

Riesenarbeit nicht mehr gekommen; vielleicht ermöglichen die heute in grossen Städten so leicht zu habenden mächtigen elektrischen Kräfte anderen Forschern die Ausführung derselben. Auch die von Keiser benutzte Palladiummethode kann bei einer Ausführung in grossem Massstabe, wie sie ihr Urheber jetzt plant, die von uns nicht am wenigsten ersehnte Entscheidung dieser theoretisch so wichtigen und interessanten Streitfrage bringen.

Wir dürfen die Hoffnung hegen, dass der von uns stets mit Entschiedenheit vertretene Standpunkt, dass die einzige logisch zulässige Einheit der Atomgewichte das des Wasserstoffs sein muss, auch bei unseren Fachgenossen sich mehr und mehr wieder Bahn bricht ¹⁾).

511. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine. III.

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

(Eingegangen am 15. October.)

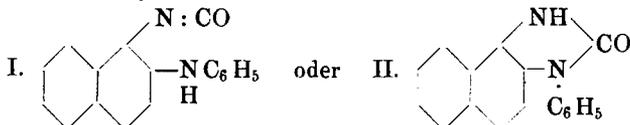
Die hier mitgetheilten Versuche bilden einige Ergänzungen zu den früheren Abhandlungen ²⁾).

10. Ueber β -Phenyl- σ -naphtylendiamin

(bearbeitet von A. Stoye).

Bei Fortsetzung der von Fr. Schuckmann (diese Berichte 25, 2828) sowie von E. Franck (diese Berichte 26, 188) angestellten Untersuchung wurden noch einige Beobachtungen gemacht, welche die aus Aldehyden, Säuren, Phosgen u. s. w. entstehenden ringförmigen Körper dieses Diamins betreffen.

β -Phenylnaphtylenharnstoff. 2 Mol. Diamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Phosgen in Benzollösung versetzt. Es scheidet sich alsbald ein Krystallbrei ab, welcher neben dem salzsauren Diamin den Harnstoff enthält. Letzterer wurde durch Aether vom salzsauren Salz getrennt und aus Alkohol krystallisirt. Der β -Phenylnaphtylenharnstoff



¹⁾ So hat neuerdings zu unserer Genugthuung Fr. W. Clarke (Amer. Chem. Journ. 16, 3) die Zahl 16.0 für O als eine vorläufige, willkürliche bezeichnet, von der man in nicht zu ferner Zeit wohl auf die philosophisch begründete $H = 1$ übergehen könne.

²⁾ Diese Berichte 26, 187, 338; 23, 3798.

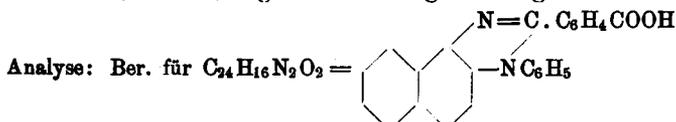
bildet lange, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 238°. Derselbe ist ziemlich schwer löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Letztere Lösung fluorescirt bläulich. Die Beständigkeit des Körpers gegen Säuren und Alkalien spricht für die zweite der angegebenen Formeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$.

Procente: C 78.4, H 4.6, N 10.7.

Gef. » » 78.1, » 4.6, » 10.8.

N-Phenylnaphtimidazol- β -phenyl- σ -carbonsäure. Diese Substanz wird erhalten, indem gleiche Moleküle Diamin und Phtal säureanhydrid etwa 1 Stunde auf 150° erhitzt werden. Die zerkleinerte Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der zurückbleibende röthliche Krystallbrei aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, wobei farblose Prismen erhalten wurden vom Schmelzpunkte 260°. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Aether, Ligroin. Er ist gleichzeitig Säure und Base.



Procente: C 79.1, H 4.4, N 7.7.

Gef. » » 78.8, » 4.7, » 7.75.

Das Kalksalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sternförmigen Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{48}H_{30}N_4O_4Ca$.

Procente: Ca 5.17.

Gef. » » 4.82.

Das Hydrochlorat wurde aus alkoholisch-ätherischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure in Form glänzender Nadeln erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_2HCl$.

Procente: Cl 8.86.

Gef. » » 8.6.

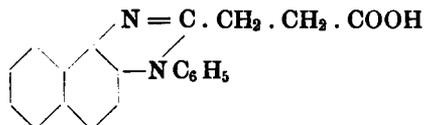
Das Pikrat bildet hellgelbe Prismen aus Alkohol. Es ist in Wasser fast unlöslich und verpufft bei 260°.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{16}N_2O_2 + C_6H_3N_3O_7$.

Procente: N 11.80.

Gef. » » 11.95.

N-Phenylnaphtimidazol- β -propionsäure,



3 Th. Diamin u. 4 Th. Bernsteinsäureanhydrid wurden eine halbe Stunde auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht

und dann in Alkohol gelöst. Die dunkelroth gefärbte Lösung wurde längere Zeit mit Thierkohle behandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirten schwach röthlich gefärbte, tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkte 180—181°, welche sich schwer in Aether lösen. Die Benzollösung fluorescirt prachtvoll blau. Gleichzeitig Säure und Base.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 75.9, H 5.0, N 8.8.

Gef. » » 75.6, » 5.3, » 8.88.

Das Hydrochlorat scheidet sich beim Lösen der Base in heisser concentrirter Salzsäure in langen Prismen ab. Es dissociirt mit Wasser. Aus Alkohol-Aether umkrystallisirt, bildet es weisse Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: Cl 10.0.

Gef. » » 9.6 (Substanz bei 100° getrocknet).

Das Pikrat, in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet lange, gelbe Nadeln.

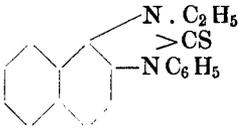
Das Silbersalz bildet einen weissen, am Licht beständigen, pulverigen Niederschlag.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_2O_2 Ag$.

Procente: Ag 25.50.

Gef. » » 25.34.

Condensationsproducte des α -Aethyl- β -phenylnaphtyldiamins. Dasselbe ist schon von E. Franck (diese Berichte 25, 189) beschrieben und dessen Nitrosamin und Acetylverbindung analysirt worden¹⁾. Durch mehrstündiges Kochen desselben mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung werden kurze, weisse Prismen von sehr hohem Schmelzpunkte (über 300°) erhalten, welche ungemein schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln sind.

Dieser Sulfoharnstoff, , ist in kalter, ver-

dünnter Natronlauge unlöslich.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{16}N_2S$.

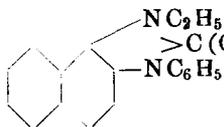
Procente: C 75.0, H 5.26, N 9.23, S 10.52.

Gef. » » 74.7, » 5.40, » 9.60, » 10.34.

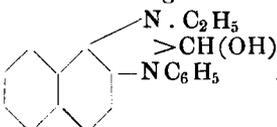
Condensation mit Ameisensäure. Schon E. Franck (loc. cit.) hatte constatirt, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf

¹⁾ Anmerkung. Bei der Darstellung des Aethylphenylnaphtyldiamins aus Bromäthyl und Phenylnaphtyldiamin bildet sich als Nebenproduct ein rother Farbstoff, der sich in concentrirter Schwefelsäure blau löst und dessen Bromwasserstoffsalt prächtige bronceglänzende Blättchen bildet. Derselbe scheint ein Oxydationsproduct des Phenylnaphtyldiamins zu sein.

Aethylphenylnaphtylendiamin ein äusserst beständiges Product entsteht,

für welches die Formel  angenommen

wurde. Aehnlich verhält sich nun auch Ameisensäure. Das Diamin wurde mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure bei Gegenwart von Chlorzink am Rückflusskühler etwa 4 Stunden gekocht, dann wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein öliges Product abschied, das rasch fest ward. Letzteres wurde in heissem Wasser aufgenommen, woraus schöne breite Nadeln eines Chlorzinkdoppelsalzes sich abschieden. Dieselben löste man in Wasser und fällte die Formylbase mit verdünnter Natronlauge. Die ausgeschiedene Masse wurde aus Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 161° erhalten. Diese Verbindung ist gegen kochende Säuren und Alkalien sehr beständig, so dass kaum eine normale Formylverbindung vorliegt. Wir halten die Verbindung für ein Naphtimidazolderivat von der Consti-

tution  , dessen Bildung ja leicht verständ-

lich ist.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$.

Procente: C 78.6, H 6.2, N 9.56.

Gef. » » 78.34, » 6.4, » 9.84.

Das Platindoppelsalz dieser stark basischen Verbindung erhielt man in feinen, braungelben Nadeln durch Zusammenbringen der heissen salzsauren Lösung mit Platinchlorid. Dasselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Analyse: Ber. für $(C_{19}H_{18}N_2OHCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 19.9.

Gef. » » 20.28.

Interessant ist, dass sich diese Formylverbindung auch bei der Einwirkung von Chloral auf α -Aethyl- β -phenylnaphtylendiamin bildet, wenn man beide Substanzen gelinde erwärmt. Aus Alkohol krystallisirte die Verbindung in derselben Weise, wie die aus Ameisensäure dargestellte, sie war chlorfrei und schmolz bei 161° . Endlich wurde dieselbe Verbindung, was noch auffallender ist, auch bei der Einwirkung von technischem Formaldehyd auf α -Aethyl- β -phenylnaphtylendiamin in Holzgeistlösung durch gelindes Erwärmen erhalten. Die Flüssigkeit nimmt dabei eine gelbe Farbe an und scheidet ein braunes Oel ab. Letzteres geht nach Zusatz von Holzgeist leicht in Lösung. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbliche Prismen ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren weiss erhalten wurden und bei 161° schmolzen.

Ein Vergleich dieses Productes mit dem oben erwähnten Condensationsproducte der Base mit Ameisensäure oder Chloral ergab Identität. Die Präparate der verschiedenen Darstellung waren fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Diese Lösungen fluoresciren dem Petroleum ähnlich. Charakteristisch ist die bläuliche Färbung, welche eintritt, wenn man die Substanz mit roher concentrirter Schwefelsäure schüttelt. Die Färbung ist ephemer. Die Salze dissociiren leicht durch Wasser.

Analyse der Base aus Formaldehyd: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O$.

Procente: C 78.6, H 6.2, N 9.56.

Gef. » » 78.4, » 6.4, » 9.84

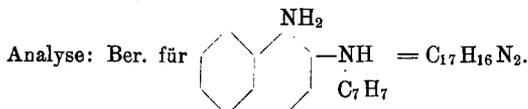
Die Bildung dieses Körpers aus Formaldehyd ist nur so zu erklären, dass neben der geschilderten Reaction ein noch aufzuklärender Oxydationsprocess sich abspielt, wofür die verhältnissmässig grosse Harzbildung spricht.

Bemerkt sei noch, dass der angewandte Formaldehyd nur schwach sauer reagirte und davon nur ein kleiner Ueberschuss verwendet wurde. Es dürfte das Condensationsproduct daher schwerlich der Anwesenheit von Ameisensäure im Formaldehyd seinen Ursprung verdanken, besonders da die analoge α -Aethyl-*p*-tolyl-naphtylen-diaminbase, wie gleich gezeigt wird, mit demselben Formaldehyd normal reagirte.

11. Ueber *p*-Tolyl-naphtylen-diamin

(bearbeitet von Hermann Fritzweiler).

Einige Abkömmlinge dieses aus *p*-Tolyl- β -naphtylamin erhaltenen Diamins hat schon E. Kübel (diese Berichte 25, 2831) dargestellt. Bemerkt sei noch, dass diese Base am besten aus Ligroin umkrystallisirt wird, wobei schneeweisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln gewonnen werden, welche bei 146—147° schmelzen.

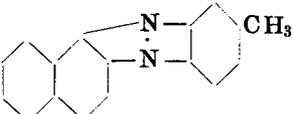


Procente: C 82.26, H 6.45.

Gef. » » 82.5, » 6.49.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Oxydation mit Bleioxyd: 1 Th. Diamin wurde mit 8 Th. Bleioxyd innig gemischt und aus einer Retorte destillirt. Es entweicht zunächst Wasser, dann treten gelbe Dämpfe auf und schliesslich destillirt eine dunkelgelbe Masse, die in der Vorlage theilweise erstarrt. Die gelbe Verbindung wurde aus Alkohol umkrystallisirt, woraus citronengelbe, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 169° gewonnen wurden. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe und fällt auf Zusatz von Wasser in gelben Flocken aus. Nach der

Analyse ist die Substanz ein Tolunaphtazin und zwar von der Con-

stitution  . Dasselbe ist identisch mit dem

von O. N. Witt (diese Berichte 20, 578) auf anderem Wege erhaltenen Product. Der Vorgang der Bildung dieses Azins entspricht vollkommen den früher mitgetheilten Synthesen des Phenazins aus *o*-Amidodiphenylamin und des Naphtophenazins aus β -Phenylnaphtyldiamin.

Einwirkung von Formaldehyd. Das Diamin wurde in der eben genügenden Menge siedenden Alkohols gelöst und während des Kochens wurde Formaldehyd in geringem Ueberschuss zugegeben. Alsbald scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Prismen erhalten, welche bei ca. 200° schmolzen und in Alkohol schwer löslich sind.

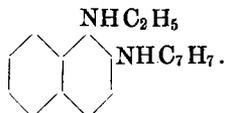
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$.

Procente: C 83.07, H 6.15.

Gef. » » 82.93, » 6.39.

Es scheint demnach das einfache *N-p*-Tolynaphtimidazol vorzuliegen.

Sym. Aethyl-*p*-tolyl-*o*-naphtyldiamin,



25 g Tolynaphtyldiamin wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit 18 g Bromäthyl ca. 20 Stunden am Rückflusskühler bei 15 cm Ueberdruck erhitzt. Die Lösung färbt sich dunkelroth. Beim Erkalten schieden sich sofort 20 g bromwasserstoffsaurer Salz der neuen Base ab. Das Salz wurde mit Natronlauge zerlegt und die Base ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Thierkohle geschüttelt, sie hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Base als eine schwach gelblich gefärbte krystallinische Masse. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, wurden farblose, glänzende, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 68° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{20}N_2$.

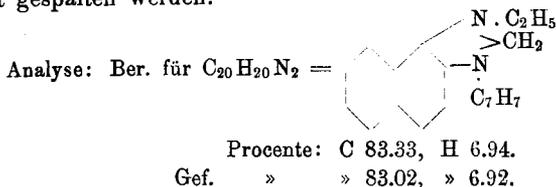
Procente: C 82.6, H 7.24, N 10.15.

Gef. » » 83.37, » 7.35, » 10.38.

Die Base giebt ein bei 138° schmelzendes, in gelben Tafeln krystallisirendes Mononitrosamin. Sie ist also secundär.

α *N*-Aethyl- β *N-p*-tolyl-dihydronaphtimidazol. Dieses Product erhielt man durch Eingiessen von Formaldehyd in die siedende alkoholische Lösung der Base als farbloses Oel, welches nach dem

Erkalten bald krystallinisch erstarrte. Aus gleichen Theilen Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurden weisse Prismen vom Schmelzpunkt 175—178° erhalten. Dieselben sind schwer löslich in Aether, sowie in Ligroin, leichter in Chloroform, Alkohol, Benzol. Die Lösungen zeigen schwach blaue Fluorescenz. Die Substanz ist sehr beständig, sie konnte z. B. mit verdünnter Schwefelsäure bei 150° unter Druck nicht gespalten werden.



α -Benzyl- β -tolyl-naphthylendiamin. 15 g *p*-Tolyl-*o*-naphthylendiamin wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, dann mit der berechneten molecularen Menge Benzylchlorid versetzt und 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung wird bald dunkelroth. Schon in der Hitze scheidet sich nun das salzsaure Salz der neuen Base in Blättchen ab. Dasselbe wurde aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt und so in weissen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 204° gewonnen. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Die Ausbeute betrug 12 g.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2HCl$.

Procente: Cl 9.6.

Gef. » » 9.4.

Die Base krystallisirt aus Alkohol in derben, meist schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 157°. Sie ist leicht löslich in den meisten üblichen Mitteln und zeigt in diesen Lösungen blaue Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2$.

Procente: C 85.2, H 6.52.

Gef. » » 85.12, » 6.57.

Acetylbenzyltolyl-naphthylendiamin. Dasselbe, durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat, Eingiessen in Wasser und Fällen mit Sodalösung gewonnen, krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 162°.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{24}N_2O$.

Procente: C 82.1, H 6.3.

Gef. » » 81.95, » 6.53.

αN -Benzyl- βN -tolyl-dihydro-naphthimidazol. In die siedende Lösung der Benzylbase in Alkohol wurde Formaldehyd in geringem Ueberschuss eingetragen. Es schied sich ein bald erstarrendes Oel ab. Die Substanz wurde dann mehrere Male aus mässig ver-

dünntem Alkohol krystallisirt, wobei sie in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 125° gewonnen ward. Sie löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Sämmtliche Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{22}N_3$.

Procente: C 85.7, H 6.28.

Gef. » » 85.7, » 6.2.

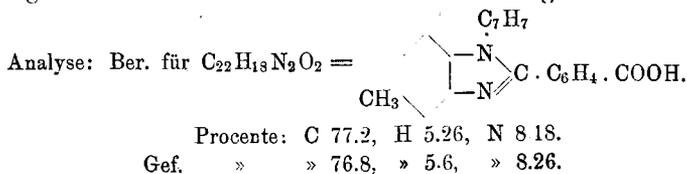
12. Ueber Orthoamidoparaditolyamin

(bearbeitet von Oscar Jonas.)

Das Verhalten dieses Diamins gegen einige Aldehyde, Essigsäureanhydrid sowie bei der Oxydation ist früher mitgetheilt ¹⁾. Mit Benzaldehyd entsteht zunächst ein Condensationsproduct unter Austritt von Wasser, welches aber leicht 2 Wasserstoffatome durch Oxydation verliert und in die von E. Lellmann entdeckte Anhydrobase vom Schmelzpunkt $165-166^{\circ}$ übergeht (s. diese Berichte 25, 2826).

Die Anhydrobase entsteht aber auch sehr leicht, wenn man auf *o*-Amidoditolyamin in molecularer Menge Benzoylchlorid bei 100° einwirken lässt. Die gelbgefärbte Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von röthlich-gelb gefärbten Nadeln, welche aus Alkohol umkrystallisirt in schönen, bei $165-166^{\circ}$ schmelzenden farblosen Nadeln gewonnen wurden.

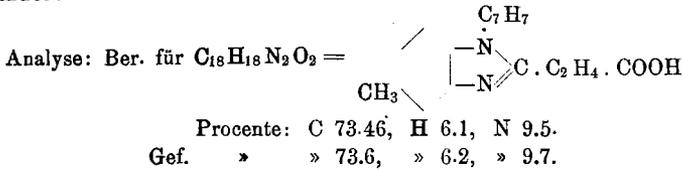
Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidoditolyamin. Zu der concentrirten alkoholischen Lösung dieses Diamins wurde eine moleculare Menge Phtalsäureanhydrid, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzugebracht und eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Brei farbloser Nadelchen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolzen die Nadeln bei 173° . Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe; er ist leicht löslich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch verdünnte Mineralsäuren wieder abgeschieden.



Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid. Dieses Anhydrid wurde mit einem Molekül *o*-Amidoditolyamin im Oelbade etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf 140° erhitzt. Das Gemenge schmilzt zusammen und erstarrt nach dem Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse. Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus

¹⁾ O. Fischer und L. Sieder, Diese Berichte 23, 3798; 25, 2826 und 26, 187.

Alkohol krystallisirt. Man erhielt in dieser Weise feine, weisse Nadeln, die wie Watte aussehen. Der Schmelzpunkt wurde bei 228° gefunden.



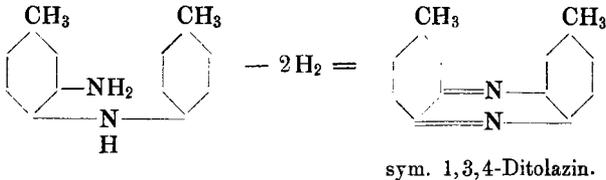
Oxydation des *o*-Amidoditolylamins mit Bleioxyd. In einer schwer schmelzbaren Röhre wurde die Base mit der 25fachen Menge Bleioxyd gemengt vorsichtig herausdestillirt. Es ging ein gelb gefärbtes dickes Oel über, welches beim starken Abkühlen krystallinisch erstarrte. Das Destillat wurde aus stark verdünntem Alkohol in schönen hell gelben Nadeln erhalten, welche bei 156° schmolzen. Dieselben lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$.

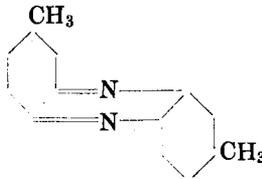
Procente: C 80.76, H 5.77.

Gef. » » 80.2, » 5.76.

Der Vorgang ist also analog der Bildung von Phenazin aus Orthoamidodiphenylamin¹⁾.



Jedoch könnte auch, was vorläufig nicht festzustellen war, das isomere Ditolazin



vorliegen.

¹⁾ O. Fischer und O. Heiler, diese Berichte 26, 383.