

224. L. Rueff: Ueber das β -Dinaphtyl-*p*-phenylendiamin und Derivate.

(Eingegangen am 1. Mai.)

S. Ruhemann¹⁾ hat schon vor mehreren Jahren durch Erhitzen des *m*-Phenylendiamins mit β -Naphtol auf 200° das Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin dargestellt.

Da das nadelig krystallinische Präparat von Farbe violett war, so scheint die Bereitung von ganz reiner, doch sehr wahrscheinlich (gleich dem schon bekannten Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-*m*-phenylendiamin) farbloser Verbindung Schwierigkeiten zu machen.

Bessere Eigenschaften waren, nach Analogieverhältnissen zu schliessen, für das entsprechende, bis jetzt noch nicht bekannte Derivat des Paraphenylendiamins anzunehmen.

Ich habe auf Wunsch des Hrn. Prof. V. Merz die Darstellung und einlässlichere Untersuchung dieses Körpers vorgenommen²⁾.

β -Dinaphtyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NH.C_{10}H_7)_2$.

p-Phenylendiamin wurde mit überschüssigem β -Naphtol im Glascolben und im Oelbad mehrere Stunden auf 200° erhitzt, bis keine Wasserbildung mehr zu erkennen war. Das ölige, dunkle Reactionsproduct gestand beim Erkalten zu einer rothbraunen, blättrig krystallinischen Masse, welche von noch unverändertem Naphtol durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge befreit wurde. Die in der Hitze geschmolzene und beim Sinken der Temperatur wieder fest und krystallinisch gewordene Substanz habe ich fein zerrieben, dann nach einander mit verdünnter Salzsäure, mit Weingeist und Aether unter Erwärmen extrahirt. Letztere zwei Liquida entfernen ziemlich reichlich dunkle, schmierige Substanz.

Die rückständige, immer noch grünlichgrau gefärbte Masse kann durch wiederholte Krystallisation aus kochendem Eisessig, Cumol oder Nitrobenzol, jedoch zweifelsohne am besten aus kochendem Anilin gereinigt werden. Ich erhielt zuerst graue und schliesslich nach 2 bis 3 mal wiederholtem Umlösen rein weisse Krystallblättchen, welche vom anhängenden Anilin durch Auskochen mit Alkohol und mit Aether befreit wurden. Schmelzpunkt des Präparats constant 235°.

Seine Analyse stimmte auf die erwartete Formel $C_{26}H_{20}N_2$.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2654.

²⁾ Bezüglich Versuchen aus hiesigem Universitätslaboratorium über die Einwirkung von Aminen auf Dioxybenzole siehe namentlich diese Berichte XVI, 2786; XIX, 725 und 2206; XX, 1190; XXI, 378; ferner Journ. für prakt. Chem. 33, 209 und 538; 34, 570.

	Berechnet	Gefunden
C	86.67	86.83 pCt.
H	5.55	5.63 »

Das Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin ist auch in kochendem Weingeist, Aether oder Benzol beinahe unlöslich, in Eisessig und Cumol löst es sich bei Siedhitze ziemlich reichlich, in Nitrobenzol und Anilin leicht. Schmelztemperatur s. o.

Im Vacuum destillirt das Diamin etwas oberhalb 400°, doch nicht ohne dass es sich dunkler färbt, offenbar als Folge einer geringen Zersetzung.

Verdünte Säuren wirken auf das Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin kaum ein. Durch concentrirte Schwefelsäure geht es in Lösung. Diese färbt sich auf Zusatz von etwas Kaliumnitrat oder besser Kaliumnitrit zuerst grünviolett, dann schön und intensiv blau.

Ganz ähnliche Blaufärbung zeigt unter gleichen Umständen bekanntlich auch das Di-*p*-tolyl-*p*-phenylendiamin.

Die Ausbeute an reiner dinaphthylirter Verbindung betrug ca. 40 pCt. der theoretischen Menge.

Pikrat des Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamins,
 $C_6H_4(NH \cdot C_{10}H_7)_2 \cdot 2 C_6H_2(NO_2)_3 OH$.

Das Diamin wurde mit in Alkohol gelöster überschüssiger Pikrinsäure erhitzt. Es bildete sich eine schwarze, krystallinische Substanz. Sie ist mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, schliesslich aus kochendem Benzol unter Petrolätherzusatz krystallisirt und umkrystallisirt worden. Ich erhielt so glänzende, schwarze Nadelchen, welche auch in kochendem Weingeist und Aether nur wenig, in warmem Benzol reichlich löslich waren. Sie schmolzen unter Gasentwicklung bei ca. 217°.

Nach dem Analysenergebniss war eine Verbindung von 1 Molekül Diamin auf 2 Moleküle Pikrinsäure entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	55.99	55.83 pCt.
Diamin	44.01	44.13 »

Dimethylirtes Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin,
 $C_6H_4(NCH_3 \cdot C_{10}H_7)_2$.

Dinaphthylphenylendiamin, überschüssiges Jodmethyl und Holzgeist wurden ein paar Stunden unter Verschluss auf ca. 140° erhitzt.

Robrinhalt eine hellröthliche bis röthlichbraune krystallinische Masse, unter wenig gefärbter Flüssigkeit. Holzgeist und Jodmethyl wurden verjagt. Ich habe den Rückstand in kochendem Benzol aufgenommen und daraus als eine körnig-krystallinische, röthlichweisse,

nach erneutem Umlösen grünlichweisse Substanz erhalten. Sie ist mit Alkohol, dann mit Aether ausgekocht und schliesslich durch neue Krystallisation rein in weissen Blättchen erhalten worden.

Das Analysenergebniss bestätigte die oben angeführte Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	86.59	86.87 pCt.
H	6.19	6.18 »

Das dimethylirte Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin schmilzt constant bei 180°. Es löst sich in Alkohol und Aether kaum, auch in kaltem Benzol sehr wenig, in heissem aber leicht.

Verdünte Mineralsäuren erwiesen sich inactiv.

Concentrirte, besonders warme Schwefelsäure bringt rasche Lösung. Sie ist zuerst grün, wird alsbald blau. Durch etwas hinzugefügtes Kaliumnitrat tritt eine rothbraune, durch Kaliumnitrit blauviolette Färbung ein.

Diacetylirtes Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin,
 $C_6H_4(NC_2H_5O \cdot C_{10}H_7)_2$.

Chloracetyl und Dinaphthylphenylendiamin reagiren schon in der Kälte unter lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Die Reaction ist später durch anhaltendes Erwärmen vollständig gemacht worden. Deren Product, eine grauweisse krystallinische Masse. Ich habe diese mit Sodalösung und mit Wasser extrahirt, mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und schliesslich in kochendem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten krystallisirten reichlich kleine weisse Blättchen.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	81.08	80.66 pCt.
H	5.41	5.18 »

Die Diacetylverbindung hat den constanten Schmelzpunkt 210°. Sie ist nicht flüchtig und verkohlt bei starkem Erhitzen. In den Löslichkeitsverhältnissen gleicht sie dem Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin. Löslichkeit in kaltem Benzol sehr gering, in kochendem gross und beim Erkalten tritt sofort ausgiebige Krystallisation ein.

Dibenzoylirtes Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin,
 $C_6H_4(NC_7H_5O \cdot C_{10}H_7)_2$.

Chlorbenzoyl wirkt auf das Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin in der Kälte nicht ein, auch kaum bei Wasserbadtemperatur, wohl aber bei 140° unter stromweiser Chlorwasserstoffentwicklung. Die erkaltete, gelbliche, krystallinische Reactionsmasse ist nach einander mit Soda-

lösung, Wasser, Alkohol und Aether extrahirt, dann aus kochendem Benzol krystallisirt worden.

Ich erhielt zuerst gelbliche, bei der zweiten Krystallisation weisse Blättchen. Schmelzpunkt constant 220° . Die neue Verbindung erwies sich als nahezu unlöslich in Weingeist, Aether, wenig löslich in kaltem, aber leicht löslich in kochendem Benzol.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{40}H_{28}N_2O_2$	Gefunden
C	84.51	84.68 pCt.
H	4.93	5.23 »

Nach eben besprochenen Versuchen entsteht beim Erhitzen des *p*-Phenylendiamins mit β -Naphthol leicht das in farblosen Blättchen krystallisirende Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NH \cdot C_{10}H_7)_2$. Schmilzt bei 235° . Destillirt im Vacuum mit nur geringer Zersetzung.

Erwähnenswerth ist die schöne Blaufärbung des Diamins in concentrirter Schwefelsäure durch etwas Salpetersäure oder salpetrige Säure.

Basische Eigenschaften gering. Pikrat, $C_6H_4(NH \cdot C_{10}H_7)_2 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3OH$, bildet schwarze glänzende Nadelchen.

Dargestellt wurden, unter Benutzung von Methyljodür beziehungsweise Acetyl- und Benzoylchlorür, das dimethylirte, diacetylirte und dibenzoylirte Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin, $C_6H_4(NCH_3 \cdot C_{10}H_7)_2$, $C_6H_4(NC_2H_5O \cdot C_{10}H_7)_2$ und $C_6H_4(NC_7H_5O \cdot C_{10}H_7)_2$. Insgesamt ungefärbte, krystallisirende und, wie das Diamin selbst, im Ganzen spärlich lösliche Substanzen.

Ich bin mit dem weiteren Studium des Di- β -naphthyl-*p*-phenylendiamins beschäftigt und hoffe auch über das Mono- β -naphthyl-*p*-phenylendiamin und die correspondirenden Derivate des Orthophenylendiamins in nicht zu langer Zeit berichten zu können.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.
