

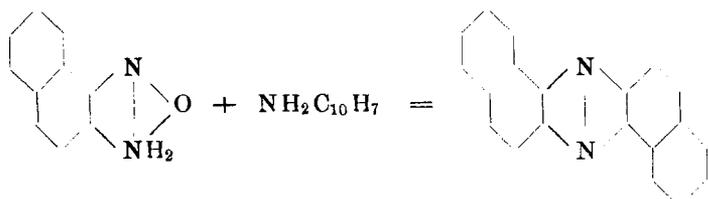
Wie man aus den geschilderten Thatsachen ersieht, sind die Ammoniumbasen dieser Azine sehr zersetzliche Substanzen und erinnern lebhaft an die Ammoniumbasen der Chinolinderivate. Ueber die Constitution derselben wollen wir uns vorläufig nicht äussern, bis die ausführlichen Untersuchungen von A. Claus, H. Decker, W. Roser etc. beendet sind.

### 39. Otto Fischer und Aloys Junk: Zur Kenntniss der Naphtazine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 23. Januar.)

Vor Kurzem (Ann. d. Chem. 255, 147) theilten O. Fischer und E. Hepp mit, dass man aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin mit  $\alpha$ -Naphtylamin bei Gegenwart von salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin durch Schmelzen bei 100—110° das bekannte bei 275° schmelzende  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin erhalten könne:



as.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin (Schmp. 275°).

+ NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

Wir haben nun diesen Vorgang etwas näher studirt und gefunden, dass man zweckmässig in alkoholischer Lösung operirt. 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin wurden mit 5 g  $\alpha$ -Naphtylamin und 10 g salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin fein gepulvert und mit 200 ccm absolutem Alkohol gemischt mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Masse färbt sich tief dunkelroth und scheidet allmählich das salzsaure Naphtazin in dunkelrothen Nadeln ab. Dieselben wurden abgesaugt, dann zunächst mit Aether gewaschen und zuletzt mit heissem Wasser behandelt. Das aus dem gereinigten salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschiedene  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin muss wiederholt aus Benzol oder Benzoësäureäther umkrystallisirt werden, da demselben hartnäckig ein grünliches Nebenproduct anhaftet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigt die Substanz den auch von P. Mathes (diese Berichte 23, 1315) beobachteten Schmelzpunkt 283°, während O. N. Witt 275° gefunden hat (diese Ber. 19, 2793). Das asymmetrische  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin bildet orangegelbe, feine Nadeln, die unter starker Verkohlungs sublimiren und in kaltem Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer

löslich sind. Die Benzollösung zeigt schöne grüne Fluorescenz. Eisessig löst dieses Azin mit dunkelrother, concentrirte Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2$  Proc.: C 85.7, H 4.3; gef. Proc.: C 85.36, H 4.7.

Das salzsaure Salz desselben, durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure gewonnen, bildet schöne verfilzte dunkelrothe Nadeln, in Wasser unlöslich, in Alkohol mit dunkelrother Farbe schwer löslich.

Erhitzt man dies Naphtazin mit Alkohol und etwas Salzsäure im Einschlussrohr mit Eisenchlorid auf  $130^{\circ}$ , so krystallisirt beim Erkalten ein Eisensalz in Form von prächtigen, dunkelbraunen Nadeln aus.

Jodmethylat. 1 Th. Naphtazin wurde mit etwas mehr als der berechneten Jodmethyl-Menge und einigen Cubikcentimetern Methylalkohol im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf  $160-170^{\circ}$  erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Alkohol herausgespült und mehrere Male mit Aether gewaschen. Das so erhaltene Jodmethylat bildet schöne, braune Nadeln mit grünlich metallischem Schimmer, die in Aether, Benzol, Ligroin und Wasser unlöslich sind. Von heissem Alkohol oder Eisessig werden sie mit purpurrother Farbe und brauner Fluorescenz der Lösung aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2CH_3J$  Proc.: J 30.1; gef. Proc.: J. 29.5.

Wird das Jodmethylat mit Alkohol und Silberoxyd gekocht, so erhält man eine purpurrothe Lösung von feurigbrauner Fluorescenz, welche beim Verdunsten ein Gemenge von  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin und der entsprechenden Naphtazoniumbase hinterlässt, welches wir nicht vollständig zu trennen vermochten. Die Naphtazoniumbase ist ebenso zersetzlich, wie die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Azoniumbasen.

Einwirkung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin auf  $\beta$ -Naphtylamin. Analog der Bildung des *as.*  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins aus  $\alpha$ -Naphtylamin hätte man bei dieser Reaction das sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin erwarten dürfen, welches P. Mathes (diese Ber. 28, 1315) aus Benzolazo- $\beta\beta$ -Dinaphtylamin durch Säure erhalten hat. Dasselbe ist ausgezeichnet durch eine schönblaue Fluorescenz der Benzollösung und durch eine prächtige grüne Fluorescenz der Eisessiglösung, sowie durch den Schmelzpunkt  $242-243^{\circ}$ .

In der That erhält man dieses sym. Naphtazin aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin, aber nur in sehr geringer Ausbeute. Das Hauptproduct dieser Reaction ist vielmehr ein neues Naphtazin. Man verfährt genau so wie bei der Darstellung des *as.*  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins. 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin, 5 g  $\beta$ -Naphtylamin und 10 g salzsaures  $\beta$ -Naphtylamin werden mit 200-300 ccm Alkohol

mehrere Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein braunrothes Salzsäuresalz ab, das man mit Alkohol und Aether wäscht und mit Wasser tüchtig auskocht. Die Base ist sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, sodass man hierdurch die Nebenproducte entfernen kann. Dieser alkoholische Auszug enthält geringe Mengen des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins vom Schmp. 242°. Der Rückstand wurde wiederholt aus Benzoësäureäthyläther krystallisirt und schied sich daraus in orangegelben, wolligen Nadeln ab, die bei 295—296° schmelzen. Die Base ist in den meisten Lösungsmitteln überaus schwer löslich, leichter in Nitrobenzol, Anilin und Phenol. Jedoch wird sie auch von siedendem Benzol im Extractionsapparat mit der Zeit nicht unbeträchtlich gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit grünblauer Farbe aufgenommen. In Eisessig löst sie sich purpurviolett und ohne Fluorescenz. Die Lösungen in Benzoësäureäther oder Benzol fluoresciren tief dunkelgrün. Beim Erhitzen sublimirt das Azin spurenweise, indem der grösste Theil verkohlt.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2$  Proc.: C 85.70, H 4.3; gef. Proc.: C 85.5, 85.1, H 5.1, 4.3.

Das salzsaure Salz erhält man leicht rein in schönen dunkelbraunen Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer mit dunkelrother Farbe, in Wasser aber unlöslich sind, wenn man im zugeschmolzenen Rohre die Base mit Alkohol und etwas alkoholischer Salzsäure auf 120—130° erhitzt.

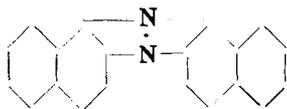
Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2HCl$  Proc.: Cl 11.2, N 8.9; gefunden Proc.: Cl 11.02, N 9.1.

Jodmethylat. Dasselbe wurde durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl und etwas Holzgeist auf 160—170° unter Druck erhalten. Es bildet schöne braune Nadeln mit violetter Metallschimmer, löst sich in heissem Alkohol und Eisessig mit rother Farbe, aber ohne bemerkenswerthe Fluorescenz und wird von concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe aufgenommen.

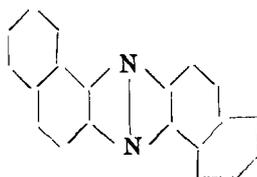
Ber. Proc.: J 30.1; gef. Proc.: J 29.0.

Man kennt somit nun drei verschiedene Naphtazine, welche alle drei die beiden Stickstoffatome nach einer Seite des Moleküls in der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung enthalten müssen.

1. sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtázin  
(Schmp. 242—243°)

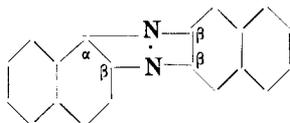


2. asym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin  
(Schmp. 283°, nach Witt 275°)



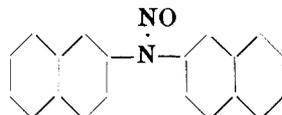
Das dritte oben beschriebene Naphtazin dürfte demnach das  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazin sein:

3.  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazin  
(Schmp. 295—296°)



Es ist sehr auffallend, dass dieses Azin aus  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin entsteht, da man sonst bei den  $\beta$ -Naphtylaminderivaten die leichte Substituierbarkeit der Alpha-Stellung beobachtet. Es ist daher nicht unmöglich, dass die Isomerieverhältnisse des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins und des  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazins in anderer Weise eine Erklärung finden müssen, zumal von keinem Naphtazin bisher Molecularbestimmungen bekannt sind.

Neue Bildungsweise des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins. Wie O. Fischer und E. Hepp (diese Berichte 20, 2474) zeigten, lässt sich das Nitrosamin des  $\beta$ -Phenylnaphtylamins unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure in das bei 142° schmelzende Naphtophenazin überführen. Es schien daher aussichtsvoll, denselben Versuch mit dem Nitrosamin des  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylamins



auszuführen. In der That geht dieses Nitrosamin leicht und glatt in  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin über. Das Nitrosamin wird leicht in schönen gelben Prismen erhalten, wenn man  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylamin in Benzollösung mit Isoamylnitrit erwärmt.

Die Ueberführung desselben in das Naphtazin gelingt am besten mittels Eisessig. Man löst den Nitrosokörper in wenig heissem Eisessig und erwärmt etwa eine Stunde auf 60—70°. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit tief dunkel und die Lösung nimmt die charakteristische grüne Fluorescenz des sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins an. Die Lösung wurde mit etwas Wasser versetzt und das durch Abkühlen abgeschiedene Azin aus Benzol krystallisirt. Man erhält dasselbe so in schönen, gelben Nadeln, welche bei 242—243° schmelzen, sich in Alkohol und Benzol mit intensiv blauer, in Essigsäure mit tiefgrüner Fluorescenz lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Substanz dunkelblau mit rothem Schimmer auf. Alle diese Eigenschaften sind in Uebereinstimmung mit dem von P. Mathes (diese Berichte 23, 1333) erhaltenen Azin.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2$  Proc.: N 10.02; gef. Proc.: N 10.2.

Jodmethylat. Dasselbe wurde analog den Jodmethylaten der beiden anderen Naphtazine in schönen, hellbraunen Nadeln erhalten, welche sich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und prachtvoll grasgrüner Fluorescenz lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit tief dunkelblauer Farbe.

Die entsprechende Ammoniumbase ist sehr zersetzlich und konnte nicht rein erhalten werden.

Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2CH_3J$  Proc.: J 30.1; gef. Proc.: J 29.0.

#### 40. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine. II.

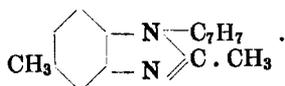
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Die in diesen Abhandlungen niedergelegten Resultate bilden eine Fortsetzung der früheren Abhandlungen in diesen Berichten<sup>1)</sup>.

##### 5. Notiz über *o*-Amido-*p*-ditolylamin.

Wie ich früher (diese Berichte 23, 3799) mit L. Sieder berichtet habe, bildet dieses *o*-Diamin durch mehrstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkte 126°. Wendet man andere Verhältnisse an, so erhält man statt dieser Verbindung die entsprechende Anhydrobase



Zur Erreichung dieses Zweckes wurde *o*-Amidoditolylamin mit einem Gemenge von gleichen Theilen Eisessig und Essigsäureanhydrid circa  $\frac{1}{3}$  Stunde gekocht. Die Lösung schied mit Wasser nichts, auf Zusatz von Alkali jedoch die Anhydrobase aus, welche aus der alkalischen Lösung ausgeäthert wurde. Nach vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrte die Masse zu einem Brei von nadelförmigen Krystallaggregaten. Aus Ligroïn wurden schöne concentrisch gruppirte weisse Nadeln vom Schmelzpunkte 94—95° gewonnen, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, etwas schwerer in Ligroïn.

Gef. Proc.: N 11.9; Ber. für  $C_{16}H_{16}N_2$  Proc.: N 11.32.

Die Substanz ist eine starke Base. Ihr Platinsalz fällt aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid in schönen gelben Prismen aus, die sich unverändert bei 100° trocknen lassen.

Gef. Proc.: Pt 22.17; ber. f.  $(C_{16}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$  Proc.: Pt 22.3.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2826.