

Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit hellgrüner Farbe, beim Erwärmen bildet sich sofort eine Sulfosäure, ein charakteristischer Unterschied von Triphenylamin.

	Ber. für $C_{22}H_{17}N$	Gefunden
C	89.49	89.28 pCt.
H	5.76	6.09 »

Ich habe vergeblich versucht, diese Reaction auf das analoge  $\beta$ -Dinaphtylamin zu übertragen, indem ich sowohl Brombenzol, als  $\alpha$ -Bromnaphtalin auf dasselbe einwirken liess. Die Ursache der Misserfolge ist wahrscheinlich in der zu schwachen Einwirkung des Kaliums auf Dinaphtylamin und in der zu hohen Temperatur des Reactionsprocesses zu suchen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

#### 405. E. Loewe: Zur Constitution des Dinitro- $\beta$ -Naphtols.

(Eingegangen am 4. August.)

Bei der technischen Bedeutung, welche das Martiusgelb gefunden hat, schien es von Interesse, dessen einziges Isomeres, das von Walach und Wichelhaus (diese Berichte III, 846) zuerst dargestellte Dinitro- $\beta$ -naphtol näher zu untersuchen, namentlich auch in Bezug auf seine Constitution. Zwar haben bereits Graebe und Drews in ihrer Arbeit über Dinitro- $\beta$ -naphtol (diese Berichte XVII, 1171) mitgetheilt, dass bei der Oxydation dieses Körpers die  $\beta$ -Nitrophtalsäure (1, 2, 4) entsteht, woraus hervorgeht, dass beim Nitriren des  $\beta$ -Naphtols in jeden der beiden Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe tritt und diejenige, welche sich nicht im hydroxylierten Ring befindet, die  $\beta$ -Stellung einnimmt. Dagegen bleibt noch die Frage offen, welche der beiden  $\beta$ -Stellungen dieses Kernes sie einnimmt, und ferner die nach der Stellung der Nitrogruppe im hydroxylierten Kerne. Vor der Entscheidung dieser Fragen schien es mir noch wichtig zur genaueren Charakterisirung des Dinitro- $\beta$ -naphtols einige Derivate desselben darzustellen.

Als Ausgangsmaterial habe ich das Dinitro- $\beta$ -naphtolkalium nach Graebe und Drews (diese Berichte XVII, 1171) in bedeutendem Maassstabe dargestellt.

Beiläufig erwähne ich das noch nicht beschriebene Baryumsalz des Dinitro- $\beta$ -naphtols,  $[C_{10}H_5(NO_2)_2O]_2Ba + H_2O$ , welches aus dem Kalisalz durch Fällung mit Chlorbaryum erhalten wird. Es krystallisirt in orangefarbenen Nadeln, die bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren und dann eine ziegelrothe Farbe annehmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{10}N_4O_3Ba + H_2O$
Ba	21.85	22.06 pCt.
H <sub>2</sub> O	2.65	2.89 »

Diamido- $\beta$ -naphtholchlorhydrat,  $C_{10}H_5(OH)(NH_2HCl)_2$ .

Das Dinitro- $\beta$ -naphthol wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das gebildete Zinndoppelsalz gut abgesaugt, in der 6 bis 8fachen Menge Wasser gelöst und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Wegen der leichten Oxydirbarkeit des Salzes wurde die Flüssigkeit im Schwefelwasserstoffstrom vom Schwefelzinn abfiltrirt und das Filtrat an der Wasserstrahlpumpe fast bis zur Trockene abdestillirt. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure erhält man dann das salzsaure Diamido- $\beta$ -naphthol in fast farblosen Nadelchen, die im trockenen Zustand ziemlich beständig sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5OH(NH_2HCl)_2$
Cl	28.13	28.34 pCt.
N	11.50	11.33 »

Die Base fällt auf Zusatz von Sodalösung zur concentrirten Lösung des Salzes in weissen Flocken aus, die sich an der Luft unter Dunkel-färbung sehr leicht oxydiren.

Triacetyldiamido- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_5(NH.COCH_3)_2OCOCH_3$ .

Gleiche Theile von Diamido- $\beta$ -naphthol und entwässertem Natrium-acetat wurden innig verrieben und mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid zusammengebracht. Dabei findet starke Erwärmung statt und die ganze Masse wird fest. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man auf dem Sandbade am Rückflusskühler, lässt erkalten, zersetzt das überschüssige Anhydrid mit Wasser und krystallisirt das Acetylproduct aus Eisessig um, woraus es auf Zusatz von etwas Wasser in schönen, silberglänzenden Nadelchen anschießt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NHCOCH_3)_2OCOCH_3$
C	63.68	64.00 pCt.
H	5.76	5.33 »
N	9.60	9.33 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 203°.

Tribenzoyldiamido- $\beta$ -naphthol,  $C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_2OC_6H_5CO$ .

Eine verdünnte Lösung von Diamido- $\beta$ -naphtholchlorhydrat wird nach den Angaben von Hinsberg und Udránsky mit einer Mischung von 1 Theil Benzoylchlorid und 10 Theilen 10 procentiger Natronlauge allmählich versetzt, das Reaktionsgemisch lebhaft geschüttelt und gleichzeitig durch einen Wasserstrahl kräftig abgekühlt. Die Reaction war nach 5 Minuten beendet und führte zu einer graubraunen Masse, die,

aus Eisessig umkrystallisirt, schöne, farblose Blättchen lieferte. Die Analyse ergab, dass eine vollständige Benzoylirung stattgefunden hatte, indem sowohl die Hydroxyl- wie die beiden Amidogruppen den Benzoylrest aufgenommen hatten.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NH.C_6H_5CO)_2.O C_6H_5CO$
C	76.35	76.54 pCt.
H	5.94	5.76 »

Das Tribenzoyldiamido- $\beta$ -naphtol ist schwer löslich in Alkohol und Wasser und schmilzt bei  $265^0$ .

Für die Ortsbestimmung der Nitrogruppe, welche sich in dem hydroxylirten Kern befindet, schien es zweckmässig, die Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe zu ersetzen, um zu dem Dinitro- $\beta$ -naphtylamin zu gelangen. Da wiederholte Versuche, dasselbe durch directe Einwirkung von Ammoniak im Rohr auf Dinitro- $\beta$ -naphtol zu erhalten, fehlschlugen, so musste zur Darstellung desselben der etwas umständliche von Graebe und Drews (diese Berichte XVII, 1171) angegebene Weg eingeschlagen werden. Das auf diese Weise dargestellte Dinitro  $\beta$ -naphtylamin habe ich sehr schön rein durch Extraction mit Xylol erhalten. Wegen der ziemlich langwierigen Darstellung dieses Körpers ist wohl derselbe nicht ausführlicher untersucht worden; ich habe daher einige Derivate desselben dargestellt.

Diamido- $\beta$ -naphtylaminchlorhydrat,  $C_{10}H_5(NH_2)_3 \cdot 2HCl$ .

Die Darstellung dieser Verbindung wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie die des oben besprochenen Diamido- $\beta$ -naphtolchlorhydrats. Ich erhielt, wenn die Lösung des Salzes möglichst rasch eingedampft wurde, ein vollkommen weiss aussehendes Salz, das aus Wasser in schönen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirte. Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Luftpumpenexsiccator über Natronkalk getrocknet, dabei nahm sie erst nach längerer Zeit ein constantes Gewicht an, indem sie offenbar allmählich 1 Molekül Salzsäure verlor. Die Analyse ergab dementsprechend Zahlen, die das Vorhandensein von nur 2 Molekülen Salzsäure darthun.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NH_2)_3 \cdot 2HCl$
Cl	28.31	28.45 pCt.

Die immerhin nicht häufig beobachtete Thatsache der Dissociirung veranlasste mich, auch das schwefelsaure Salz darzustellen. Dasselbe entsteht durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Diamido- $\beta$ -naphtylaminchlorhydrat mit verdünnter Schwefelsäure. Das schwefelsaure Salz scheidet sich sofort als dicker, krystallinischer Brei aus und ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $[C_{10}H_5(NH_2)_3]_2 \cdot (H_2SO_4)_3$
S	14.72	15.00 pCt.

Wie die Analyse ergiebt, hat sich hier das normale Salz gebildet

Triacetyldiamido- $\beta$ -naphtylamin,  $C_{10}H_5(NH \cdot COCH_3)_3$ .

Da mir von einer früheren Untersuchung des *o*-Naphtylendiamins bekannt war, dass bei der Acetylierung von Orthodiaminen sehr leicht Anhydrobasen entstehen, wenn man sich eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eisessig bedient, so habe ich, um ein Triacetylproduct des vermutheten Amidoorthodiamins zu erhalten, nur Essigsäureanhydrid in Anwendung gebracht, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Bistrzycki und Ulfers (diese Berichte XXIII, 1876: Ueber die Darstellung von Diacylorthodiamin). 1 Theil salzsaures Diamido- $\beta$ -Naphtylamin wurden mit 4 Theilen entwässertem Natriumacetat fein verrieben und zu dem Gemisch 6 Theile Essigsäureanhydrid gegeben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat eine Reaction ein, die Masse erwärmte sich stark und wurde zur Vollendung der Reaction auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsproduct mit Wasser übergossen und die sich ausscheidende Acetylverbindung aus Eisessig umkrystallisirt. Sie krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung nach vorhergehender Gelbfärbung scharf bei 280°.

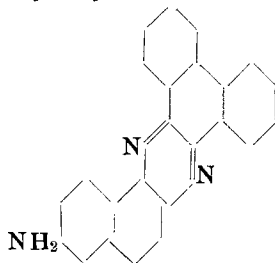
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5(NH \cdot COCH_3)_3$
C	63.96	64.21 pCt.
H	6.01	5.68 »

Tribenzoyldiamido- $\beta$ -naphtylamin,  $C_{10}H_5(NH \cdot C_6H_5CO)_3$ .

Diese Verbindung wurde in ganz analoger Weise gewonnen wie das Tribenzoyl- $\beta$ -naphtol. Sie krystallisirt in schwach gelb gefärbten Nadeln, die aus Eisessig auf Zusatz von wenig Wasser anschliessen.

	Gefunden	Berechnet
C	76.00	76.48 pCt.
H	5.01	4.76 »

Schwer löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzpunkt 277°.

 $\beta$ -Amidonaphtophenanthrazin,  $C_{24}H_{15}N_3$ 

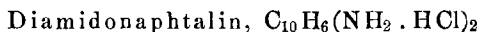
Die Thatsache der Condensirbarkeit der Orthodiamine mit Dicarboxylverbindungen veranlasste mich behufs Ortsbestimmung der im hydroxylierten Kern befindlichen Nitrogruppe des Dinitro- $\beta$ -naphtols

das Reductionsproduct desselben, also das Diamido- $\beta$ -naphtylamin mit Phenanthrenchinon zu condensiren. Zu diesem Zwecke wurden 2 g Diamido- $\beta$ -naphtylaminchlorhydrat unter Zusatz der berechneten Menge Natriumacetat in Wasser gelöst und die Lösung mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Sodann wurde die abgewogene Menge (1 Mol.) Phenanthrenchinon, in Eisessig gelöst, hinzugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit schien sich eine grünlichgelbe, gelatinöse Masse ab, die bei längerem Erwärmen immer hellgelber wurde. Der Brei wurde nach dem Erkalten gut abgesaugt und aus Anilin mehrfach umkrystallisirt, woraus er sich in blattgoldfarbigen, glänzenden Kryställchen abschied. Das gebildete Eurhodin ist in Salzsäure mit rothbrauner Farbe löslich und wird aus der Lösung durch Ammoniak in gelben Flocken ausgefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, durch Wasserzusatz wird die Lösung dunkel- bis hellbraun. Das Eurhodin ist leicht sublimirbar, seine ätherische Lösung fluorescirt schön.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{15}N_3$
C	83.26	83.47 pCt.
H	4.61	4.34 »

Die Bildung der vorstehenden Verbindung ist ein Beweis, dass in dem Dinitro- $\beta$ -naphthol die Nitrogruppe in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe steht.

Für die Entscheidung der Frage, ob die andere Nitrogruppe in  $\beta$ - oder  $\beta_1$ -Stellung sich befindet, schien folgender Weg gegeben. Da sich Dinitro- $\beta$ -naphtylamin durch Diazotirung und nachheriges Erwärmen mit Alkohol in ein Dinitronaphtalin überführen lässt (diese Berichte XVII, 1173), so hoffte ich das Reductionsproduct desselben mittelst der von Gattermann modificirten Sandmeyer'schen Reaction in das entsprechende Dichlornaphtalin überführen und durch Identificirung mit einem der bekannten Dichlornaphtaline die Stellung der Nitrogruppe bestimmen zu können. Allein der Versuch scheiterte an der äusserst schwierigen Materialbeschaffung. Zwar gelang es mir ein dem obigen Dinitronaphtalin entsprechendes, noch nicht bekanntes



(durch Reduction mit Zinn und Salzsäure) zu erhalten, dessen salzsaures Salz in schönen, in Wasser sehr leicht löslichen, schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt, indessen ergab schon die Darstellung des Dinitronaphtalins so geringe Ausbeuten, dass es trotz vieler Mühe bisher nicht gelang, weitere Aufschlüsse bezüglich der oben erörterten Stellungsfragen zu erlangen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.