

190. F. Gaess und E. Elsaesser: Ueber Condensations-
producte des *m*-Phenylendiamins mit β -Naphtol.

(Eingegangen am 22. April.)

Durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von *m*-Phenylendiamin mit β -Naphtol im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhielt S. Ruhemann¹⁾ eine Substanz, welche sich in Weingeist, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löste, bei 126° schmolz und von ihm nach der Analyse als β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin angesprochen wurde.

Bei Versuchen zur Darstellung des β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamins machten wir die Beobachtung, dass die von Ruhemann dem β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin zugesprochenen Eigenschaften nicht diesem, sondern dem Mono- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin zukommen. Wir sahen uns in Folge dessen veranlasst, die Einwirkung des *m*-Phenylendiamins auf β -Naphtol einer genaueren Untersuchung zu unterziehen, deren Ergebnisse wir im Folgenden mittheilen.

Da bei Einhaltung der von Ruhemann angegebenen Versuchsbedingungen ein grosser Theil der angewandten Ausgangsmaterialien unverändert blieb und eine verhältnissmässig geringe Ausbeute an naphtylirten Phenylendiaminen erzielt wurde, suchten wir zunächst ein Verfahren, welches eine vollständigere Ausnutzung der Ausgangsstoffe gestattete. Es zeigte sich, dass durch stärkeres Erwärmen eine Steigerung der Ausbeute erzielt werden könne, und ferner, dass beim Verschmelzen von 1 Molekül Naphtol mit 1 Molekül Phenylendiamin bei 250—260° Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin den Hauptbestandteil der naphtylirten Producte bildete, während bei Verwendung von 2 Molekülen β -Naphtol auf 1 Molekül *m*-Phenylendiamin unter Steigerung der Temperatur auf ca. 330° Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin in weitaus überwiegender Menge entstand.

Zur Darstellung eines hauptsächlich aus Mono- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin bestehenden Gemenges wurden 110 g *m*-Phenylendiamin und 150 g β -Naphtol in einem Glaskolben zusammengeschmolzen und ca. 6 Stunden lang auf einer Temperatur von 250—260° gehalten. Die Entfernung des unverbrauchten β -Naphtols und Phenylendiamins geschah durch successives Auskochen mit verdünnter Natronlauge und Wasser. Das zurückbleibende grauweisse Gemenge naphtylirter Phenylendiamine wurde mehrmals mit heissem Spiritus ausgelaugt, wodurch das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in Lösung geht, während das Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin der Hauptsache nach zurückbleibt.

Aus dem alkoholischen Extract schied sich auf Zusatz von wenig Wasser das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in kleinen, bräunlich

¹⁾ Diese Berichte 14, 2654.

gelben Nadelchen aus, welche aus Alkohol, Benzol oder Toluol umkrystallisirt und dann der Destillation im Vacuum unterworfen wurden. Ohne Umkrystallisiren tritt bei der Destillation starkes Schäumen ein. Das hellgelb gefärbte Destillat wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an rohem Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin betrug 130 g, an dinaphtylirtem Product 40 g.

Um ein der Hauptsache nach aus Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin bestehendes Gemenge naphtylirter *m*-Phenylendiamine zu erhalten, erhitzt man 108 g *m*-Phenylendiamin und 320 g β -Naphtol in einem Kochkolben rasch auf 280° und steigert innerhalb 3—4 Stunden die Temperatur bis auf 330°, worauf noch etwa 2 Stunden gehalten wird, bis kein Wasser mehr entweicht.

Die Verarbeitung der Schmelze geschieht genau wie oben beschrieben.

Das nach der Extraction des Mononaphtyl-*m*-phenylendiamins zurückbleibende grauweisse krystallinische Pulver ist nahezu reines Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin. Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Anilin und Benzol erhält man es sofort rein. Die Ausbeute an Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin beträgt über 78 pCt. der Theorie.

Mono- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin.

Das durch Destillation im Vacuum vorgereinigte Mono- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, feinen, asbestglänzenden, farblosen Nadeln, Schmelzpunkt 128°, erhalten. Bei 40 mm Druck destillirt es bei ca. 320°.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NH_2, NH C_{10}H_7)$.

Procente: C 82.05, H 6.24, N 11.96.

Gef. » » 81.6, » 6.3, » 12.1.

In heissem Wasser ist das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin etwas löslich und krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln aus; in heissem Alkohol löst es sich leicht, in kaltem erheblich weniger, Aether und Chloroform lösen den Körper sehr, Aceton äusserst leicht, ebenso ist er leicht löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, weniger in kaltem. Die Lösungen fluoresciren grünblau.

Kocht man das Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin mit verdünnter Salzsäure, so löst es sich auf; beim Erkalten scheidet sich sofort der grösste Theil als salzsaures Salz in kleinen farblosen Nadelchen, die sich beim Aufbewahren röthlich färben, aus. Nach dem Trocknen bei 100—110° gab die Analyse Zahlen, welche auf das einfach salzsaure Salz stimmen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NH_2, NH C_{10}H_7, HCl)$.

Procente: Cl 13.12.

Gef. » » 12.52.

Das einfach salzsaure Salz löst sich in kochendem Wasser schwer und krystallisirt beim Erkalten sofort in farblosen Nadelchen aus.

Leitet man in eine ätherische Lösung der Base Chlorwasserstoff, so scheiden sich zunächst Klumpen ab, die aber allmählich in ein weisses Pulver zerfallen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NH_2, NH C_{10}H_7, 2HCl)$.

Procente: Cl 23.12.

Gef. » » 22.81.

Beim Erwärmen löst sich das zweifach salzsaure Salz in Wasser leicht auf, Kochen ruft starke Trübung der Lösung hervor, setzt man jedoch etwas Salzsäure zu, so bleibt sie klar; beim Erkalten scheidet sich dann salzsaures Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin ab. In Alkohol löst sich das Salz leicht auf, die Lösung zeigt rothblaue Fluorescenz.

Sowohl das einfach wie das zweifach salzsaure Salz färben sich beim Erhitzen roth und schmelzen bei 210^0 .

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung des Mononaphtyl-*m*-phenylendiamins ziemlich concentrirte Schwefelsäure, so krystallisirt nach kurzer Zeit das schwefelsaure Salz in glänzenden, rhombischen Täfelchen aus, welche rothblau fluoresciren und in Alkohol sowie Wasser schwer löslich sind. An der Luft färben sich die Kryställchen bald hellrosa.

Das durch mehrmaliges Kochen mit Wasser gereinigte Salz gab bei der Analyse ein der Formel $(C_6H_4NH C_{10}H_7, NH_2)_2H_2SO_4$ entsprechendes Ergebniss.

Ber. Procente: H_2SO_4 17.3.

Gef. » » 17.8.

Setzt man zu einer heissen, nicht zu verdünnten Lösung von 2 g Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin in Benzol eine ebensolche Lösung von 2 g Pikrinsäure, so krystallisirt eine Verbindung von 1 Molekül der Base mit 1 Molekül Säure in prächtig goldglänzenden Blättchen aus, die sich in heissem Benzol kaum, in Alkohol aber leicht lösen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4NH_2, NH C_{10}H_7)C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: Pikrinsäure 49.46.

Gef. » » 49.50.

Giebt man aber die doppelte Menge Pikrinsäure zu, so entsteht sofort ein aus braunrothen mikroskopischen Prismen bestehender Niederschlag; die Zusammensetzung und das Verhalten sind wie bei der vorigen Verbindung.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4 \cdot NH_2, NH C_{10}H_7)C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Procente: Pikrinsäure 49.46.

Gef. » » 49.1.

Die nach beiden Methoden gewonnenen pikrinsauren Salze schmelzen bei 180^0 unter Zersetzung.

Kocht man das Mono- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin mit Eisessig und etwas entwässertem essigsauerm Natron einige Stunden am Rückflusskühler, giesst die Reaktionsmasse dann in Wasser und krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um, so erhält man die Monoacetylverbindung in Form warzenförmig gruppirter farbloser Nadelchen vom Schmp. 135°. In heissem und kaltem Alkohol ist der Körper leicht löslich, in Wasser löst er sich nur spurenweise; die alkoholische Lösung fluorescirt leuchtend rothblau.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4 \cdot NH(COCH_3), NHC_{10}H_7)C_6H_2(NO_2)_3OH$:

Procente: N 10.2.

Gef. » » 10.8.

Wird Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem essigsauerm Natron 2 bis 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und das Reactionsproduct in üblicher Weise verarbeitet, so erhält man bei der Krystallisation aus wässrigem Alkohol kleine, farblose in Büscheln vereinigte Nadelchen, welche bei 147—148° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NHCOCH_3 \cdot NC_{10}H_7COCH_3)$.

Procente: N 8.8.

Gef. » » 9.4.

Das Diacetylmononaphtyl-*m*-phenylendiamin löst sich in Alkohol leicht; auch in kochendem Wasser löst es sich, scheidet sich aber bei Abkühlung sofort aus und krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Schüttelt man Mononaphtyl-*m*-phenylendiamin mit Natronlauge und Benzoylchlorid, so entsteht die Monobenzoylverbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle in grossen, dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 173° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NHCOC_6H_5, NHC_{10}H_7)$.

Procente: N 8.4.

Gef. » » 8.7.

Die Monobenzoylverbindung löst sich in heissem Alkohol mässig, in kaltem sehr wenig, in Wasser gar nicht. Die Lösungen zeigen keine Fluorescenz.

Zur Darstellung des Dibenzoylmononaphtyl-*m*-phenylendiamins versetzen wir die Base mit einem bedeutenden Ueberschuss an Benzoylchlorid, wobei starke Erwärmung eintrat, und erhitzen dann so lange auf 140—160°, als noch Chlorwasserstoff entwich. Die abgekühlte Reaktionsmasse wurde hierauf zur Entfernung von Verunreinigungen mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe sich nur noch schwach gelb färbte, der verbliebene Rückstand in einer Mischung von Aceton und Alkohol gelöst, die Lösung mit etwas Thierkohle gekocht und zur Krystallisation gestellt.

Das Dibenzoylmononaphtyl-*m*-phenylendiamin krystallisirt in wohl-
ausgebildeten, farblosen rhombischen Tafeln, welche meist garben-
förmig vereinigt sind und bei 213° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NHCO_6H_5, NC_{10}H_7CO_6H)_5$:

Procente: N 6.3.

Gef. » » 6.9.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in
Aceton, unlöslich in Wasser.

Die Lösungen fluoresciren nicht.

Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin.

Aus einer Mischung von Anilin und Benzol, oder aus Xylol er-
hält man das Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin in langen, farblosen
Nadeln, die bei 192° schmelzen.

Zur Analyse wurde ein aus Anilin und Benzol krystallisiertes
Product verwendet. Die aus Xylol erhaltenen Krystalle halten hart-
näckig Lösungsmittel zurück.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NHC_{10}H_7)_2$:

Procente: C 86.6, H 5.5, N 7.8.

Gef. » » 86.5, » 5.6, » 8.5.

Bei 45 mm Druck lässt sich das Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin bei
einer oberhalb 460° gelegenen Temperatur destilliren, erleidet hierbei
aber theilweise Zersetzung.

In Alkohol ist es nahezu unlöslich, in Aether löst es sich etwas,
heisses Benzol nimmt es sehr mässig, kaltes dagegen fast gar nicht
auf; ziemlich gut löst es sich in Aceton, etwas weniger in Chloro-
form; Anilin, besonders heisses nimmt es reichlich auf.

Die Lösungen zeigen rothblaue Fluorescenz.

Leitet man zu einer Lösung des Körpers in Chloroform Chlor-
wasserstoffgas, so scheidet sich das zweifach salzsaure Salz desselben
in Form eines weissen krystallinischen Pulvers ab, das sich beim
Trocknen im Exsiccator grau färbt und bei längerem Liegen an der
Luft Chlorwasserstoff verliert.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NHC_{10}H_7, HCl)_2$:

Procente: Cl 16.39.

Gef. » » 15.64.

Bei 210° schmilzt das Salz unter Rothfärbung. Beim Kochen
mit Wasser verliert es seine Chlorwasserstoffsäure vollständig; die
Chlorbestimmung in der abfiltrirten Lösung ergab:

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NHC_{10}H_7, HCl)_2$:

Procente: Cl 16.39.

Gef. » » 15.76.

Mit Pikrinsäure entsteht im Gegensatz zu der von Rueff¹⁾ beim
Di- β -naphtyl-*p*-phenylendiamin gemachten Beobachtung keine Verbin-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1081,

dung. Erhitzt man die beiden Substanzen zusammen in Benzol, so findet unter Schwarzbraunfärbung Auflösung des Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamins statt; beim Erkalten scheidet sich aber die Base völlig unverändert ab.

Kocht man Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauerm Natron einige Stunden lang am Rückflusskühler, giesst dann das Reaktionsgemisch in Wasser, verarbeitet es in bekannter Weise und krystallisirt schliesslich aus Alkohol um, so erhält man die Diacetylverbindung in wohlausgebildeten, kleinen, farblosen Täfelchen, Schmp. 175^o.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NC_{10}H_7, COCH_3)_2$:

Procente: N 6.3.

Gef. » » 7.0.

Der Körper löst sich in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem sehr schwer, in Wasser ist er unlöslich; die Lösungen fluoresciren nicht.

Zur Darstellung der Dibenzoylverbindung erhitzt man Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin mit einem starken Ueberschuss an Benzoylchlorid in einer Retorte so lange auf 140—160^o, als noch Chlorwasserstoff entweicht. Hierauf wird die erkaltete und gepulverte Reaktionsmasse zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht und schliesslich, nach vorheriger Reinigung mit etwas Thierkohle, aus acetonalkoholischer Lösung umkrystallisirt.

Man erhält so das Dibenzoyl-di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamin in Gestalt farbloser, zu Krystalldrusen vereinigter Prismen, Schmelzpunkt 215^o.

Analyse: Ber. für $C_6H_4(NC_{10}H_7, COC_6H_5)_2$:

Procente: N 4.91.

Gef. » » 4.96.

Der Körper löst sich in Benzol leicht, in Aceton ziemlich leicht und in Alkohol schwer. Die Lösungen fluoresciren nicht.

Eine Vergleichung unserer Angaben über Löslichkeit und Schmelzpunkte des Mono- und Di- β -naphtyl-*m*-phenylendiamins mit denjenigen Ruhemann's über » β -Dinaphtyl-*m*-phenylendiamin« zeigt, dass das von demselben beschriebene Condensationsproduct aus *m*-Phenylendiamin und β -Naphtol als Mono- und nicht als Di-naphtyl-*m*-phenylendiamin anzusehen ist.

Freiburg i. B. und Barmen im April 1893.