

8. Die Commission beauftragt ihre Mitglieder, über den Erwerb geeigneter Grundstücke für das Hofmann-Haus mit und ohne Beihilfe von Staat und Stadt weitere Erkundigungen einzuziehen und ihr darüber in der nächsten Sitzung Bericht zu erstatten. Es ist erwünscht, dass die neu zu entwerfenden Baupläne sich möglichst an bestimmte Grundstücke anlehnen.

9. Sobald diese Angelegenheit spruchreif ist, soll zur Berathung der Baupläne ein namhafter unbetheiligter Architekt zugezogen werden

Der Vorsitzende:

E. Fischer.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

131. P. Friedländer und S. v. Zakrzewski: Ueber 2.3-Naphtylendiamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem¹⁾ wurde nachgewiesen, dass sich beim Nitriren des β -Naphtylamins unter bestimmten Bedingungen (Eintragen des Nitrats in abgekühlte concentrirte Schwefelsäure) heteronucleale Nitronaphtylamine bilden, die durch Reduction in 2.5 resp. 2.8-Naphtylendiamine übergeführt werden können. Von den theoretisch möglichen 10 Isomeren dieser Zusammensetzung sind hierdurch bis jetzt 9 dargestellt und beschrieben. Das noch fehlende Naphtylendiamin enthält die Amidogruppen in der Stellung 2.3, gehört also zu den wenig bekannten $\beta^1\beta^2$ -Derivaten, die schon als solche ein erhöhtes Interesse beanspruchen dürfen.

Als Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung benutzten wir die leicht darstellbare β -Naphtoldisulfosäure R, welcher nach den Untersuchungen von Pfitzinger und Duisberg²⁾ die Stellung 2.3.6 zukommt, eine Annahme, zu der auf ganz anderem Wege auch das Ergebniss unserer Arbeit führt.

Durch Schmelzen von R-säure mit Aetznatron bei 220—230° wird eine Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht nach den Angaben einer (versagten) Patentanmeldung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning³⁾ 2.3-Dioxynaphtalin-6-mono-

¹⁾ P. Friedländer und Szymanski, diese Berichte 25, 2076.

²⁾ Diese Berichte 22, 396.

³⁾ F. 4153.

sulfosäure. Um eine gleichmässige Mischung und Temperatur zu erzielen, empfiehlt es sich, wie stets bei derartigen Operationen im Kleinen, die Menge des Aetznatrons zu erhöhen. Wir erhitzen trocknes β -naphtholdisulfosaures Natron mit 5—6 Th. Aetznatron und wenig Wasser unter Umrühren auf 200—220°. Die Beendigung der Reaction ist an dem Aufhören des Schäumens und dem Dünnwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wird hierauf in Wasser gelöst, nahezu neutralisirt und filtrirt; aus dem heissen Filtrat scheidet sich beim Erkalten nach Zusatz von etwas Salzsäure das in Kochsalzlösung nahezu unlösliche dioxynaphtalinmonosulfosaure Natron in weissen glänzenden Kryställchen ab. Die Umsetzung erfolgt fast quantitativ, eine isomere Säure entsteht nicht in nachweisbarer Menge. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch wenig Eisenchlorid dauernd und intensiv blauviolett gefärbt, wie angegeben. Durch Zusatz von Soda schlägt die Farbe in Braunroth um.

Chlorbaryum fällt aus der concentrirten Lösung ein ziemlich schwer lösliches, krystallinisches Baryumsalz von der Zusammensetzung $(C_{10}H_5(OH)_2SO_3)_2Ba$.

Analyse: Ber. Procente Ba 22.3.

Gef. » » 22.1.

Die Constitution der Säure ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren. Da hierdurch die Sulfogruppe unter Bildung von Dioxynaphtalin abgespalten wird, müsste, wenn beim Schmelzen der R-säure die Sulfogruppe 6 durch Hydroxyl ersetzt wird, das schon bekannte 2.6-Dioxynaphtalin resultiren, was nicht der Fall ist. Es bleibt daher nur die zweite Möglichkeit, nämlich die gebildete Säure als 2.3-Dioxynaphtalin-6-monosulfosäure aufzufassen.

2.3-Dioxynaphtalin.

Dioxynaphtalinsulfosaures Natron mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1:3) 10—12 Stdn. im Rohr auf 180—190° erhitzt, geht, beim Verarbeiten kleiner Portionen wenigstens (5—6 g), fast glatt in Dioxynaphtalin über. Bei höherer Temperatur überwiegen schwarze harzige Massen. Der beim Erkalten in blättrigen Krystallen erstarrende Röhreninhalt wird abgesaugt und zur Trennung von etwas Harz einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt. So gereinigt erhält man das Dioxynaphtalin in farblosen rhombischen Blättchen vom Schmp. 159°, die sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in heissem Wasser, Benzol und Ligroin, fast gar nicht in kaltem Wasser lösen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(OH)_2$.

Procente: C 75.00, H 5.00.

Gef. » » 74.7, » 5.2.

Die wässrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelblau gefärbt, bei weiterem Zusatz entsteht ein dunkelblauer

Niederschlag, der beim Erwärmen zu einer harzigen Masse zusammenbackt; Bromwasser giebt eine gelblichweisse, Kaliumbichromat eine braune, in Aether unlösliche Fällung. Im Gegensatz zum 1.2-Dioxy-naphtalin gelang es nicht, die 2.3-Verbindung durch Oxydation in ein 2.3-Naphtochinon überzuführen. Dagegen vereinigt sie sich ausserordentlich leicht mit einem Molekül (sehr viel schwieriger mit zweien) einer Diazoverbindung zu dunkelgefärbten Azofarbstoffen, welche auf gebeizte Baumwolle ziehen.

2.3-Amidonaphtol.

Wir versuchten diese Verbindung zunächst durch Hydrolyse der 2.3-Amidonaphtol-6-monosulfosäure darzustellen, die wir nach den Angaben des D. R.-P. 53076¹⁾ durch Schmelzen von β -Naphtylamindisulfosäure R (236) mit Aetznatron auf 230—240° erhielten. Auch hier ist die Beendigung der Reaction an dem Aufhören des Schäumens und dem Dünflüssigwerden der Schmelze zu erkennen. Dieselbe wurde in Wasser gelöst, nahezu neutralisirt und aus dem Filtrat die Amidonaphtolsulfosäure in weissen flimmernden Kryställchen durch Salzsäure abgeschieden.

Es stellte sich jedoch heraus, dass die Säure beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren auf 180—200° nicht nur eine Sulfogruppe, sondern gleichzeitig auch Ammoniak (unter Ersatz durch Hydroxyl) verliert, was insofern bemerkenswerth ist, als unter diesen Bedingungen bisher nur α -Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt werden konnten. Das Reactionsproduct besteht aus Dioxynaphtalin. Zweifellos wird hier die Festigkeit der Stickstoffbindung durch das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Orthostellung wesentlich verringert, wie ja nach den Beobachtungen von O. N. Witt²⁾ 1.2-Amidonaphtolsulfosäuren bei sehr viel niedrigerer Temperatur Ammoniak verlieren, als die übrigen α -Naphtylaminderivate.

Wir erhielten die gesuchte Verbindung aber sehr leicht durch mehrstündiges Erhitzen von Dioxynaphtalin mit der 10fachen Menge concentrirtem Ammoniak auf 135—140°. Der Röhreninhalt wird nach dem Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks filtrirt, der Rückstand zur Trennung von etwas unangegriffenem Dioxynaphtalin mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und aus dem Filtrat das Amidonaphtol in der Hitze durch Ammoniumcarbonat abgeschieden. Zur völligen Reinigung krystallisirt man dasselbe aus viel heissem Wasser um.

Flimmernde, schwach bräunlich gefärbte Nadelchen vom Schmp. 234°. Leicht löslich in Alkohol, in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, schwer in Aether, Benzol und kaltem Wasser.

¹⁾ Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

²⁾ Diese Berichte 21, 3468.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6NH_2OH$.

Procente: N 8.8.

Gef. » » 8.9.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine hochschmelzende Diacetylverbindung.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6NHCOCH_3OCOCH_3$.

Procente: C 69.1, H 5.3.

Gef. » » 69.3, » 5.3.

2.3-Diamidonaphtalin.

Steigert man die Temperatur bei der Einwirkung von Ammoniak auf Dioxynaphtalin auf 240° , so wird bei 12stündigem Erhitzen fast Alles in Naphtylendiamin übergeführt. Von etwa noch vorhandenem Amidonaphtol lässt sich dasselbe leicht durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge trennen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$.

Procente: N 17.7.

Gef. » » 17.9.

Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, aus dem es in grauweissen Blättern vom Schmp. 191° auskrystallisirt, schwer in Wasser. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in Salzsäure sehr schwer löslich. Das Sulfat löst sich in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem, das Platindoppelsalz wird in der Wärme reducirt. Eisenchlorid verursacht in saurer Lösung keine Veränderung, Bichromat liefert einen braunen Niederschlag. Mit 1 Molekül einer Diazoverbindung vereinigt es sich zu rothen Azofarbstoffen.

Diese Reactionen unterscheiden das Naphtylendiamin von den bisher dargestellten Isomeren. Um es als Orthoverbindung näher zu charakterisiren, haben wir noch folgende Derivate dargestellt.

Diacetyl-2.3-naphtylendiamin. Im Einklang mit den Beobachtungen von A. Bistrzycki¹⁾ geht 2.3-Diamidonaphtalin wie die bisher untersuchten Orthodiamine beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in eine Diacetylverbindung über, die aus Essigsäure in schwach bräunlichen, federförmigen Nadeln vom Schmp. 247° krystallisirt wurde;

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6(NHCOCH_3)_2$.

Procente: C 69.1, H 5.7.

Gef. » » 65.4, » 5.8,

wogegen bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig eine Anhydroverbindung resultirt, die in Essigsäure sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist und daraus in weissen Nadelchen vom Schmp 168° krystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1046.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6\overset{N}{\underset{NH}{>}}CH \cdot CH_3$.

Procente: C 79.1, H 5.4.

Gef. » » 73.8, » 5.2.

Naphtylenazimid. In schwach saurer Lösung mit Natriumnitrit behandelt, liefert das 2.3-Naphtylendiamin keine Diazo- resp. Tetrazoverbindung, sondern geht in normaler Weise in ein schwach basisches Azimid über, dessen farbloses salzsaures Salz schon durch Wasser unter Gelbfärbung dissociirt wird. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nadelchen, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol und schmilzt bei 187°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_6N_3H$.

Procente: N 24.8.

Gef. » » 24.4.

Chinoxalinderivate. Orthodiketoverbindungen vereinigen sich mit 2.3-Naphtylendiamin, wie zu erwarten war, unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser leicht zu Chinoxalinderivaten, die hinsichtlich ihrer Constitution zu den entsprechenden 1.2-Verbindungen in demselben Verhältniss stehen wie Anthracen zu Phenanthren. So liefert Dioxyweinsäure schon bei gelindem Erwärmen in salzsaurer Lösung einen gelben, schwer löslichen Niederschlag von Naphtyl-2.3-chinoxalinorthodicarbonsäure, die durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Versetzen mit Essigsäure von geringen Mengen brauner Verunreinigungen befreit und durch Salzsäure in hellgelben Nadelchen ausgefällt wird. Schmp. 192°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_6N_2(COOH)_2$.

Procente: C 62.6, H 2.9,

Gef. » » 62.1, » 3.0.

Beim Schmelzen mit krystallisirter Oxalsäure (bei 130°) entsteht ein in Wasser fast unlösliches Dioxynaphtylchinoxalin, das sich in verdünnter Natronlauge löst und daraus durch Salzsäure in schimmernden weissen Kryställchen abgeschieden wird, die erst oberhalb 350° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_6N_2(OH)_2$.

Procente: N 13.2.

Gef. » » 13.0.