

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  $\beta$ -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  $\beta$ -Naphtylamin und Diazosalzen entstehenden Verbindungen. Verhalten derselben bei der Oxydation.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 27. November.)

Die von Lawson<sup>1)</sup> und von Sachs<sup>2)</sup> aus  $\beta$ -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-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 796 und 2422.

<sup>2)</sup> Vorhergehende Abhandlung.

ivate mit schon bekannten, wenn auch noch wenig studirten Verbindungen in Beziehung setzen.

Will man das erwähnte Verhalten erklären, so wird man in erster Linie an wirkliche Diazoamidverbindungen denken können und die Bildung des Naphtylendiamins bei der Reduction auf eine Umlagerung in ein Amidoazoderivat zurückführen. Dass es bis jetzt nicht gelungen ist, eine derartige Umwandlung zu vollziehen, spricht nicht gegen jene Erklärung; die Umlagerung geht vielleicht nur im Momente der Reduction vor sich und ist auf andere Weise schwierig zu erreichen. Nicht im Einklang mit dieser Auffassung steht dagegen die Erfahrung, dass es bei der Bildung von Diazoamidderivaten gleichgültig ist, in welcher Weise combinirt wird: die bezüglichen Versuche haben hier ergeben, dass aus  $\beta$ -Diazonaphtalinsulfat und Anilin oder Amidophenol ganz andere Körper entstehen<sup>1)</sup>.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass wie beim  $\alpha$ -Naphtylamin auch hier sofort Amidoazoverbindungen entstünden, welche dann  $N_2$  und  $NH_2$  in der Orthostellung ( $\alpha\beta$ ) enthalten würden. Derartige Amidoazoverbindungen sind noch wenig untersucht worden, aber aus den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen geht doch hervor, dass einzelne der hierher gehörigen Verbindungen beim Erhitzen mit Säuren unter Freiwerden von Stickstoff Zersetzung erleiden, so z. B. das Chrysoïdin nach den Versuchen von O. N. Witt<sup>2)</sup>, augenscheinlich verläuft aber die Reaction weniger einfach und glatt, wie bei den in Betracht kommenden  $\beta$ -Naphtylaminderivaten. Auch die aus  $\beta$ -Naphtylamin mit Diazophenolen bereiteten Derivate zeigen, obgleich die Reaction erst in höherer Temperatur eintritt, glatte Spaltung. Ausserdem hat sich aus keinem der bis jetzt untersuchten  $\beta$ -Naphtylaminderivaten eine Diazoverbindung darstellen lassen, was bei Vorhandensein von  $NH_2$  der Fall sein müsste.

Wir haben überhaupt keine Einwirkung von salpetriger Säure beobachten können, während Meldola<sup>3)</sup> aus dem mit *m*-Diazonitrobenzol bereiteten Derivat eine Nitrosoverbindung darstellen konnte, deren Auftreten ihn denn auch veranlasste, die Verbindungen nicht als Amidoazoverbindungen, sondern als Verbindung von der Formel:



anzusehen.

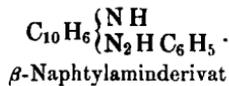
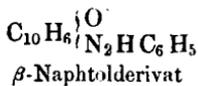
<sup>1)</sup> Die in dieser Richtung von Griess und Anderen gemachten Erfahrungen sind noch wenig zahlreich und es lohnt wohl der Mühe, durch eine Reihe von Versuchen festzustellen, ob es thatsächlich gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge zwei Amide zu Diazoamidverbindungen vereinigt werden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 656.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 1884, 107. Genaue Angaben über diese Nitrosoverbindungen fehlen indessen.

Aus den angeführten Gründen scheint auch mir das Vorhandensein von  $\text{NH}_2$  in den fraglichen Verbindungen wenig wahrscheinlich; namentlich auch im Hinblick auf die aus  $\beta$ -Naphthol und Diazosalzen entstehenden Verbindungen. Diese enthalten, weil sie in Alkali unlöslich sind, augenscheinlich keine OH-Gruppe mehr; das Wasserstoffatom hat seinen Platz verlassen und ist an eins der beiden Stickstoffatome getreten und ganz ebenso dürfte es sich mit dem einen Wasserstoffatom der  $\text{NH}_2$ -Gruppe im  $\beta$ -Naphthylamin verhalten.

Bezüglich der  $\beta$ -Naphtholderivate habe ich früher<sup>1)</sup> die Ansicht geäußert, dass dieselben in einem gewissen Sinne als Hydrazinderivate aufgefasst werden könnten und in ähnlicher Weise glaube ich die  $\beta$ -Naphthylaminderivate formuliren zu dürfen:



Liebermann hält es dagegen für wahrscheinlich, dass das Sauerstoffatom mit dem zweiten Stickstoffatom in Bindung steht; er giebt für das  $\beta$ -Naphtholderivat folgende Formel:



welche vollständig im Einklang steht mit der von Meldola gegebenen.

Gelegentlich der Mittheilung von Lawson habe ich bereits hervorgehoben, dass es mir nicht gelungen ist, aus dem sogen. Benzolazo- $\beta$ -naphthol Hydrazin abzuspalten; die gegebene Formel ist demnach noch nicht bewiesen und gerade dieser Umstand ist die Veranlassung gewesen, die Untersuchung der entsprechenden  $\beta$ -Naphthylaminabkömmlinge in Angriff zu nehmen.

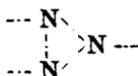
Von den verschiedenen Versuchen die Constitution dieser Verbindungen aufzuklären, haben die Oxydationsversuche bemerkenswerthe Resultate ergeben; dieselben lassen erkennen, dass hier keine Ortho-amidoazoderivate vorliegen, sondern dass man es mit Verbindungen zu thun hat, welche 2 NH-Gruppen enthalten. Bei der Oxydation geben sämtliche der bisjetzt untersuchten sogen. Diazoderivate des  $\beta$ -Naphthylamins 2 Wasserstoffatome ab und gehen in farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper über, welche sehr beständig sind. Dieselben gehören meiner Meinung nach zu denjenigen Verbindungen, welche Griess<sup>2)</sup> als Azimidoverbindungen bezeichnet hat. Der erste Repräsentant dieser Reihe ist von A. W. Hofmann<sup>3)</sup> aus *o*-Diamidonitrobenzol durch Einwirkung von salpe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 3026.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 1878.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

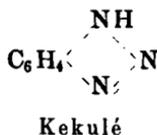
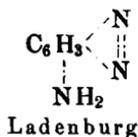
triger Säure dargestellt worden, später hat Ladenburg<sup>1)</sup> aus *o*-Phenylendiamin und *o*-Toluyldiamin zwei hierhergehörige Körper erhalten und Griess ist zu analogen Substanzen, von Uramidobenzoësäuren resp. Diamidobenzoësäuren ausgehend, gelangt: Bildungsweisen, welche ihn veranlassten, in den erwähnten Körpern die vorhandenen 3 Stickstoffatome in einer Bindung anzunehmen, wie es das folgende Schema ausdrückt:



dem einfachsten Repräsentanten der Reihe giebt Griess die Formel:



während Ladenburg noch das Vorhandensein von NH<sub>2</sub> für möglich hielt und Kekulé<sup>2)</sup> eine andere Bindung der Stickstoffatome voraussetzte:



Meine eigenen Versuche führen, da zwei NH-Gruppen in den untersuchten Derivaten angenommen werden müssen, in ungezwungener Weise zu der von Griess aufgestellten Formel. Man kann sogar die beiden NH in verschiedener Weise gruppiert annehmen und kommt doch durch Wegnahme von 2H zu demselben Resultat. Nur eine Auffassung, deren Berechtigung nicht ohne Weiteres gezeugnet werden kann, führt zu der von Kekulé seiner Zeit gebrauchten Formel (vergl. weiter unten).

Die aus dem  $\beta$ -Naphthylamin durch Einwirkung von Diazosalzen darstellbaren Verbindungen würden demnach einer neuen Reihe von Verbindungen angehören und als Hydrazimidoverbindungen zu bezeichnen sein. Das Benzolderivat also als Benzolhydrazimidonaphtalin ( $\alpha\beta$ ) oder als  $\alpha\beta$ -Naphthylenhydrazimidobenzol (die bezüglichen Formeln später).

Die Oxydation gelingt am leichtesten und glattesten bei den Phenolderivaten, welche sich in alkalischer Lösung durch übermangansaures Kali oder durch Bleisuperoxyd oxydiren lassen. Weniger gut verläuft dieselbe in essigsaurer Lösung mit Chromsäure oder in alkoholischer mit Eisenchlorid; es entstehen hier gefärbte Nebenproducte, deren Entfernung häufiges Umkrystallisiren erfordert; reiner

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 219.

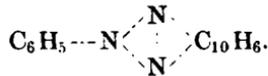
<sup>2)</sup> Lehrbuch II, 739.

fallen die Producte bei Zusatz von Salzsäure aus, eine Entwicklung von etwas Stickstoff ist dann aber kaum zu vermeiden.

Die in Alkali unlöslichen Diazoderivate des  $\beta$ -Naphtylamins oxydirt man am besten in essigsaurer Lösung mit Chromsäure, doch kann man z. B. das aus *m*-Nitrodiazobenzol dargestellte Derivat auch in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydiren.

Genauer untersucht und analysirt sind nur die Oxydationsproducte der mit Diazobenzol und mit *o*- und *p*-Diazophenol dargestellten Verbindungen; das Wichtigste über dieselben stelle ich kurz zusammen und bezeichne die Verbindungen, deren Constitution ich für sicher festgestellt halte, in derselben Weise wie Griess.

Benzolazimidonaphtalin ( $\alpha\beta$ )<sup>1)</sup> ( $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylenazimidobenzol).



Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Theil der Hydroazimidoverbindung (aus Diazobenzol und  $\beta$ -Naphtylamin) in etwa 20—30 Theilen Eisessig in gelinder Wärme auf und setzt langsam 1 Theil Chromsäure in concentrirter, wässriger Lösung hinzu. Es tritt starke Erhitzung ein, welche eventuell, um Stickstoffentwicklung zu vermeiden, durch Abkühlen gemässigt werden muss und es scheidet sich ein grauer oder schwach bräunlicher Niederschlag ab. Man lässt einige Stunden stehen, versetzt mit dem mehrfachen Volumen Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Verbindung ab und reinigt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig.

Die Verbindung krystallisirt in weissen, feinen Nadeln, welche meistens zu Warzen vereinigt sind; sie ist in heissem Eisessig leicht, in Benzol und Alkohol schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 107—108°, beim Erkalten findet langsam Erstarren statt. Essigsäureanhydrid löst leicht, ist aber ohne Einwirkung; concentrirte Salpetersäure löst mit vorübergehender dunkler Färbung, auf Zusatz von Wasser fällt ein weisser Körper aus, dessen Schmelzpunkt etwas über 100° liegt; concentrirte Schwefelsäure löst ohne Veränderung. Mit Reductionsmitteln, wie Jodwasserstoffsäure, Zinnchlorür, Alkali und Zinkstaub, kann die Verbindung gekocht werden, ohne dass Veränderung bemerkbar ist.

<sup>1)</sup> Das Azimidonaphtalin,  $\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \vdots \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$ , von welchem die hier

beschriebenen Verbindungen abgeleitet werden müssen, wird sich wahrscheinlich aus  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylendiamin mit salpetriger Säure darstellen lassen.

Bei der Analyse gaben 0.1498 g Substanz 22.4 ccm Stickstoff bei 10° und 757 mm Druck.

Berechnet		Gefunden
N	17.14	17.82 pCt.

*o*-Oxybenzolzimidonaphtalin ( $\alpha\beta$ ) ( $\alpha\beta$ -Naphtylenazimido-  
*o*-oxybenzol),  $o$ .  $\text{OHC}_6\text{H}_4 \cdots \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ | \\ \diagdown \text{N} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$  ( $\alpha\beta$ ).

Man erwärmt die Hydroverbindung mit verdünntem überschüssigem Alkali auf dem Wasserbade und fügt so lange Bleisuperoxyd hinzu, bis die dunkle Farbe verschwunden ist und einer hellgelben Platz gemacht hat, filtrirt dann vom überschüssigen Superoxyd ab, fällt mit Säure aus und krystallisirt aus heissem Alkohol oder heissem Eisessig um.

Die Verbindung bildet schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln, welche bei 140° schmelzen. In heissem Eisessig, Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, ebenso in wässrigem Alkali, unlöslich dagegen in kohlen-sauren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ohne Veränderung, concentrirte Salpetersäure wirkt ein, es entsteht ein bei 215—220° schmelzender Körper; auch Brom in essigsaurer Lösung reagirt, die sich bildende Verbindung schmilzt bei 198—200°; untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

Reductions-mittel — Zinkstaub in alkalischer Lösung, Jodwasserstoff, Zinnchlorür — sind ohne Einwirkung, nur bei Anwendung von Natriumamalgam konnte eine Rothfärbung der Flüssigkeit beobachtet werden.

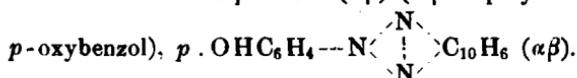
Auch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken beim Kochen nicht ein, obgleich die Verbindung, wie ihre Alkalilöslichkeit zeigt, noch die Hydroxylgruppe enthält. Das Oxydationsproduct verhält sich also genau so wie die Hydroverbindung, welche, wie Sachs fand, nur in der Hydrazimidogruppe leicht Acetyl aufnimmt, nicht aber in der Hydroxylgruppe.

Die Analysen, welche Hr. Sachs ausgeführt hat, ergaben:

- 1) 0.1592 g gaben 22.5 ccm Stickstoff bei 12° und 748 mm Druck.
- 2) 0.2195 g gaben 30.6 ccm Stickstoff bei 12.5° und 749 mm Druck.
- 3) 0.1650 g gaben, im offenen Rohr verbrannt, 0.4422 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser.
- 4) 0.1720 g gaben, ebenso verbrannt, 0.4613 g Kohlensäure und 0.066 g Wasser.

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	73.56	—	—	73.09	73.14 pCt.
H	4.21	—	—	4.24	4.26 „
N	16.09	16.43	16.26	—	— „

*p*-Oxybenzolazimidonaphtalin ( $\alpha\beta$ ) ( $\alpha$ - $\beta$ -Naphtylenazimido-



Die Darstellung geschieht wie bei der Orthoverbindung, das Reinigen durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Auf diese Weise wurde die Verbindung in drei verschiedenen Formen erhalten: in dicken, spiessigen, klaren Krystallen von schwach bräunlicher Farbe, in harten, undurchsichtigen Krystallwarzen und in feinen asbestartigen Nadeln. Der Schmelzpunkt der drei Formen war derselbe; bei 198—199° liegend. Beim Umkrystallisiren der einzelnen Krystallisationen trat zunächst keine Veränderung ein, als aber dasselbe sehr häufig fortgesetzt wurde, verschwanden zunächst die Nadeln und gingen in Warzen über, welche schliesslich die spiessigen Krystalle lieferten.

In heissem Alkohol löst sich die Verbindung ebenfalls, krystallisirt aber aus diesem Lösungsmittel weniger gut; in Benzol und Toluol ist sie schwer löslich; sie zeigt im allgemeinen das Verhalten der Orthoverbindung und ist gegenüber Reductionsmitteln ebenso beständig wie diese.

Eine mit den warzigen Krystallen von H. Sachs ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

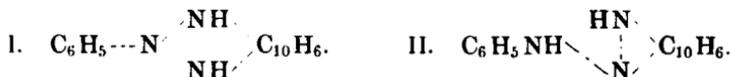
0.3065 g lieferten 40.7 ccm N bei 11° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	16.09	15.72 pCt.

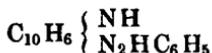
Essigsäureanhydrid löst beim Kochen leicht, es scheiden sich beim Stehen lange seidenglänzende Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren in dünne Blättchen übergehen. Der Schmelzpunkt lag bei 164—165°. Die Verbindung ist der Stickstoffbestimmung zufolge die Acetylverbindung (gefunden 14.11 pCt. und berechnet 13.86 pCt.).

Von der Ansicht ausgehend, dass die beschriebenen Oxydationsproducte thatsächlich Azimidoverbindungen sind, lässt sich nun leicht ein Ausdruck für die sogenannten Diazoverbindungen des  $\beta$ -Naphtylamins finden.

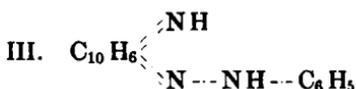
Eine Amidogruppe und die Azogruppe wird man in derselben nicht annehmen dürfen, man muss 2NH-Gruppen voraussetzen, wenn die Beziehungen zu den Azimidoverbindungen erklärt werden sollen und werden in erster Linie — das Benzolderivat als Beispiel genommen — wohl die beiden folgenden Formeln Berücksichtigung verdienen:



Die erstere ist die bereits von Meldola gebrauchte, welcher auch schon auf etwaige Beziehungen zu den von Griess und von Ladenburg dargestellten Verbindungen hinweist; die zweite möchte ich als einen anderen Ausdruck der von mir früher gebrauchten Formel:



bezeichnen, welch' letztere, wenn den Bindungen der Atomgruppen Rechnung getragen werden soll, geschrieben werden müsste:



Diese Formel wurde, wie schon erwähnt, im Anschluss an Betrachtungen über das Benzolazo- $\beta$ -naphthol gegeben<sup>1)</sup>, sie trägt der Auffassung des  $\beta$ -Naphthochinons als Diketon Rechnung, während, wenn dasselbe als ein Superoxyd angesehen wird, man die Formel II benutzen muss, um denselben Gedanken auszudrücken.

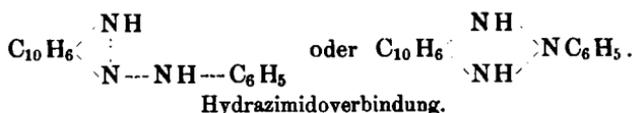
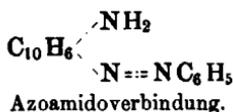
Welche der beiden durch I und II ausgedrückten Ansichten die richtige ist, lässt sich noch nicht entscheiden; beide lassen gleichgütig die Beziehungen zu den Azimidoverbindungen erkennen. Beide lassen auch die Bildung eines Acetylderivates voraussehen, doch könnte man bei der von Meldola gegebenen Formel an die Möglichkeit des Eintrittes von 2 Acetyl denken, während bei einer Anordnung wie sie Formel II giebt, nur ein Acetylderivat möglich

erscheint: ich nehme an, dass der Wasserstoff im  $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \vdots \\ \text{N} \cdots \end{array}$  nicht fähig ist, Säureradicale aufzunehmen.

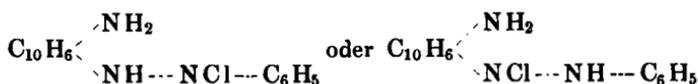
Was endlich Bildung und Zersetzung dieser Hydrazimidoverbindungen anbetrifft, so stösst man rücksichtlich der Erklärung derselben bei beiden Ansichten auf einige Schwierigkeiten; ganz ungezwungen lässt sich weder die Bildung jener Verbindungen aus Diazosalzen und  $\beta$ -Naphthylamin, noch die Zersetzung derselben durch Säuren erklären.

Bezüglich der Bildung kann man annehmen, dass wie beim  $\alpha$ -Naphthylamin sofort eine Amidoazoverbindung entsteht, welche aber nicht beständig ist, sondern durch Verschiebung von einem Wasserstoffatom in die Hydrazimidoverbindung übergeht.

<sup>1)</sup> Siehe auch Lawson, diese Berichte XVIII, 796, wo sich übrigens ein sinnentstellender Druckfehler eingeschlichen hat, statt »angehörenden« muss es Zeile 5 von unten heissen »isomeren«.



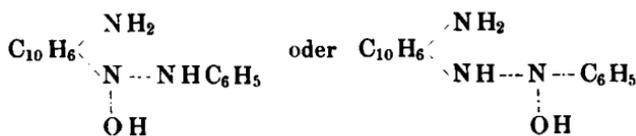
Man braucht bei diesem Uebergang nicht einmal eine Atomverschiebung anzunehmen, sondern kann ihn recht gut durch die Annahme eines Zwischenproductes erklären; aus der primär entstehenden Amidoazoverbindung können sich durch Addition von Säure, z. B. Salzsäure, unbeständige Verbindungen von der Formel:



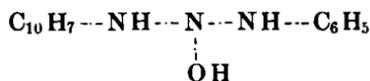
bilden, welche durch Wiederaustritt von Salzsäure die Hydrazimidoverbindung (I oder II) liefern müssen.

Durch die Bildung eines besonderen Zwischenproductes kann man auch die Spaltung durch Säuren einigermaassen plausibel machen, wie ich dieses schon gelegentlich der Mittheilung von Lawson hervorgehoben habe.

Je nach der Natur der Hydrazimidoverbindung wird man das Additionsproduct

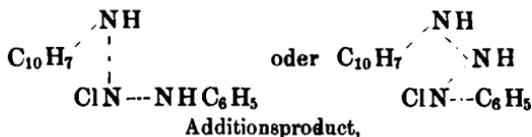
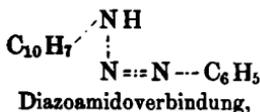


erhalten, welches dann in Stickstoff, Phenol und  $\beta$ -Naphthylamin zerfällt. Es ist aber auch ein Additionsproduct von der Formel:

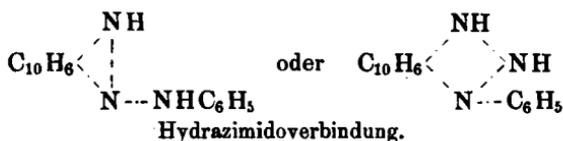


möglich, welches als eine Art von Diazoamidoderivat sofort Zersetzung erleiden wird.

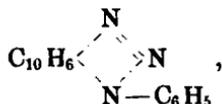
Endlich muss noch hervorgehoben werden, dass die Bildung der Hydrazimidoderivate auch bei einer vorherigen Bildung von Diazoamidoverbindungen möglich erscheint; man kann dann folgende Zwischenproducte — durch Addition von Säure entstehend — annehmen:



aus welchem durch Austritt von Säure hervorgehen würden:



Eine Verbindung, welche eine der letzten Formel entsprechende Structur besitzt, gäbe dann natürlich ein Azimidderivat:



in welcher die Gruppierung der Stickstoffatome so ist, wie es Kekulé früher angenommen hat.

Bezüglich der Annahme von Diazoamidderivaten als Zwischenproducte darf indessen nicht unberücksichtigt bleiben, dass dann den bisherigen Erfahrungen zufolge dieselben Verbindungen auch aus  $\beta$ -Diazonaphtalinsalzen und Amidobenzolderivaten entstehen müssten, was thatsächlich nicht der Fall ist.

Wie weit aus der Constitution der beschriebenen und erörterten  $\beta$ -Naphtylaminderivate auf diejenige der entsprechenden  $\beta$ -Naphtol. derivate geschlossen werden darf, lasse ich im Augenblick dahingestellt. Es sollen nach dieser Richtung hin noch weitere Versuche ausgeführt werden; auch bleibt das weitere Studium der Hydrazimidverbindungen vorbehalten.