

		Berechnet für	
	$(C_8H_4O_2N)_3C_3H_5$	$(C_8H_4O_2N)_2CH_2$	$C_8H_4O_2 \cdot NH$
C	67.64	66.66	65.31 pCt.
H	3.55	3.28	3.40 »
N	8.77	9.15	9.52 »

auch in ihren Schmelzpunkten:  $228^0$  resp.  $226^0$  der Triptalylverbindung nahe stehen.

	Ber. für $C_{27}H_{17}N_3O_6$	Gefunden			
C	67.64	68.37	68.29	67.91	— pCt.
H	3.55	3.89	3.72	3.76	— »
N	8.77	—	—	—	8.47 »

Es wurde nun versucht, aus der Triptalimidoverbindung das Triamidopropan  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$  zu gewinnen.

Durch stundenlanges Kochen mit wässriger Salzsäure, sowie durch Digestion mit 70procentiger Essigsäure, die mit Salzsäuregas gesättigt war (im Rohr bei  $100^0$ ), gelang es zwar, Phtalsäure aus der Verbindung abzuspalten. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung enthielt jedoch nicht das erwartete Triamin, sondern fast ausschliesslich Salmiak. Uebergiesst man die nach dem Verdunsten der Lösung verbleibende Krystallmasse mit Kalilauge, so tritt reichlich Ammoniak auf; daneben macht sich ein schwacher Geruch nach Pyridinbasen bemerkbar.

#### 458. Rob. Henriques: Ueber einige Derivate des *p*-Amidonaphtoläthers.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bereits vor annähernd drei Jahren habe ich im Interesse einer Fabrik, in der ich damals thätig war, das Analogon des Phtacetins in der Naphtalinreihe, den acetylrten *p*-Amido- $\alpha$ -naphtoläther, dargestellt; die damals gehegte Hoffnung, einen physiologisch wirksamen Körper zu erhalten, hat sich nicht bewahrheitet. Inzwischen sind, wenn auch nicht diese Verbindung, so doch alle diejenigen Körper von anderer Seite beschrieben worden, die zum Aufbau des »Naphtacetins« dienen, der 1.4-Nitronaphtoläthyläther von Heermann<sup>1)</sup>, sein Reductionsproduct, der 1.4-Amidonaphtoläthyläther von Grandmougin und O. Michel<sup>2)</sup>. Unter diesen Umständen würde es sich

<sup>1)</sup> P. Heermann, Journ. f. prakt. Chem. 44, 238.

<sup>2)</sup> E. Grandmougin und O. Michel, diese Berichte XXV, 972.

kaum verlohnen, auf jene Arbeit zurückzukommen, wenn ich nicht damals schon begonnen hätte, einige Reactionen zu verfolgen, die deshalb von etwas allgemeinerem Interesse sind, weil sie die seither des öfteren betonten Gruppenunterschiede zwischen analogen Benzol- und Naphtalinderivaten<sup>1)</sup> recht wohl zu illustriren im Stande sind. Erst jetzt ist es mir möglich gewesen, diesen Reactionen ein etwas näheres, wenn auch noch nicht vollkommen abgeschlossenes Studium zuzuwenden; ich möchte aber mit der Veröffentlichung der erhaltenen Resultate nicht länger zögern, um mir die ungestörte Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern.

Zu den bereits bekannten Angaben über Nitro- und Amidonaphtoläther habe ich nur sehr Weniges hinzuzufügen. Bei der Nitrirung des Naphtoläthers kann man das Arbeiten in Eisessiglösung vollkommen umgehen. Ich führte die Operation derart aus, dass ich zu 1½ Theilen einer auf etwa 60° erwärmten Salpetersäure von 28° Bé allmählich am Rückflusskühler 1 Theil Naphtoläther zufließen liess, derart, dass die sofort beginnende Reaction nie zum Aufhören kam. Nach Beendigung des Eintragens wurde noch einige Stunden weiter erwärmt, dann in Wasser gegossen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an der *p*-Nitroverbindung ist unter diesen Arbeitsbedingungen eine sehr gute, sie beträgt etwa 90 pCt. vom angewandten Naphtoläther.

Die bereits citirten Angaben über den Amidonaphtoläther kann ich durchweg bestätigen. Zu erwähnen bliebe die sehr charakteristische Eisenchloridreaction. Eisenchlorid fällt aus den verdünntesten Lösungen der Salze des Amidonaphtoläthers einen dicken, indigoblauen Niederschlag, der nicht beständiger ist, als alle derartigen Verbindungen. Schon bei längerem Stehen, rascher beim Kochen zersetzt er sich unter Bildung von Naphtochinon.

Die Acetylirung lässt sich mit Eisessig und essigsauerm Natron nicht wohl ausführen, da dabei ähnliche violette Farbstoffe entstehen, wie man sie beim Arbeiten mit *p*-amidirten Naphtolen so oft erhält. Mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid gelingt indessen die Acetylirung leicht und glatt, sie ist vollendet, wenn die oben erwähnte Eisenchloridreaction nicht mehr eintritt. Will man die nicht geringen Kosten des Essigsäureanhydrids vermindern, so kann man sich einer Methode der Acetylirung bedienen, die ich, so nahe sie liegt, bisher nicht erwähnt finde, und die in manch ähnlichen Fällen von Vortheil sein dürfte. Sie beruht auf der Anwendung von Anhydrid in statu nascendi. Man löst ½ Theil Phosphorpentachlorid in 2 Theile Eisessig, macht kalt, und trägt das Gemisch von 1 Theil salzsaurem

<sup>1)</sup> Siehe u. A. E. Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1; diese Berichte XXIII, 1124.

Amidoäther,  $1\frac{1}{2}$  Theil essigsäurem Natron und ein klein wenig Zinnchlorür (um jede Violettfärbung zu vermeiden) ein. Die dabei stattfindende Erwärmung lässt die Acetylierung bereits beginnen, die dann durch kurzes Kochen vollendet wird. Der Acetyl-*p*-amidonaphtoläthyläther (kurzweg Naphtacetin genannt) krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in langen farblosen Nadeln, die bei  $189^{\circ}$  schmelzen und sich bei längerem Stehen leicht schwach bräunlich färben. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, auch die Löslichkeit in siedendem Alkohol ist keine bedeutende (135 g im Liter). Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_{15}NO_2$
N	6.47	6.38	6.11 pCt.

Auch die entsprechenden Verbindungen der Methylreihe habe ich dargestellt. Der *p*-Nitro- $\alpha$ -naphtolmethyläther schmilzt bei  $83^{\circ}$ . Seine Darstellung und ebenso auch seine Reduction verläuft ganz ebenso wie in der Aethylreihe. Der Acetylamidoäther schmilzt bei  $187^{\circ}$  und ähnelt ebenfalls durchaus der Aethylverbindung.

Ich gehe nunmehr zu den oben erwähnten Gruppenreactionen über.

#### I. Einwirkung verdünnter Salpetersäure.

Phenetidin und die Salze desselben werden von Salpetersäure aller Concentrationen in der Kälte gar nicht angegriffen. Erst nahe beim Siedepunkt tritt heftige Reaction und dabei zugleich auch starke Verschmierung ein; die Masse riecht nach Chinon und bei Anwendung des salzsauren Salzes nach gechlorten Chinonen. Eine glatte Umsetzung liess sich indessen nicht erzielen.

Ganz anders reagirt Phenacetin, die Acetylverbindung des Phenetidins, mit verdünnter Salpetersäure: es wird glatt in die Mononitroverbindung übergeführt. Auch diese ist seither bereits von Autenrieth und Hinsberg<sup>1)</sup> beschrieben, so dass ein näheres Eingehen auf dieselbe nicht mehr verlohnt. Die Angaben der erwähnten Forscher, dass die Nitrogruppe sich in *o*-Stellung zur acetylierten Amidogruppe befindet, kann ich bestätigen. Ich habe den Beweis etwas anders geführt, als jene Herren: Der nach Entfernung der Acetylgruppe entstehende Nitroamidoäther wurde mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung behandelt. Nach dem Kochen und Ausfällen mit Wasser wurde der bei  $34-35^{\circ}$  schmelzende *m*-Nitrophenoläther erhalten.

Ganz anders verläuft nun die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die analogen Naphtalinderivate. Beim Naphtacetin, um dieses vorweg zu nehmen, ist die Reaction keineswegs glatt. Ueber-

<sup>1)</sup> W. Autenrieth und O. Hinsberg, Arch. d. Pharm. **229**, 456; diese Berichte **XXIV**, R. 960.

giesst man dasselbe mit Salpetersäure von 20° und kühlt, um die bald auftretende Erwärmung zu mindern, so bildet sich nach kurzem Stehen unter Gasentwicklung eine in Wasser unlösliche, gelbe Verbindung, die aus Alkohol krystallisirt in schönen lockeren Nadelchen anschießt. Die Verbindung schmilzt bei 218—219°, ist in kohlen-sauren und Aetzalkalien unlöslich und spaltet beim Kochen mit Schwefelsäure unter Verschmierung Essigsäure ab. Vorsichtig erhitzt sublimirt sie, rasch erwärmt zersetzt sie sich unter Verpuffung. Die Ausbeute an dieser Verbindung ist nur eine kleine, 3—4 g aus 10 g Nuphtacetin. Offenbar verdankt der Körper einer complicirteren Reaction seine Entstehung, worauf auch seine Zusammensetzung hin-deutet, die am besten der Formel  $C_{25}H_{34}N_3O_5$  entspricht:

	Ber. für $C_{25}H_{34}N_3O_5$	Gefunden	
C	65.79	65.18	65.55 pCt.
H	7.46	7.7	7.6 »
N	9.21	9.1	9.39 »

Kocht man indessen Naphtacetin mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich neben wenig von dieser bei 219° schmelzenden Verbindung  $\alpha$ -Naphtochinon, das durch vorsichtige Sublimation aus dem Gemisch rein erhalten werden kann (die andere Verbindung sublimirt bei bedeutend höherer Temperatur), wogegen man die fremde Verbindung durch zweimaliges Krystallisiren des Gemisches aus Alkohol leicht rein erhält.

Die interessantesten Resultate ergab aber die Behandlung des *p*-Amidonaphtoläthers mit verdünnter Salpetersäure. Uebergiesst man das salzsaure Salz derselben mit etwa dem Zehnfachen einer Salpetersäure von 20° Bé, so färbt es sich bald blaugrün und geht nach kurzem Stehen mit gelber Farbe in Lösung, ohne dass Erwärmung oder lebhaft Gasentwicklung eintritt. Filtrirt man dann rasch von ein wenig ausgeschiedenen schmierigen Producten, so tritt bei weiterem Stehen eine schöne, vollkommen reine Krystallisation von  $\alpha$ -Naphtochinon ein. Der Körper wurde leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften, dem bei 125° liegenden Schmelzpunkt, der Reducirbarkeit zum Hydrochinon, der Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, der Reaction mit Salzsäure u. s. w. erkannt. Die Menge des so gebildeten Naphtochinons betrug indessen nie mehr als 20—25 pCt. vom angewendeten Amidosalz. Bei dem ruhigen und anscheinend glatten Verlauf der Reaction schien es daher wahrscheinlich, dass noch ein anderer Körper gebildet und in der Säure in Lösung gehalten sein würde. In der That fiel, als die vom Naphtochinon befreite gelbe Flüssigkeit mit Eisenchlorid und einem Ueberschuss an Salzsäure versetzt wurde, ein dichter, krystallinischer, eigelber Niederschlag, der in Aether und Alkohol schwer, in Wasser sehr leicht löslich ist und aus dieser Lösung

mit Salzsäure wieder ausgefällt wird. Dieser Körper, von dem etwa 50 pCt. von dem Gewicht des angewandten salzsauren Amidoäthers gewonnen wurden, erweist sich als ein organisches Eisenchloriddoppelsalz; die Aufdeckung seiner Constitution hat indessen mannichfache Schwierigkeit gemacht und ist noch nicht vollkommen beendet. Am Licht färbt er sich sehr bald grün, beim Kochen seiner wässrigen Lösung tritt langsam Zersetzung unter Dunkelfärbung ein, ebenso beim Erhitzen des trockenen Salzes, schon bei 80—100°. Beim Zersetzen mit kohlensauen und Aetzalkalien wird die Base total zersetzt, fällt man aber das Eisen mit essigsauerm Natron, so scheidet das klare Filtrat beim Stehen an der Luft violette Häute eines in Alkohol und Aether löslichen, beständigen Farbstoffes aus.

Versetzt man die essigsäure vom Eisen befreite Lösung sofort mit Salzsäure und dampft ein, so tritt ebenfalls allmählich Zersetzung ein, ohne dass es gelingt, einen Krystallanschuss zu erzielen; mit Eisenchlorid und Salzsäure fällt aber noch die ursprüngliche Verbindung aus.

Das Eisensalz löst sich, allerdings unter partieller Zersetzung, in kochendem Alkohol und Essigäther und lässt sich aus diesen Lösungsmitteln in hellgelben, langen Nadeln erhalten. Mit Eisenoxydul-, Thonerde-, Kupfer-, Zinn- und Chromoxydsalz sind ähnliche Fällungen nicht zu erzielen, ebensowenig fällt Eisenaun, wenn nicht zugleich Salzsäure zugefügt wird. Dagegen wurden noch zwei andere ebenfalls schwer lösliche Salze gewonnen, eine Quecksilberchlorid-Doppelverbindung und ein saures Chromat, auf die ich gleich zurückkomme.

Die Natur des Eisenchloriddoppelsalzes ergab sich nun bald aus seinen Reactionen, speciell aus seinem Verhalten gegen alkalische Phenollösungen, mit denen es sich zu rothen bis violetten Farbstoffen combinirt. In der That ist die Verbindung nichts als das Doppelsalz einer Diazoverbindung von allerdings etwas ungewöhnlichen Eigenschaften. Auch über die Natur des zu Grunde liegenden Diazokörpers war Klarheit bald gewonnen, als es gelang, aus der Diazoverbindung des Amidonaphtoläthers dasselbe Salz mit all seinen charakteristischen Eigenschaften zu erhalten. Die Diazotirung des Amidonaphtoläthers wurde bereits von Grandmougin und Michel ausgeführt. Sie erwähnen, dass bei derselben blaue Flocken entstehen, wahrscheinlich in Folge einer oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure, scheinen aber deren Bildung für eine nebensächliche zu halten. Demgegenüber muss betont werden, dass die Diazotirung keineswegs eine glatte ist und stets unter ziemlich kräftiger Gasentwicklung verläuft. Weder durch Erniedrigung der Temperatur, noch durch Arbeiten in stark saurer, ja concentrirter schwefelsaurer Lösung oder durch Beifügung schwach reducirender Agentien ist es mir gelungen, die Operation zu einer glatten zu machen. Setzt man zu der diazotirten und filtrirten

Lösung des salzsauren Amidonaphtoläthers Eisenchlorid und concentrirte Salzsäure, so fällt ein dicker, eigelber Niederschlag, der sich als völlig identisch mit dem Doppelsalz erwies, das durch Behandlung des Aethers mit Salpetersäure erhalten wurde. Wie dort die Reaction verlaufen war, ist nunmehr klar: ein Theil des Aethers war zu Naphtochinon oxydirt, auf Kosten der Salpetersäure, die dadurch zu salpetriger Säure reducirt wurde und nun neue Mengen des Aethers diazotirte.

Versetzt man die diazotirte Lösung des salzsauren Amidonaphtoläthers mit einer Auflösung von Chromsäure oder Bichromat, so fällt ein sehr compacter Niederschlag eines Diazosalzes, das sich als ein Chlorochromat erweist und das in einem Ueberschuss von Salzsäure oder Chromsäure so unlöslich ist, dass seine Mutterlauge mit Phenollösungen keine weiteren Farbenreactionen mehr giebt. Das Salz lässt sich aus kochendem Wasser ohne nennenswerthe Zersetzung umkrystallisiren und so in schönen orangegelben Nadelchen erhalten, die neben Chromsäure auch Salzsäure nicht als accidentellen, sondern als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Aus dem Einwirkungsproduct der Salpetersäure auf den Amidoäther konnte dasselbe Salz erhalten werden. Am Licht färbt sich die Verbindung rasch braun; beim Erhitzen verpufft sie lebhaft. Wasser löst sie reichlich, Essigsäure leicht; in einem Ueberschuss von Salz- und Chromsäure ist sie, wie erwähnt, unlöslich, dagegen fällen Schwefel- und Salpetersäure ihre Lösungen nicht.

Kocht man das Chlorochromat mit essigsaurem Natron oder chromsaurem Ammoniak, so gelingt es, die Salzsäure zu entfernen und ein ebenfalls gut krystallisirendes Chromat zu bekommen, das noch etwas lichtempfindlicher ist, als jenes Salz, im Uebrigen aber dieselben Eigenschaften besitzt.

Endlich gelingt es auch, mit Quecksilberchlorid und Salzsäure ein im Ueberschuss der Fällungsmittel ebenfalls unlösliches Diazodoppelsalz zu erhalten. Dasselbe löst sich reichlich in heissem Wasser und Alkohol, und wird daraus in langen, schwachgelben, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist von einer solchen Beständigkeit, dass man es beispielsweise aus concentrirter kochender Salpetersäure in schönen Krystallen wiedererhält. Oberhalb 150° schmilzt es unter Zersetzung, verpufft aber nicht, wie das auch das Eisenchloriddoppelsalz nicht thut. Auch diese Verbindung ist lichtempfindlich und liefert beim Stehen seiner Lösung an der Luft blaue Farbstoffe.

Der analytischen Erforschung der beschriebenen schwer löslichen und gut krystallisirenden Diazosalze haben sich recht unerwartete Schwierigkeiten entgegengestellt, die noch nicht vollkommen überwunden sind. Ich verschiebe desshalb die näheren Angaben über ihre Zusammensetzung, und auch über ihr Verhalten zu den verschiedenen

Reagentien auf einen späteren Zeitpunkt, und erwähne nur vorläufig, dass die Diazotirung des Amidonaphtoläthers, wie es scheint, unter Eliminirung der Aethylgruppe verläuft.

Bei der Suche nach ähnlichen schwer löslichen Salzen bekannter Diazoverbindungen konnten aus Diazobenzol und seinen Homologen keine derartigen Producte gewonnen werden, ebenso wenig aus Phenetidid, dagegen geben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin ähnliche Fällungen mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Chromsäure, von denen allerdings diejenigen des  $\alpha$ -Derivats recht löslich sind, während die der  $\beta$ -Verbindung äusserlich den oben beschriebenen vollkommen gleichen. Dagegen ist die Beständigkeit beider Reihen von Salzen eine vollkommen abweichende: die wässrigen Lösungen der Naphthylaminderivate werden beim Kochen unter Dunkelfärbung sofort total zersetzt, und zwar die der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe ganz gleich leicht.

## II. Verhalten zu salpetriger Säure.

Das Verhalten des Phenetidins und seines Analogons in der Naphtalinreihe zu salpetriger Säure in wässriger Lösung ist theils schon bekannt, theils in den vorhergehenden Zeilen erörtert. Jenes diazotirt sich normal, dieses verhält sich, wie gezeigt, recht abweichend. Anders und wiederum recht charakteristisch verläuft die Reaction in alkoholischer Lösung; hier bildet sich aus Phenetidid der Diazoamidokörper, der sich, wenn überhaupt, nur schwer in den Amidoazokörper umlagern lässt, während aus Amidonaphtoläther sofort die Amidoazoverbindung entsteht, ohne dass es gelingt, die entsprechende Diazoamidoverbindung, die vielleicht gar nicht existenzfähig ist, zu fassen.

Phenetidid. Man operirt zweckmässig wie folgt: 10 g Phenetidid werden in 25 g Essigsäure (50 pCt.) und 50 g Alkohol gelöst und mit 26 ccm einer 10 procentigen Lösung von Nitrit versetzt. Nach wenigen Augenblicken färbt sich die Flüssigkeit braun und es scheiden sich hellgelbe Nadelchen in reichlicher Menge ab. Lässt man aber die Flüssigkeit stehen, so beginnt bald eine reichliche Gasentwicklung, die schon gebildeten Krystalle werden braun, Oeltropfen scheiden sich ab und hüllen sie ein, kurz es tritt totale Zersetzung ein. Will man diese vermeiden, so muss man, sobald die Ausscheidung beginnt, unter Umschütteln allmählich etwa 50 ccm Wasser einspritzen. Nach diesem Zusatz ist die Ausscheidung vollendet; man filtrirt rasch ab, wäscht mit Wasser und später mit Alkohol aus. So erhält man direct eine nahezu analysenreine Substanz, wie folgende Stickstoffbestimmung zeigt:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{19}N_3O_2$
N	15.1	14.74 pCt.

Ein Umkrystallisiren der Substanz ist unmöglich, da sie sich mit jedem Lösungsmittel zersetzt. Ueber das beim Kochen mit Alkohol, auch schon bei längerer Einwirkung in der Kälte entstehende, gut krystallisirende Zersetzungsproduct soll demnächst berichtet werden. Zusammensetzung und Reactionen der Verbindung lassen über seine Diazoamidonatur keinen Zweifel. Der Körper schmilzt bei 89—91°, verpufft beim Erhitzen und combinirt sich mit Phenolen leicht zu Oxyazoverbindungen<sup>1)</sup>. Mit *m*-Phenylendiamin und Essigsäure giebt er Chrysoidin färbung. Seine Umlagerung in eine Orthoamidoazoverbindung ist mir bisher nicht gelungen, auch nicht nach dem Verfahren, das Nölting und Witt<sup>2)</sup> für die Gewinnung derartiger Amidoazokörper empfohlen haben.

*p*-Amidonaphtoläther. Ganz anders verläuft die gleiche Reaction beim *p*-Amido- $\alpha$ -naphtoläthyläther. Man operirt hier ganz ähnlich, wie oben beschrieben. Zu einem Gemisch von 1 Mol. salzsauren Salz und 1 Mol. essigsäurem Natron, gelöst in 3 Theilen Alkohol und 1 Theil Essigsäure, fügt man  $\frac{1}{2}$  Mol. Nitrit in wässriger Lösung. Kurze Zeit bleibt die Flüssigkeit unverändert, dann wird sie mit einem Schlage intensiv roth und bald erstarrt das Ganze zu einem dicken Brei rother Nadeln. Eine secundäre Zersetzung ist nicht zu bemerken. Man saugt ab, wäscht erst mit Alkohol, dann mit Wasser und krystallisirt schliesslich aus Benzol, oder löst zur Reindarstellung in Chloroform und versetzt mit heissem Alkohol. In beiden Fällen erhält man in guter Ausbeute den Amidoazonaphtoläther in seidenreichen, rothen Nadeln. Er ist schwer in Alkohol, Eisessig und Benzin, leicht in Chloroform und Benzol löslich, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 175°. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{24}H_{23}N_3O_2$		Gefunden		
C	74.81	74.53	—	—	pCt.
H	5.97	6.06	—	—	»
N	10.91	10.74	10.5	10.6	»

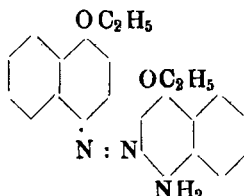
Der Körper löst sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Erwärmen und ebenso auch beim Verdünnen mit Wasser durch grün in gelb übergeht. Lässt man mit der Säure in der Kälte einige Zeit stehen, und fällt dann mit Wasser, so erhält man einen gelben aus Wasser krystallisirten Niederschlag, der noch nicht näher untersucht wurde, aber nicht mit den gelben Salzen zu verwechseln ist, die gleich erwähnt werden sollen. Der Amidoazokörper ist eine schwache Base und giebt mit Mineralsäuren Salze von reingelber Farbe, die sich in Alkohol schwierig mit grüner Farbe lösen. Er

<sup>1)</sup> Vergl. K. Heumann und L. Oeconomides, diese Berichte XX. 372.

<sup>2)</sup> E. Nölting und O. N. Witt, diese Berichte XVII, 77.



gleichet also in seinem Verhalten durchaus den Orthoamidoazoverbindungen von Nölting & Witt, wozu ihn ja seine Constitution



auch berechtigt. Jedenfalls ist die Aehnlichkeit viel frappanter als bei den vom  $\beta$ -Naphthylamin sich ableitenden Amidoazoverbindungen, die ebenfalls als Orthoamidoazokörper anzusprechen sind, die aber die Amidogruppe in  $\beta$ -, die Azogruppe in  $\alpha$ -Stellung haben, während hier das Umgekehrte der Fall ist.

Die Salze des Amidoazonaphtoläthers sind sehr unbeständiger Natur; schon beim Liegen an der Luft verlieren sie einen grossen Theil ihrer Säure, und beim Kochen mit Wasser, langsamer auch schon mit Alkohol, werden sie roth und gehen in die freie Base zurück. Eine Analyse des Chlorhydrats ergab demnach auch zu niedrige Zahlen:

Ber. für $C_{24}H_{21}N_3O_2Cl$	Gefunden
HCl 6.76	8.66 pCt.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid acetylirt sich der Amidoazonaphtoläther leicht und glatt. Das Acetylproduct bildet ziegelrothe kleine Schuppen, die in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei  $224\frac{1}{2}^{\circ}$ . Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{26}H_{25}N_3O_3$	Gefunden
N 10.11	9.84 >

Aus der chloroform-alkoholischen Mutterlauge des Amidoazonaphtoläthers konnte noch ein zweiter Körper in bisher allerdings sehr geringer Menge isolirt werden, der aus Benzol oder Alkohol umkrystallisirt in weichen, farblosen, bei  $222^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse ergab:

N	6.12
H	6.03
C	—

Die Kohlenstoffbestimmung verunglückte leider, und zu einer weiteren Untersuchung fehlte bisher das Material. Keinesfalls — das

zeigt schon der Stickstoffgehalt — liegt in dem Körper, wie anfangs vermuthet wurde, das entsprechende Azimid vor.

Der Amidoazonaphtoläther lässt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure, besonders bei Zugabe von Alkohol sehr leicht und glatt reduciren. Die Reductionsproducte fallen, wenn man einen zu grossen Ueberschuss von Zinn vermeidet (1 Th. Amidoazokörper, 1 Th. Zinnsalz, 3 Th. Salzsäure), in Form ihrer in Salzsäure unlöslichen Chlorhydrate vollkommen aus. Ihr Studium ist noch nicht beendet, da erstens die Trennung der in ihrer Löslichkeit nicht sehr verschiedenen salzsauren Salze Schwierigkeiten macht, und diese Verbindungen ausserdem aufs Aeusserste oxydabel und lichtempfindlich sind, sodass die Aufarbeitung unter möglichstem Ausschluss des Tageslichtes erfolgen muss. Der Gang der Reduction konnte verschieden sein. Einmal konnte die reguläre Spaltung in Amidonaphtoläther und Diamidonaphtoläther erfolgen, dann aber war auch ein ähnlicher Verlauf denkbar, wie ihn neuerdings P. Jacobson und W. Fischer<sup>1)</sup> und O. N. Witt und Chr. Schmidt<sup>2)</sup> kennen gelehrt haben; es war

dann die Bildung einer Verbindung 
$$\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_5 \quad \text{O C}_2\text{H}_5 \quad \text{O C}_2\text{H}_5 \\ | \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \text{---} \text{C}_{10}\text{H}_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$$
 vor-

auszusehen. Ob die letztere überhaupt eintritt, kann ich heute noch nicht sagen, im Wesentlichen aber verläuft die Reduction jedenfalls normal. Die salzsauren Salze wurden unter Vermeidung directen Sonnenlichtes des öfteren aus verdünnter Essigsäure unter Zugabe von Zinnchlorür umkrystallisirt. Unterlässt man die letztere, so färben sich die Lösungen bald dunkel und die Krystallisationen verschmieren. Auch so schon bildet sich bei jedesmaligem Umlösen in der filtrirten Flüssigkeit ein flockiger Niederschlag von hellgelber Farbe. Derselbe stellt eine in Wasser unlösliche Base vor, deren unlösliche Salze eine rothe Körperfarbe und Farbstoffcharakter besitzen. Auf die angegebene Weise konnte schliesslich der schwerst lösliche Theil rein erhalten werden; er erwies sich als das Ausgangsproduct des Chlorhydrats des Amidonaphtoläthers. Zur Identificirung wurde daraus das Naphtacetin, dessen Schmelzpunkt controlirt wurde, Eisen- und Chromsalze der Diazoverbindung, sowie der Amidoazonaphtoläther dargestellt. — Aus den Mutterlaugen dieser Verbindung krystallisirte ein salzsaures Salz, das in vollkommen analysenreinem Zustand noch nicht vorliegt. Dagegen gelang es unschwer, dasselbe

<sup>1)</sup> P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte XXV, 992.

<sup>2)</sup> O. N. Witt und Schmidt, diese Berichte XXV, 1013.

durch Ueberführung in das Acetylproduct zu reinigen. Zu diesem Zweck erwärmt man das Chlorhydrat mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid, krystallisirt durch geringen Wasserzusatz und löst aus starker Essigsäure um. Geringe Mengen Naphtacetin bleiben in der Mutterlauge und es krystallisirt ein in Essigsäure, Alkohol und Wasser schwer lösliches Acetylderivat aus, dessen Schmelzpunkt bei  $254^{\circ}$  liegt, und dessen Zusammensetzung der Formel  $C_{10}H_5 < \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ (NH \cdot C_2 H_3 O)_2 \end{matrix}$  entspricht:

Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_3$		Gefunden
C	66.86	67.13 pCt.
H	6.10	6.29 >
N	9.93	9.83 >

Das entsprechende Amidin konnte bisher nicht gewonnen werden.

Die diesem zweiten Reductionsproduct des Amidoazonaphtoläthers zu Grunde liegende Base ist äusserst oxydabler Natur. Während sich das Chlorhydrat ohne Farberscheinung in concentrirter Schwefelsäure löst, genügt es, die Base wenige Augenblicke der Luft auszusetzen, um eine tiefblaue Schwefelsäure-Lösung zu erhalten. Beim Erhitzen bleibt der Farbton bestehen, beim Verdünnen mit Wasser aber fällt das Sulfat in rothen Flocken aus. Dasselbe ist jedenfalls identisch mit dem früher bereits als Verunreinigungsproduct erwähnten Körper. Ob nun dieses Oxydationsproduct der Chinon- oder Eurhodinreihe angehört, das soll die nähere Untersuchung der Reductionsproducte des Amidoazonaphtoläthers lehren, die ich bald in Angriff nehmen zu können hoffe.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. P. Sommerfeld, der die meisten der im vorhergehenden angeführten Analysen ausführte, sage ich auch an dieser Stelle besten Dank.

Berlin, August 1892.