisirte α - β -Naphtylendiamin.

Orthodiazophenol und β -Naphthylamin.¹⁾

Das nach der Angabe von Schmitt²⁾ dargestellte *o*-Diazophenol reagirt sehr leicht mit β -Naphthylamin. Man löst die Diazoverbindung in wenig Wasser und fügt diese Lösung zu der kalten alkoholischen Lösung des β -Naphthylamins. Es scheidet sich bald ein rother Körper ab, welcher durch Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Benzol gereinigt werden kann. Bequemer ist es bei grösseren Mengen, in Alkohol, der etwas Natronlauge enthält, zu lösen, mit Essigsäure wieder auszufällen und erst dann aus Benzol umzukrystallisiren.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol oder aus Essigsäure in feinen rothen Nadeln, aus Benzol wird sie in schönen dunkelrothen Blättchen mit grünem Metallglanz erhalten, welche bei 192—193° schmelzen. In Wasser ist sie unlöslich, löslich in viel Natronlauge, sehr leicht löslich in alkoholischer Natronlauge. Salze derselben mit Basen konnten nicht erhalten werden, ebenso wenig Verbindungen mit Säuren.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{HC}_{10}\text{H}_7$.

I. 0.1995 g Substanz gaben 0.5392 Kohlensäure und 0.0946 g Wasser.

II. 0.1899 g Substanz gaben 0.5093 Kohlensäure und 0.0878 g Wasser.

III. 0.3033 g Substanz gaben 40.6 ccm Stickstoff bei 8° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73.00	73.67	73.14	— pCt.
H	4.95	5.26	5.10	— »
N	15.97	—	—	16.05 »

¹⁾ Ueber eine rationelle Bezeichnung der Verbindungen siehe die folgende Abhandlung. Th. Z.

²⁾ Diese Berichte I, 67.

Acetylverbindung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$.

Es wurde erwartet, dass die Verbindung, weil eine Hydroxylgruppe vorhanden, 2 Acetyl aufnehmen würde; dies ist jedoch nicht der Fall, sie nimmt mit Essigsäureanhydrid erwärmt, nur ein Acetyl auf¹⁾ und schien es daher anfangs, als entspräche dieselbe nicht der von Lawson beschriebenen Verbindung, da das Acetyl im Hydroxyl vermuthet wurde. Es hat sich aber herausgestellt, dass das Hydroxyl kein Acetyl aufnimmt, sondern das an Stickstoff gebundene Wasserstoff gegen Acetyl ausgetauscht wird.

Zur Darstellung der Acetylverbindung löst man das β -Naphthylaminderivat in Eisessig, fügt zu der Lösung etwas Essigsäureanhydrid und erwärmt gelinde. Starke Erhitzung ist zu vermeiden, da sonst leicht Stickstoffentwicklung eintritt und sich harzartige Producte bilden. Beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in kleinen rothen, nadelförmigen Krystallen aus, welche aus Alkohol, Eisessig und Benzol umkrystallisirt werden können. Der Schmelzpunkt der mehreremals aus Benzol umkrystallisirten Verbindung liegt bei 198° .

I. 0.1636 g Substanz gaben 0.4230 g Kohlensäure und 0.0798 g Wasser.

II. 0.1586 g Substanz gaben 18.8 ccm Stickstoff bei 13° und 746 mm Barometerstand.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	70.82	70.54	— pCt.
H	4.91	5.37	— „
N	13.77	—	13.74 „

Benzoylverbindung $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{C}_{10}\text{H}_7$.

Die Verbindung bildet sich leicht, wenn man längere Zeit 1 Theil des β -Naphthylaminderivats mit 2 Theilen Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade zusammen schmilzt. Durch wiederholtes Digeriren mit warmem Alkohol entfernt man überschüssiges Anhydrid und krystallisirt die gut getrocknete rothe Verbindung aus Benzol um. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt dieselbe in feinen, rothen, glänzenden Nadeln, welche bei 183° schmelzen.

Wie bei der Acetylverbindung so wurde auch hier versucht eine zweite Benzoylgruppe einzuführen, indessen ohne Erfolg.

¹⁾ Es sind noch Versuche mit Acetylchlorid angestellt worden, aber auch so wurde die Monacetylverbindung erhalten, doch tritt sehr leicht Verharzung ein. Jedenfalls bietet die Einführung einer zweiten Acetylgruppe Schwierigkeiten.

I. 0.1244 g Substanz gaben 0.3413 g Kohlensäure und 0.0525 g Wasser.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_2$		Gefunden
C	75.20	74.84 pCt.
H	4.63	4.66 »
N	11.44	— »

Einwirkung von Säuren. Gegen Säuren ist die Verbindung widerstandsfähiger als das entsprechende Benzolderivat; erst beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf $140-150^{\circ}$ tritt Freiwerden von Stickstoff ein; die Zersetzung ist dann aber eine ziemlich glatte.

Die Verbindung wurde in einer geschlossenen Röhre mit dem zweifachen Volumen concentrirter Salzsäure während 3—4 Stunden einer Temperatur von $150-160^{\circ}$ ausgesetzt. Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich grosser Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser versetzt und gekocht. Von etwas harzigen Producten wurde alsdann abfiltrirt und das Filtrat mit Natronlauge versetzt, wodurch weisse, perlmutterglänzende Blättchen ausfielen, welche aus wässriger Natronlauge umkrystallisirt den Schmelzpunkt 112° zeigten, also β -Naphthylamin waren. Das nebenbei entstehende Phenol musste Brenzcatechin sein; es wurde versucht dasselbe durch Fällen mit essigsäurem Blei und Abscheiden des letzteren mit Schwefelwasserstoff rein darzustellen, doch ist es nicht gelungen, dasselbe in reinem Zustande zu erhalten. Das Vorhandensein desselben gab sich aber durch die Grünfärbung beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Eisenchlorid zu erkennen.

Einwirkung von Brom. Durch Brom wird die Verbindung leicht zersetzt; es bildet sich das auch von Lawson erhaltene Bibrom- β -Naphthylamin und ein gebromtes Brenzcatechin.

Die Reaction gelingt am besten in kalter, essigsaurer Lösung; beim Versetzen derselben mit überschüssigem, in Eisessig gelöstem Brom tritt Stickstoffentwicklung ein und beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich neben harzartigen Producten helle, unter dem Mikroskope krystallinisch aussehende Flocken von Bibrom- β -Naphthylamin aus. Mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt und mit Thierkohle gekocht, krystallisirt dasselbe aus diesem Lösungsmittel in schönen, weissen Nadeln, welche bei 121° schmelzen. Das gebromte Brenzcatechin bleibt in Lösung und kann derselben durch Aether entzogen werden. Dasselbe wurde jedoch nicht daraus dargestellt, sondern nur dessen Dasein durch die Grünfärbung beim Versetzen mit Eisenchlorid nachgewiesen.

Auch in alkoholisch-ätherischer Lösung wird durch Brom eine Zersetzung in oben angedeuteter Weise bewirkt.

Reduction des β -Naphthylaminderivats. Bei der Reduction giebt die Verbindung das von Lawson genau charakterisirte α - β -Naph-

tylendiamin. Zur Darstellung desselben wird die Verbindung in Alkohol gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung gekocht; man filtrirt vom überschüssigen Zinkstaub ab und versetzt das Filtrat mit Schwefelsäure, wodurch das schwefelsaure Salz des Reductionsproductes als weisses, sich bald röthendes Pulver ausfällt. Aus dem Sulfat der Base kann man mit Hülfe von Natriumcarbonat die freie Base leicht darstellen, welche bei 95° schmolz, in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirte und eine bei $233\text{--}235^{\circ}$ schmelzende Diacetylverbindung lieferte.

Paradiazophenol und β -Naphtylamin.

Zur Darstellung der correspondirenden *p*-Verbindung löst man *p*-Diazophenol in wenig Wasser und setzt diese Lösung allmählich zu der gut abgekühlten Lösung des β -Naphtylamins in Alkohol. Die Reinigung geschieht in der bei der Orthoverbindung angegebenen Weise.

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Benzol und Eisessig leicht löslich, sie krystallisirt aus letzteren Lösungsmitteln in rothen, flachen Prismen, welche bei $192\text{--}193^{\circ}$ schmelzen.

I. 0.1466 g Substanz gaben 0.3953 g Kohlensäure und 0.0689 g Wasser.

II. 0.2090 g Substanz gaben 28.2 ccm Stickstoff bei 8.3° und 756 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$	Gefunden	
C	73.00	73.53	— pCt.
H	4.95	5.18	— »
N	15.97	—	16.17 »

Bezüglich des Verhaltens zeigt die Verbindung vollkommene Analogie mit dem Orthophenolderivat des β -Naphtylamins. Beim Erhitzen mit Säuren im geschlossenen Rohr tritt Spaltung in der erwähnten Weise ein; das entsprechende Phenol ist hier Hydrochinon. Mit Brom behandelt bildet sie Bibrom- β -Naphtylamin und ein gebromtes Hydrochinon und bei der Reduction liefert sie α - β -Naphtylendiamin. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetyl-, mit Benzoesäureanhydrid eine Benzoylverbindung und konnte auch hier nur ein Säurerest eingeführt werden.

Die Acetylverbindung, $OH.C_6H_4N_3(C_2H_3O)C_{10}H_7$, wird durch gelindes Erwärmen der essigsäuren Lösung mit Essigsäureanhydrid erhalten, sie krystallisirt aus Eisessig und Benzol, in welchen sie leichter löslich ist als in Alkohol, in rothen, glänzenden Nadeln, welche bei 218° schmelzen.

0.1204 g Substanz gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 9° und 740 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{18}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N 13.77	13.46 pCt.

Die Benzoylverbindung, $OH \cdot C_6H_4N_3(C_7H_5O)C_{10}H_7$, entsteht leicht beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid. Nach Entfernen des unveränderten Anhydrids durch wiederholtes Digeriren mit warmem Alkohol wurde die Verbindung aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Sie ist in Alkohol, Eisessig, Petroleumäther, Benzol und Toluol sehr schwer löslich; löst sich leicht dagegen in Nitrobenzol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schönen, hellrothen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 244° .

0.1180 g Substanz gaben 12.1 ccm Stickstoff bei 17° und 753 mm Barometerstand.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
N 11.44	11.77 pCt.

Da es von Interesse schien, auch Phenolderivate, in welchen das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ersetzt ist, in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, so wurden noch Versuche mit dem Orthoamidophenolmethyläther und Orthoamido-*p*-kresolmethyläther angestellt, welche beide durch freundliche Vermittlung des Hrn. Professor Laubenheimer aus den Farbwerken von Meister, Lucius & Brüning erhalten worden waren.

Der Phenoläther lieferte ein sehr schön krystallisirendes Derivat, welches in seinem Verhalten sich den beschriebenen anreicht, während aus dem Kresoläther bis jetzt nur harzige, nicht zum Krystallisiren zu bringende Producte erhalten wurden.

o-Diazophenylmethyläther und β -Naphthylamin.

Das aus dem salzsauren Aether mit salpetriger Säure dargestellte Diazoanisol reagirt leicht mit β -Naphthylamin. Zur Darstellung der Verbindung giebt man das Diazoanisol allmählich zu der kalten, alkoholischen Lösung des β -Naphthylamins; sofort tritt dunkelrothe Färbung ein. Da sich selbst nach längerem Stehen nichts ausschied, so wurde die Lösung mit Wasser versetzt, wodurch ein dunkler, harzartiger Körper ausgefällt wurde, welcher beim Uebergiessen mit wenig absolutem Alkohol fest wurde und allmählich krystallisirte. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schliesslich schöne dunkelrothe monokline Prismen, welche Metallglanz zeigen und bei 133° schmelzen.

In Wasser ist die Verbindung unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig namentlich in der Wärme leicht löslich.

I. 0.2417 g Substanz gaben 0.6537 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.

II. 0.2013 g Substanz gaben 27.2 ccm Stickstoff bei 17° und 755 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O$	Gefunden	
		I.	II.
C	73.64	73.76	— pCt.
H	5.41	5.66	— „
N	15.17	—	15.54 „

Beim Erhitzen mit Säuren im geschlossenen Rohr auf 140—150° tritt Zersetzung ein; es spaltet sich Stickstoff ab und β -Naphthylamin entsteht. Dasselbe kann leicht rein erhalten werden, während der Methyläther des Brenzcatechins nicht isolirt werden konnte.

Durch Reductionsmittel wird die Methylverbindung analog den schon beschriebenen Verbindungen gespalten; es bildet sich das erwähnte α - β -Naphthylendiamin; Brom wirkt in alkoholischer oder essigsaurer Lösung in der Weise ein, dass sich unter Freiwerden von Stickstoff Bibrom- β -Naphthylamin und ein gebromtes Methylderivat des Brenzcatechins bilden. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetyl-, mit Benzoësäureanhydrid eine Benzoylverbindung, deren Bildung zeigt, dass es nicht die Hydroxylgruppe ist, welche die Entstehung dieser Derivate veranlasst.

Die Acetylverbindung, $CH_3O.C_6H_4N_3(C_2H_5O)C_{10}H_7$, wird durch Kochen der essigsäuren Lösung mit Essigsäureanhydrid erhalten und krystallisirt in rothen, stark glänzenden Nadeln, welche aus Essigsäure mehrmals umkrystallisirt bei 198—199° schmelzen, also denselben Schmelzpunkt besitzen, wie die entsprechende Phenolverbindung.

I. 0.1118 g Substanz gaben 0.2921 g Kohlensäure und 0.0576 g Wasser.

II. 0.1441 g Substanz gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 17° und 752 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	71.47	71.37	— pCt.
H	5.33	5.72	— „
N	13.16	—	— „

Die Benzoylverbindung, $CH_3O.C_6H_4N_3(C_7H_5O)C_{10}H_7$, bildet sich leicht beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 150—160°. Die Schmelze wird dann mit heissem Alkohol behandelt, um überschüssiges Anhydrid zu entfernen und aus Benzol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel krystallisirt sie in dunkelrothen, sammetglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln, welche bei 152—153° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.3282 g Substanz gaben 0.9071 g Kohlensäure und 0.1526 g Wasser.

II. 0.1682 g Substanz gaben 0.4635 g Kohlensäure und 0.0739 g Wasser.

III. 0.1956 g Substanz gaben 19.4 ccm Stickstoff bei 21.5° und 753 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{24}H_{19}N_3O_2$	I.	Gefunden II.	III.
C	75.59	75.25	75.15	— pCt.
H	4.98	5.14	4.87	— »
N	11.02	—	—	11.14 »

Ich bin jetzt beschäftigt die Einwirkung von β -Diazonaphtalinsalz auf die betreffenden Amidophenole zu untersuchen. Die bis jetzt erhaltenen Verbindungen sind nicht identisch mit den oben beschriebenen; einige vermögen Salze zu bilden und scheinen wirkliche Azoverbindungen zu sein.

609. Th. Zincke: Ueber die Constitution der aus β -Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen. Verhalten derselben bei der Oxydation.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die von Lawson¹⁾ und von Sachs²⁾ aus β -Naphtylamin und verschiedenen Diazosalzen dargestellten Verbindungen zeigen, wie aus den betreffenden Mittheilungen hervorgeht, ein eigenthümliches Verhalten; sie reagiren einerseits wie Diazoamidverbindungen, andererseits wie Amidoazoverbindungen, oder doch wie Biderivate des Naphtalins mit zwei Ammoniakresten.

Eine allseitig befriedigende Erklärung lässt sich für dieses Verhalten nur in etwas gezwungener Weise geben; ich habe jedoch in letzter Zeit einige Beobachtungen gemacht, welche die angeregte Frage einer Lösung näher bringen dürften und welche die betreffenden De-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 796 und 2422.

²⁾ Vorhergehende Abhandlung.