

122. Otto N. Witt: Ueber Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 2. März.)

Unter der grossen Anzahl der zur Ferststellung der Reactionsverhältnisse zwischen Paratolyl- β -naphtylamin und Nitrosodimethylanilinchlorhydrat unternommenen Versuche befanden sich einige, welche von den anderen durchaus abweichend verliefen. Bei denselben wurde nur ein geringer Antheil des angewandten Nitrosokörpers verbraucht, die Farbstoffbildung blieb auf ein Minimum beschränkt und statt dessen trat ein neuer, farbloser Körper in schimmernden Blättchen auf. Es ergab sich, dass diese Erscheinungen regelmässig dann eintreten, wenn als Verdünnungsmittel nicht käuflicher Eisessig angewandt worden war, sondern solcher, der bei früheren Versuchen zurückgewonnen wurde. Bei der nun vorgenommenen Untersuchung dieses für rein gehaltenen Eisessigs ergab sich als einzige Verunreinigung eine äusserst geringe, bei der Destillation mit übergerissene Menge Chlorzink. Dieses Salz erwies sich indessen, bei absichtlichem Zusatz, in der That als Grund der beobachteten Störung und es zeigte sich ferner, dass viele andere Metallsalze — Chlorüre des Zinns, des Eisens u. s. w. — in ganz demselben Sinne zu wirken im Stande sind.

Da ein grosser Theil des Nitrosodimethylanilinchlorhydrates unverändert blieb, so wurde die Menge desselben allmählich reducirt, bis sich das Verhältniss von 5 Theilen des Tolylnaphtylamins zu 2 Theilen des Nitrosokörpers als das günstigste erwies, obwohl auch hier noch ein geringer Ueberschuss an Nitrosokörper vorlag.

Am besten verreibt man

10 g Paratolylnaphtylamin mit
4 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat,

übergiesst das in einem Kölbchen befindliche Gemisch mit der Lösung von

10 g Chlorzink in
100 ccm Eisessig

und erwärmt auf dem Wasserbade. Es entsteht zunächst eine gelbbraune Lösung, in welcher bald Krystallfitter erscheinen, bis schliesslich alles zu einem durch geringe Mengen Farbstoff violett gefärbten Brei erstarrt. Die entstandenen Krystalle werden abgesaugt, mit Eisessig, dann mit siedendem Wasser (welches etwas unverbrauchtes Nitrosodimethylanilin auszieht) und schliesslich mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

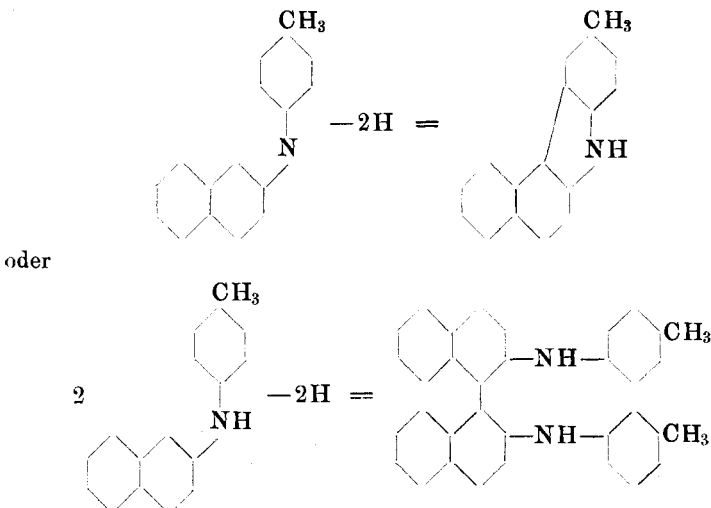
So bereitet bildet der neue Körper schimmernde Krystalle von blendender Weisse. Die Ausbeute ist sehr beträchtlich, sie erreicht meist 80—90 pCt. des angewandten Tolylnaphtylamins.

Der neue Körper ist mit prachtvoll blauer Fluorescenz schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln. Zur Krystallisation bedient man sich am besten des Xylols, man erleidet indessen, wenn man nicht die Mutterlaugen aufarbeiten will, erhebliche Verluste, weil die Löslichkeit in heissem Xylol nicht erheblich grösser ist als in kaltem. Aus Aether und Benzol werden bei freiwilligem Verdunsten hübsche Krystallaggregate erhalten. Beim Trocknen über 150° an der Luft färbt sich der neue Körper oberflächlich braun. Seim Schmelzpunkt liegt bei $224-225^{\circ}$, also 120° höher als der des Naphtyltolylamins. Er liefert keine Pikrinsäureverbindung, dagegen giebt er eine glänzende Farbenreaction mit nitroser Schwefelsäure. Löst man ihn nämlich in reiner Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, welche durch die geringsten Spuren von salpetriger Säure leuchtend grasgrün gefärbt wird. Tolylnaphtylamin liefert unter gleichen Verhältnissen eine schmutziggrüne Färbung.

Bei sehr hoher Temperatur destillirt der neue Körper unter Braunfärbung und theilweiser Zersetzung.

Die Mutterlaugen von der Bereitung dieser Substanz enthielten ausser geringen Mengen des neuen Körpers und etwas Tolylnaphtylamin nur noch etwas Farbstoff und Dimethylparaphenylendiamin in erheblichen Mengen.

Der neue Körper war also als Oxydationsproduct des Paratolylnaphtylamins, unter dem Einflusse des Nitrosodimethylamins entstanden, aufzufassen; seine Eigenschaften waren die einer Secundärbase des β -Naphtylamins. Der Körper konnte also ein Carbazol oder ein Dinaphtylderivat sein, je nachdem zwei Wasserstoffatome einem oder zwei Molekülen Naphtyltolylamin entzogen worden waren:



Die Analyse, sowie die weitere Untersuchung der Substanz haben im Sinne der zweiten Gleichung entschieden:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{17}H_{13}N_3$	für $C_{34}H_{25}N_2$	I.	II.	III.
C	88.31	87.93	87.60	87.96	— pCt.
H	5.63	6.03	6.46	6.29	— »
N	6.06	6.04	—	—	6.24 »
	100.00	100.00			

Die Substanz ist schwer verbrennlich. Analyse I wurde im geschlossenen Rohr mit Bleichromat, Analyse II im Sauerstoffstrome mit Kupferoxyd ausgeführt.

Ein Acetylderivat des Körpers konnte beim Kochen mit Essig-anhydrid und Natriumacetat im offenen Kölbchen nicht erhalten werden. Der abgeschiedene Körper schmolz unverändert bis 225° .

Ein Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohre bewirkt erst bei 220° eine Veränderung. Der Rohrinhalt besteht aus einer wässrigen Flüssigkeit und einem festen Harz. Aus ersterer konnte nach dem Alkalischemachen durch Wasserdampf Paratoluidin in reichlicher Menge gewonnen werden. Das Harz liess sich aus Xylol unkrystallisiren und lieferte dabei schöne Nadeln vom Schmp. 193° , welche wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht wurden. Dinaphtol war bei dieser Spaltung nicht zu erwarten, weil Dinaphtol selbst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in alkaliumlösliche Condensationsproducte verwandelt wird.

Bekanntlich hat Dianin das Eisenchlorid als ausgezeichnetes Mittel zur Oxydation der Naphtole zu Dinaphtolen erkannt. Es lag nahe, auch dieses Oxydationsmittel statt des Nitrosodimethylanilins auf Tolylnaphtylamin einwirken zu lassen. In der That erhält man den soeben beschriebenen Körper mit allen seinen Eigenschaften, wenn man beispielsweise

10 g Paratolylnaphtylamin in 40 ccm Eisessig gelöst mit der Lösung von

10 g festem Eisenchlorid in 40 ccm Eisessig vermischt und kurze Zeit kocht. Die Ausbeute beträgt indessen blos 4 g und wird durch Erhöhung der Eisenchloridmenge eher schlechter als besser.

Chromsäure erzeugt weder in der Kälte noch in der Wärme nachweisbare Mengen der neuen Dinaphtylbase.

Die beschriebenen Beobachtungen bilden eine willkommene Bestätigung der schon früher von mir nachgewiesenen, von anderer Seite indessen bezweifelten Fähigkeit des Nitrosodimethylanilins, unter Umständen lediglich die Rolle eines Oxydationsmittels zu spielen, ohne sich selbst am Zustandekommen des Endproductes zu betheiligen.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.