

**121. Paul Friedländer: Kleinere Mittheilungen.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 28. Februar.)

**Ueber eine Zersetzung aromatischer Diazoverbindungen  
in alkalischer Lösung.**

Zur Eliminirung aromatischer Amidogruppen lagen bisher wesentlich zwei Methoden vor. Man erhitzt die entsprechende Diazoverbindung mit Alkohol (Griess), oder verwandelt dieselbe zunächst in ein Hydrazin und oxydirt letzteres mit Eisenchlorid (E. Fischer). Die zweite Methode liefert im allgemeinen bessere Resultate (höhere Ausbeute). Sie erfordert aber die Darstellung und häufig auch Isolirung der Hydrazinverbindung und ist deshalb mit grösseren Umständenlichkeiten verbunden als die erste. Diese führt dagegen nicht immer zum Ziel, da sich bei der Zersetzung von Diazoverbindungen mit Alkohol fast stets, bisweilen ausschliesslich an Stelle der gewünschten Kohlenwasserstoffe Phenoläther bilden<sup>1)</sup>. So giebt *p*-Diazoxylol mit Alkohol ausschliesslich Xylenol und Xylenoläther und kein *p*-Xylol<sup>2)</sup> u. a. m.

Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man die Reduction der Diazoverbindungen in etwas anderer Weise bei Ausschluss von Alkohol ausführt. Die meisten Diazoderivate lösen sich in überschüssiger Natronlauge in der Kälte ohne Zersetzung; die alkalische Lösung ist meist ebenso beständig wie die saure. Fügt man ihr ein alkalisches Reduktionsmittel zu, am besten Zinnoxidulnatron, so tritt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und an Stelle der Diazogruppe tritt ein Wasserstoff. Man verfährt bei Anilin beispielsweise in folgender Weise.

Anilin wird nach bekannter Methode in Diazobenzolchlorid übergeführt und die schwach saure nicht zu verdünnte Lösung (1:10—1:20) in überschüssige mit Eis versetzte kalte Natronlauge eingetragen. Setzt man jetzt zu der klaren, alkalischen Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff und nach Beendigung der Zersetzung schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Benzol. In derselben Weise erhält man aus  $\alpha$ -Naphtylamin direct Naphtalin, aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure etc. Die Umsetzung dürfte vornehmlich bei Substanzen angebracht sein, deren Reactionsproducte in Natronlauge unlöslich sind also z. B. zur Ueberführung von Aminen in Kohlenwasserstoffe.

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, diese Berichte XVII, 1917.

<sup>2)</sup> E. Nölting, O. N. Witt und S. Forel, diese Berichte XVIII, 2665.

Versuche sind im Gange, um aus complicirten Amidoderivaten, aus Nitro- und Azoamidverbindungen auf diesem Wege zu den entsprechenden entamidirten Verbindungen zu gelangen.

### Ueber Säuregrün.

Unter der Bezeichnung Säuregrün oder Helvetiagrün kam vor einer Reihe von Jahren ein Product in den Handel, das durch Sulfuriren von Tetramethyldiamidotriphenylmethan dargestellt, im wesentlichen aus Salzen der Monosulfosäure (para) des Malachitgrüns bestand und zum Färben von Wolle in saurer Lösung angewendet wurde. Die Schwerlöslichkeit der freien Sulfogruppe und die verhältnissmässig geringe Färbekraft derselben waren die Ursachen, dass dieser Farbstoff seit etwa 6 Jahren von einem anderen verdrängt ist, welcher ebenfalls unter dem Namen Säuregrün (Lichtgrün S) verkauft wird, und sich durch grössere Löslichkeit und gleichmässigeres Anfärben auszeichnet.

Ueber die technische Darstellung erfolgten vor kurzem Angaben von C. Mühlhäuser<sup>1)</sup>, welche im wesentlichen richtig sind; eine nähere Beschreibung der sich hierbei bildenden Körper liegt bisher noch nicht vor.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Säuregrün bildet das Aethylbenzylanilin, das sich leicht und glatt durch Erwärmen von Benzylanilin mit Jodäthyl auf 100° im Rohr erhalten lässt. Fabrikmässig stellt man es, da jetzt fast chemisch reines Monoäthylanilin in den Handel gebracht wird, durch Erhitzen des letzteren mit Benzylchlorid dar und entfernt die aus dem Benzylchlorid stammenden Verunreinigungen durch Extrahiren seiner Salze.

Die reine Verbindung bildet ein ziemlich dickes bei 0° nicht erstarrendes farbloses Oel, das bei 285—86° (uncorr. 710 mm Barom.) unter geringer Zersetzung siedet. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmittel leicht, in Wasser unlöslich und liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure ölige leicht lösliche Salze. Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung fällt ein schwer lösliches Platindoppelsalz von der Zusammensetzung  $(C_6H_5NC_2H_5CH_2C_6H_5HCl)_2Pt.Cl_4$ ,

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.60	23.25 pCt.

das aus verdünnter Salzsäure in kleinen, hellgelben Nadelchen krystallisirt. Beim Mischen der Base mit Essigsäureanhydrid findet keine Temperaturerhöhung statt. Gegen Benzaldehyd verhält sich Aethylbenzylanilin wie Dimethylanilin. Bei Gegenwart wasserentziehender Mittel, von denen sich Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure und entwässerte

<sup>1)</sup> Dingl. Journ. 263, 250.

Oxalsäure mit gleichem Erfolg verwenden lassen, findet bei mehrstündigem Erhitzen auf 100—110° eine Condensation statt. Das harzige Reactionsproduct wird nach dem Auskochen mit Wasser fest und lässt sich aus Aceton umkrystallisiren. Man erhält so weisse Nadelchen vom Schmp. 115—116°, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_5CH \cdot (C_6H_4NC_2H_5CH_2C_6H_5)_2$		I.	II.
C	87.07	86.97	86.92 pCt.
H	7.44	7.83	7.56 »

Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, schwierig in Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol, Aceton und Eisessig. Dass in ihr in der That ein Diäthylidibenzylamidotriphenylmethan vorliegt, beweist ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Chloranil führt sie beim Erwärmen in alkoholisch-essigsaurer Lösung in einen alkohollöslichen, in Wasser unlöslichen Farbstoff vom Charakter des Malachitgrüns, von dem er sich durch eine sehr viel gelbstichigere Nuance unterscheidet, über. Beim Erwärmen der Leukobase mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet sich ein Gemenge leicht löslicher Di- und Trisulfosäuren, welche durch schwefelsaures Natron fast vollständig als harzige Massen aus ihrer wässrigen Lösung ausgeschieden werden können. Auf Zusatz der berechneten Menge Bleisuperoxyd erhält man aus ihnen in bekannter Weise die leicht löslichen intensiv grün gefärbten Farbstoffsulfosäuren, deren hygroskopische Natronsalze in trockenem Zustande als Säuregrün in den Handel kommen. Beim Eindampfen ihrer Lösung findet stets ein kleiner Verlust vermuthlich durch partielle Oxydation der Benzylgruppen zu Benzaldehyd resp. dessen Sulfosäure statt.

*p*-Nitrobenzaldehyd liefert mit Aethylbenzylanilin condensirt eine in gelben Nadeln krystallisirende Nitroleukobase, aus welcher sich durch Reduction, Sulfuriren und Oxydation ein stark blaustichiges »Säureviolett« (Sulfosäuren des *p*-Amidodiäthylidibenzylamidotriphenylcarbinols) gewinnen lässt.

#### Ueber die Reduction des Amidoazonaphtalins.

Nach einer Beobachtung von W. H. Perkin und Church<sup>1)</sup> entstehen bei der Reduction von Amidoazonaphtalin neben den normalen Spaltungsproducten, Naphtylendiamin und Naphtylamin, kleine Mengen von Pyridin. Für diese Bildungsweise, welche seitdem in alle Lehrbücher aufgenommen ist, eine theoretische Erklärung zu geben, dürfte einigermaassen schwer fallen. Ich wiederholte deshalb den Versuch,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 129, 108.

doch gelang es mir nicht, die Gegenwart von Pyridin unter den Reductionsproducten zu constatiren.

Reines  $\alpha$ -Amidoazonaphalin löst sich bei gelindem Erwärmen in saurer Zinnchlorürlösung ohne jede Harzbildung zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der sich bei genügender Concentration der grösste Theil des gebildeten Naphtylendiamins und Naphtylamins in Form von Zinndoppelsalzen in weissen Krystallen abscheiden. Etwa vorhandenes Pyridin bleibt in der Mutterlauge, welche nach Entfernung des Zinns durch Zink mit wenig chromsaurem Kali versetzt wurde. Hierdurch werden die Naphtalinbasen in unlösliche Farbstoffe übergeführt, während Pyridin nicht angegriffen wird. Nach dem Uebersättigen mit Natronlauge wurde mit Wasserdampf destillirt und das Destillat auf Pyridin untersucht. Zum Nachweis kleiner Mengen Pyridin eignet sich Bromwasser, welches noch in sehr verdünnten Lösungen (1:30000) die Bildung eines gelbrothen Niederschlages (Bromadditionsproduct) bewirkt. Auch mit diesem Reagens konnte indessen kein Pyridin nachgewiesen werden, obwohl Amidoazonaphalin in Quantitäten von 100 g verarbeitet wurde.

Für die Darstellung des Amidoazonaphalins liegen, soweit mir bekannt, nur ältere Angaben von M. T. Lecco <sup>1)</sup> vor, nach welchen die Gewinnung dieser schönen Verbindung eine sehr heikle und nicht sicher zu berechnende Operation sein soll. Ich erhielt den Körper glatt und in quantitativer Ausbeute beim Vermischen einer Lösung von 1 Molekül  $\alpha$ -Diazonaphthalinchlorid mit 1 Molekül salzsaurem Naphtylamin in wässriger Lösung in der Kälte und Neutralisiren der Flüssigkeit mit Soda. Amidoazonaphalin scheidet sich hierbei in gelbbraunen Flocken aus, welche sich durch Umkrystallisiren aus Xylol in schöne, braunrothe Nadeln von grünem Oberflächenschimmer verwandeln.

### Ueber Naphtochinondichlordiimid

(von P. Friedländer und O. Böckmann).

Während sich aus *p*-Diaminen und *p*-Amidophenolen der Benzolreihe bei der Einwirkung von Chlorkalk in salzsaure Lösung glatt gechlorte Chinonimide resp. Oxychinonimide bilden, scheint die gleiche Reaction in der Naphtalinreihe nicht in derselben Weise zu verlaufen <sup>2)</sup>. Im Besitz grösserer Quantitäten  $\alpha^1\alpha^4$ -Naphtylendiamins behandelten wir dasselbe mit Salzsäure und Chlorkalk-Lösung und erhielten hier in guter Ausbeute ein dem Chinondichlordiimid entsprechendes Naphtochinondichlordiimid  $C_{10}H_6(NCl)_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung verfahren wir in folgender Weise.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1291.

<sup>2)</sup> Vergl. R. Hirsch, diese Berichte XIII, 1910.

Naphtylendiamin wird in überschüssiger Salzsäure gelöst und in der Kälte so lange mit Chlorkalklösung versetzt als noch ein Niederschlag entsteht. (Bei mangelnder Salzsäure bilden sich blauviolett gefärbte Substanzen.) Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird derselbe aus Alkohol und Xylol umkrystallisirt. Es resultiren hellgelbliche Nadelchen von intensivem Chinongeruch, welche bei 136—137° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Ber. für $C_{10}H_9N_2Cl$	Gefunden
C	53.33	52.85 pCt.
H	2.67	2.82 »
Cl	31.55	32.10 »

Die Verbindung zeigt durchaus das Verhalten eines gechlorten Chinonimids, Reductionsmittel (Zinnchlorür) führen sie wieder in Naphtylendiamin über. Starke Salzsäure wirkt bereits in der Kälte ein, doch bildet sich hier kein Tetrachlordiamin wie beim Chinondichlorimid, sondern Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon unter gleichzeitiger Entwicklung von Chlor. Die eisessigsäure Lösung erwärmt sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und erstarrt schnell unter Abscheidung gelber Nadelchen, welche sich als identisch mit dem bereits bekannten Dichlornaphtochinon, Schmelzpunkt 190°, erwiesen. Durch Ueberführung in Chloroxynaphtochinon mittelst heisser Natronlauge oder Chloranilidonaphtochinon konnte die Verbindung leicht näher identificirt werden. Die Bindung der Stickstoffatome scheint bei *p*-Diamidverbindungen des Naphtalins eine sehr viel lockere zu sein, als im Benzolkern, was sich auch aus einigen weiteren Reactionen des Naphtochinondichlorimid ergibt.

Beim Erwärmen mit Natriumsulfit geht die Substanz in Lösung unter Bildung einer Monosulfosäure des Naphtylendiamins oder Amidonaphtols, die sich durch Säuren in weissen schwerlöslichen Blättchen abscheiden lässt. Auf primäre und tertiäre Basen der Naphtalin- und Benzolreihe reagirt das Chinonimid energisch unter Bildung von meist lebhaft gefärbten Condensationsproducten. Die Reactionen verlaufen hier z. Th. in anderer Weise als beim Chinondichlorimid  $C_6H_4(NCl)_2$ .

Die Untersuchung der dabei entstehenden Producte wird fortgesetzt.