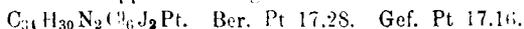


5. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumpyrochromat,  
 $[(C_7H_7)(C_{10}H_8N)J]_2O_7Cr_2$ ,

ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich bei 160° bräunt und zersetzt.



6. *p*-Tolyl-*p*-methyl-*o*-chinolyljodiniumchlorid-Platinchlorid  
 $[(C_7H_7)(C_{10}H_8N)J.Cl]_2.PtCl_4$ . Der gelbe Niederschlag, der beim Zusatz von salzsaurer Platinchloridlösung zu einer alkoholischen Lösung des Jodiniumchlorides erhalten wird, besteht aus kleinen, feinen Nadelchen. Der Zersetzungspunkt dieses Doppelsalzes liegt bei 226°.



Freiburg i. B., den 17. April 1905.

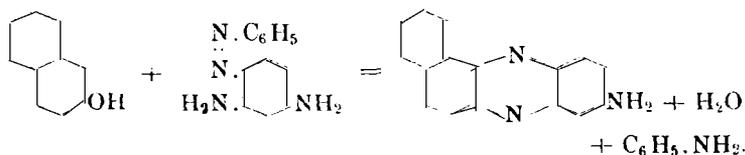
311. F. Ullmann und J. S. Ankersmit<sup>1)</sup>:

Ueber eine neue Naphtazinsynthese aus *o*-Amino-azokörpern.

[Mittheilung aus dem techn.-chem. Institut der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 26. April 1905.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, dass beim Verschmelzen von *o*-Aminoazokörpern mit  $\beta$ -Naphtol sich Naphtazine bilden. Unter Verwendung von Chrysoïdin z. B. verläuft die Umsetzung wie folgt:



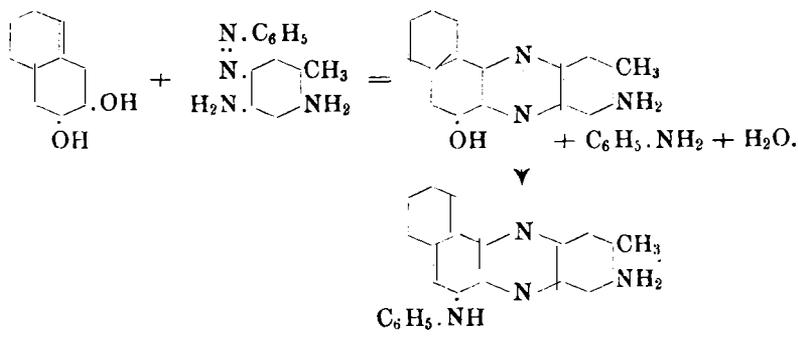
Es bildet sich in sehr guter Ausbeute das Amino-naphtophenazin. Dasselbe ist identisch mit der von R. Nietzki und R. Otto<sup>2)</sup> aus Chinondichlorimid und  $\beta$ -Naphtylamin dargestellten Substanz. An Stelle von Chrysoïdin wurden dessen Homologes, das Benzolazo-*m*-toluylendiamin, ferner *o*-Amidoazotoluol und Benzolazo- $\beta$ -naphtylamin mit derselben Leichtigkeit in die entsprechenden Azine übergeführt. Dieselben konnten mit den nach anderen Methoden gewonnenen, bereits bekannten Verbindungen identificirt werden.

Diese Azinsynthese ist aber auch nach einer anderen Richtung hin verallgemeinerungsfähig. An Stelle von  $\beta$ -Naphtol konnten dessen Substitutionsproducte wie das 2.7- und 2.3-Dioxynaphtalin Verwendung finden. Das Erstere condensirt sich in normaler Weise unter Bildung

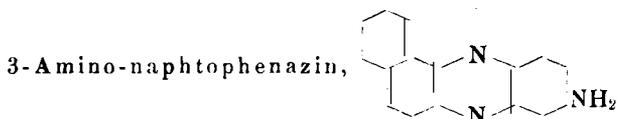
<sup>1)</sup> Thèse Genève 1905. Vergl. auch D. R.-P. Nr: 157861.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1599 [1888].

von Oxynaphtazinen. Das 2.3-Dioxynaphtalin bildet beim Behandeln mit Benzolazo-*m*-toluylendiamin neben Oxyaminonaphtotolazin auch Aminoanilidonaphtotolazin, das durch die weitere Einwirkung des Anilins auf das Oxyderivat sich bildet.



#### Experimenteller Theil.



Vorstehende Verbindung bildet sich beim Verschmelzen von 2.4-Diaminoazobenzol (Chrysoïdin) mit  $\beta$ -Naphtol. Durch eine grosse Anzahl von Versuchen konnten wir feststellen, dass die Umsetzung am besten bei Verwendung eines kleinen Ueberschusses von  $\beta$ -Naphtol vor sich geht. Die günstigste Reactionstemperatur liegt zwischen 150—160°.

In einem kleinen Ballon werden 6.8 g  $\beta$ -Naphtol geschmolzen und 5 g Chrysoïdin eingetragen, das sich sofort mit orangegelber Farbe löst. Man erhitzt nun im Oelbade auf 150° (Thermometer in der Schmelze) und beobachtet hierbei das Auftreten von Anilin, das mit dem gleichzeitig gebildeten Wasser entweicht. Die Masse färbt sich hierbei dunkler und nach sechs-stündigem Erhitzen ist die Blasenbildung verschwunden und die Schmelze krystallinisch erstarrt. Dieselbe wird mit Alkohol ausgekocht, wobei 3.5 g Aminonaphtophenazin in Gestalt gelbbrauner Nadeln zurückbleiben. Aus dem braun gefärbten, alkoholischen Auszug schied sich auf Zusatz von Pikrinsäure 1.35 g dunkel gefärbtes Pikrat aus, das beim Zersetzen mit Alkali 0.7 g weniger reines 3 Aminonaphtophenazin liefert. Die Gesamtausbeute beträgt also 85 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Das auf diese Weise gewonnene krystallinische Azin ist völlig rein. Sein Schmelzpunkt liegt bei 267° (corr.) und ändert sich auch beim Umkrystallisiren aus Toluol oder Xylol nicht.

0.1084 g Sbst.: 0.3120 g CO<sub>2</sub>, 0.0445 g H<sub>2</sub>O. — 0.0801 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 731 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 78.36, H 4.50, N 17.14.

Gef. » 78.45, » 4.66, » 17.24.

Das Amino-naphtphenazin bildet gelbe bis gelbbraune Krystallnadeln. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol selbst in der Siedehitze schwer löslich; die Lösungen sind gelb gefärbt und fluoresciren mehr oder weniger stark grün. Toluol, Xylol und besonders Anilin nehmen reichliche Mengen der Base beim Erhitzen auf. Die Lösung in Eisessig ist rothviolett, beim starken Verdünnen mit siedendem Wasser scheidet sich der grösste Theil der Farbbase wieder aus. Rauchende Salzsäure wird gelbbraun gefärbt; auf Zusatz von Wasser wird sie roth, und alsbald scheiden sich gleich gefärbte Nadelchen des Chlorhydrates ab. Die Eigenschaften der Base stimmen völlig mit dem von R. Nietzki und R. Otto<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphtylamin und Chinondichlorimid erhaltenen Aminonaphtphenazin überein. Das von uns nach den Angaben dieser Forscher dargestellte Product schmolz gleichfalls bei 267° und der Schmelzpunkt blieb derselbe beim Vermischen mit Aminonaphtphenazin, das aus Chrysoidin gewonnen war.

Das Chlorhydrat scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung der Base in verdünnter Essigsäure in Gestalt rother, bronceglänzender Blättchen aus. Dieselben schmelzen bei 264° unter Zersetzung. Sie sind leicht löslich in Wasser mit rother Farbe; siedender Alkohol nimmt dieselben schwer auf. Die Lösung ist violettroth gefärbt.

0.2335 g Sbst.: 0.1176 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>.HCl. Ber. Cl 12.62. Gef. Cl 12.46.

Das auf gleiche Art und Weise dargestellte Nitrat bildet dunkelrothe, bronceglänzende Nadeln, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

0.1027 g Sbst.: 16.4 ccm N (17°, 732 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>.HNO<sub>3</sub>. Gef. N 18.30. Ber. N 18.05.

Das Chlormethylat wurde durch Alkylierung des weiter unten beschriebenen Acetaminonaphtphenazins mit Dimethylsulfat und darauf folgende Verseifung mittels Salzsäure gewonnen.

5.6 g Acetaminonaphtphenazin werden in 60 g Nitrobenzol gelöst, die gelbbraune Lösung zum Sieden erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, und dann bei 180° 6 g Dimethylsulfat unter Schütteln hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei roth, und nach einigen Augenblicken scheidet sich das Alkylierungsproduct in schönen rothen Nadeln ab. Dieselben wurden nach dem Filtriren und Auswaschen mit Aether in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst, mit 20 ccm rauchender Salzsäure versetzt und solange erhitzt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1599 [1888].

bis die Farbe rein rothviolett erscheint. Beim Erkalten schied sich dann das Chlormethylat in kleinen, rothen Nadeln aus, die grünen Metallglanz zeigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 264°.

0.2210 g Sbst.: 0.1057 g AgCl. — 0.1247 g Sbst.: 16 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{17}H_{14}N_3Cl$ . Ber. Cl 12.01, N 14.21.

Gef. » 11.82, » 13.97.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung ist roth, im auffallenden Licht violett gefärbt, schmeckt stark bitter und wird durch Ammoniak nicht verändert. Siedender Alkohol löst es schwer mit rother Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Anilin dagegen leicht mit rothvioletter Farbe.

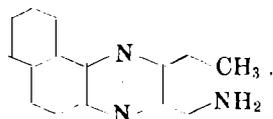
Das 3-Acetamino-naphtophenazin wurde erhalten beim Uebergiessen der Base mit Essigsäureanhydrid. Zuerst löst sich dieselbe mit rother Farbe auf, die beim Erwärmen in braungelb umschlägt, wobei sich das Acetylderivat in gelben Krystallnadeln ausscheidet, die filtrirt und mit Aether gewaschen werden. Sie schmelzen bei 298°, und der Schmelzpunkt ändert sich auch bei der Krystallisation aus Anilin nicht mehr.

0.1204 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{18}H_{13}N_3O$ . Ber. N 14.73. Gef. N 14.67.

Es ist schwer löslich auch in der Siedehitze in Alkohol, Benzol und Xylol. Die Lösungen sind schwach gelb gefärbt und besitzen eine sehr geringe blaue Fluorescenz. Eisessig löst mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Acetylderivat theilweise wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure wird violett gefärbt, auf Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit erst gelb und dann roth.

3-Aminonaphto-2-tolazin,



Durch Wechselwirkung von Benzolazo-4.6-toluyldiamin ( $CH_3 = 3$ ) mit  $\beta$ -Naphтол entsteht vorstehendes Azin. Die Umsetzung verläuft rascher als unter Verwendung von Chrysoïdin, und man erhält direct eine grössere Ausbeute an krystallinisch abgeschiedenem Aminonaphtotolazin. Das als Ausgangsmaterial dienende Benzolazo-toluyldiamin<sup>1)</sup> wurde in üblicher Weise aus Diazobenzolchloridlösung und *m*-Toluyldiamin gewonnen. Die Base wird zweckmässig durch Krystallisation aus siedendem Xylol gereinigt und in Form goldglänzender Blättchen oder sternförmig gruppirter Nadeln erhalten, die bei 161° schmelzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 717 [1880].

10 g Benzolazotoluylendiamin werden in 15 g geschmolzenes  $\beta$ -Naphthol eingetragen und die Schmelze auf 150° erhitzt. Nach 2½ Stunden erstarrt dieselbe plötzlich krystallinisch. Beim Auskochen mit Alkohol blieben 8 g krystallinisches Aminonaphhtolazin ungelöst.

Das Rohproduct schmilzt bei 249°. Durch Krystallisation aus siedendem Xylol erhält man schöne, hellgelbe, radialförmig gruppirte Nadeln, die bei 250° corr. schmelzen.

0.1079 g Sbst.: 0.3134 g CO<sub>2</sub>, 0.0508 g H<sub>2</sub>O. — 0.1039 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 730 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 78.77, H 5.02, N 16.21.  
Gef. » 79.16, » 5.23, » 16.18.

Das Aminonaphhtolazin besitzt ähnliche Eigenschaften wie das beschriebene Aminonaphhtophenazin.

Englische Schwefelsäure nimmt den Körper mit rothbrauner Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser geht dieselbe durch Blaugrün in Roth über, und es scheidet sich das Sulfat in kleinen, verfilzten, rothen Nadeln aus, die im durchfallenden Licht violett erscheinen.

Das Chlorhydrat bildet rothviolette, glänzende Krystalle, die in sehr verdünnter Essigsäure mit gelbrother Farbe löslich sind. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich das Salz wieder völlig aus. Alkohol nimmt es schwieriger auf. Die Lösung ist orangeroth und fluorescirt grün. Bei 283° schmilzt das Salz unter Zersetzung.

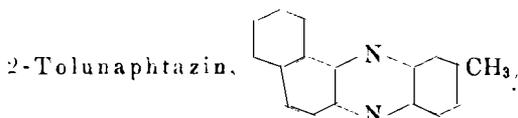
0.1592 g Sbst.: 0.0811 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>.HCl. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 12.60.

Das Acetylderivat wurde durch Behandeln der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. Es bildet nach dem Umkrystallisiren aus Anilin oder noch besser aus siedendem Nitrobenzol, worin es im Verhältniss 1:8 löslich ist, schöne gelbe Nadeln, die bei 295° schmelzen. Sie sind sehr wenig in Alkohol löslich, leicht dagegen in Eisessig mit gelbbrauner Farbe.

0.1127 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 725 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. N 13.95. Gef. N 14.02.



Beim Verschmelzen von 3 g *o*-Aminoazotoluol mit 4 g  $\beta$ -Naphthol beginnt die Reaction bei 185° und wird durch einstündiges Erhitzen auf 200—210° zu Ende geführt. Beim Anreiben mit Alkohol erstarrt die braune Masse krystallinisch. Es wurden 1.4 g Tolunaphhtazin und

durch Hinzufügen von Pikrinsäure zur alkoholischen Mutterlauge 0.6 g Pikrat gewonnen. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt bei 156° und steigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin, sowie schliesslich aus Alkohol auf 168°.

0.1163 g Sbst.: 0.3585 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.1353 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 736 mm).

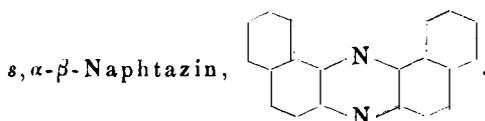
C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 83.61, H 4.90, N 11.5.  
Gef. • 84.07, » 5.18, » 11.5.

Die Base bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne, grosse, hellgelbe Nadeln. Dieselben lösen sich in Eisessig mit braungelber Farbe auf und werden daraus auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Benzol und Alkohol nehmen das Tolunaphtazin in der Siedehitze schwer, Xylol dagegen leicht auf. Die Lösungen sind gelb und besitzen eine schwache grüne Fluorescenz. Concentrirte Mineralsäuren lösen mit kirschrother Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt.

Das Tolunaphtazin ist, wie aus seinem ganzen Verhalten hervorgeht, identisch mit dem von Otto N. Witt<sup>1)</sup> durch Behandeln von Wollschwarz mit Schwefelsäure dargestellten Product, das auch von O. Fischer<sup>2)</sup> durch Oxydation von *p*-Tolynaphtylendiamin mit Bleioxyd erhalten wurde.

Zur Herstellung dieser Substanz eignet sich entschieden die Witt'sche Synthese am besten. Für den Fall, dass kein Wollschwarz zur Verfügung steht, geht man zweckmässig vom Benzalazo-*p*-tolyl-*β*-naphtylamin<sup>3)</sup> aus.

5 g desselben werden in 30 ccm Eisessig übergossen und in die blutrothe, heisse Flüssigkeit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Aufkochen geht die Farbe durch Braunroth in Gelb über, und nach einigen Minuten ist alles gelöst. Auf Zusatz von siedendem Wasser scheidet sich das Tolunaphtazin in gelben Nadeln aus, die völlig rein sind und bei 169° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 3.5 g = 98 pCt. der Theorie.



Die Condensation zwischen Benzolazo-*β*-naphtylamin und *β*-Naphhtol verläuft erst bei hoher Temperatur.

2 g Benzolazonaphtylamin werden in 4 g siedendes *β*-Naphhtol eingetragen, wobei die rothe Farbe nach kurzer Zeit in Braun umschlägt. Beim Erkalten er-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 578 [1887].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 277 [1894].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1327 [1890].

starrt die Schmelze krystallinisch. Dieselbe wird in kochendem Benzol gelöst: beim Erkalten scheiden sich 1.6 g Naphtazin in gelben Nadeln aus. Das Rohproduct schmilzt gegen 195° und wird mittels des gelben Pikrates gereinigt. Die daraus gewonnene Base bildet gelbe Nadeln, die bei 240° schmelzen und den Schmelzpunkt auch nach dem Krystallisiren aus Benzol-Ligroin nicht ändern.

0.1130 g Sbst.: 0.3543 g CO<sub>2</sub>, 0.0450 g H<sub>2</sub>O. — 0.1271 g Sbst.: 11.8 ccm N (22°, 722 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.70, H 4.28, N 10.00.

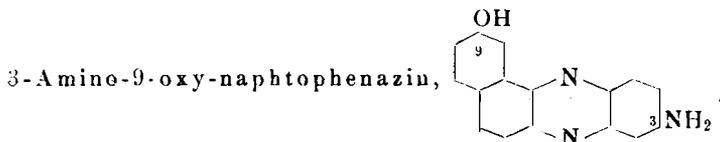
Gef. » 85.52, » 4.43, » 10.04.

Die Lösung des Naphtazins in Eisessig ist gelbbraun gefärbt und fluorescirt sehr stark grün. In der Kochhitze ist die Substanz schwer in Alkohol, leicht in Benzol löslich. Die Lösungen sind gelb und besitzen blaugrüne resp. blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit dunkelblauer, etwas rothstichiger Farbe. Auf Zusatz von Wasser geht dieselbe durch Braun in Gelb über.

Eigenschaften und Verhalten stimmen somit mit dem von P. Matthes<sup>1)</sup>, sowie von O. Fischer und A. Junk<sup>2)</sup> auf andere Weise gewonnenen Naphtazin überein. Wir können den von den Autoren angegebenen Schmelzpunkt von 242° bestätigen. Ein Gemisch des nach den verschiedenen Methoden dargestellten Naphtazins schmilzt bei 240°

## II. 9-Oxy-naphtazine.

Die Umsetzung von 2.7-Dioxynaphtalin mit *o*-Aminoazoderivaten verläuft rascher und energischer als mit *β*-Naphtol.



Erhitzt man je 2 g Chrysoidinbase und 2.7-Dioxynaphtalin in einem Reagensglas im Schwefelsäurebade, so wird das Gemisch bei 130° dünnflüssig und rothbraun. Es steigen Wasserdampfblasen auf, und nachdem man 10—15 Minuten auf 160° erhitzt hat, wird die braune, lebhaft aufschäumende Masse plötzlich fest. Zur Beendigung der Reaction hält man noch 30 Minuten die Schmelze auf 160°. Das Reactionsproduct wird in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der von geringen Mengen Harz befreiten, kochenden, gelbbraunen Lösung das Aminooxynaphtophenazin mit Essigsäure ausgefällt. Es wurden 2.4 g Rohproduct vom Schmp. 310° erhalten, während die Theorie

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1333 [1890].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 186 [1893].

2.6 g verlangt. Durch Umlösen aus siedendem Nitrobenzol oder Anilin erhält man 1.3 g Base in Gestalt braunrother Nadeln, die bei 350° schmelzen.

Da beim Erhitzen von 2.3-Dioxynaphtalin mit Chrysoidin in Anilinlösung neben dem Oxyaminonaphtophenazin auch eine gewisse Menge 3-Amino-5-anilinonaphtophenazin sich bildete, so führten wir auch mit dem 2.7-Dioxynaphtalin einen Versuch bei Gegenwart von Anilin aus. Wir erhielten jedoch kein Anilinderivat, sondern nur das bei 350° schmelzende Oxyaminonaphtophenazin.

Ein Gemisch von 2 g Chrysoidin, 2 g 2.7-Dioxynaphtalin und 5 ccm Anilin wird während zwei Stunden auf 150–160° erhitzt. Die Masse färbt sich braun und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Durch Behandeln mit Alkohol wurden 1.3 g bei 350° schmelzendes Aminooxyaphtophenazin erhalten.

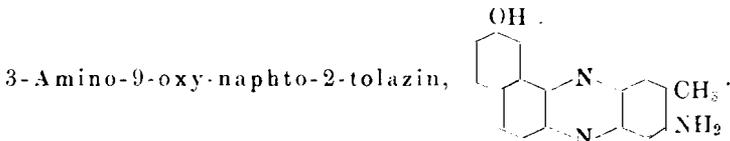
0.1220 g Sbst.: 0.3019 g CO<sub>2</sub>, 0.0419 g H<sub>2</sub>O. — 0.1043 g Sbst.: 14.9 ccm N (18°, 735 mm). — 0.1187 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 737 mm) <sup>1)</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 73.6, H 4.2, N 16.1.

Gef. » 73.5, » 4.5, » 16.0, 16.16.

Das Aminooxyaphtophenazin krystallisirt aus Anilin oder Nitrobenzol in kleinen, gelbbraunen Nadeln. Dieselben sind sehr wenig in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform mit gelber Farbe und meist schwacher, grüner Fluorescenz löslich. Eisessig nimmt die Base mit rother Farbe auf, die einen Stich ins Blaue zeigt. Concentrirte Schwefelsäure wird olivgrün gefärbt; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung erst blau, dann violett und schliesslich roth unter gleichzeitiger Ausscheidung des rothen Sulfates. Die rothviolette Lösung in rauchender Salzsäure wird beim Verdünnen roth.

Von wässriger Natronlauge wird das Azin mit trüber, orange-gelber Farbe aufgenommen. Ammoniak löst nur sehr wenig, und Sodalösung nimmt die Substanz nicht auf.



Beim Verschmelzen von je 1 g Benzolazo-*m*-toluylendiamin und 2.7-Dioxynaphtalin beginnt bei ungefähr 165° eine lebhaftere Gasentwicklung, die Masse färbt sich braun und erstarrt nach ungefähr einhalbstündigem weiterem Erhitzen. Durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Base aus der filtrirten braunen Lösung

<sup>1)</sup> Mit der bei Gegenwart von Anilin dargestellten Substanz ausgeführt.

mittels Essigsäure erhält man 1.32 g, also nahezu die theoretische Ausbeute, an Rohproduct. Dasselbe schmilzt gegen 308° und wird durch Krystallisation aus Anilin in Gestalt gelbbrauner Nadelchen (0.7 g) erhalten, die über 360° schmelzen.

0.0902 g Sbst.: 0.2692 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.0199 g Sbst.: 13.6 ccm N (16°, 730 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 74.2, H 4.7, N 15.3.

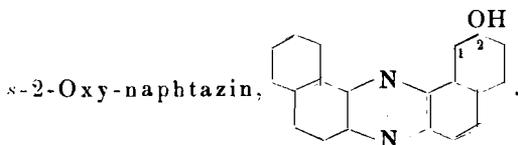
Gef. » 74.0, » 5.0, » 15.3.

Das Aminooxynaphtotolazin ist wie sein Homologes in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Siedendes Anilin und Nitrobenzol lösen reichliche Mengen auf. Es verhält sich gegen Säuren und Alkalien ebenso wie das oben beschriebene Aminooxynaphtophenazin.

Das Chlorhydrat scheidet sich aus der kirschroth gefärbten, essigsauren Lösung der Base auf Zusatz von verdünnter Salzsäure in rothen, bronceglänzenden Krystallnadeln aus. Dieselben lösen sich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe auf. Die alkoholische Lösung fluorescirt schwach grün. Ihr Schmelzpunkt liegt über 360°.

0.2162 g Sbst.: 0.0964 g AgCl.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O.HCl. Ber. Cl 11.39. Gef. Cl 11.03.



Beim Erhitzen eines Gemisches von 5 g Benzolazo-β-naphtylamin und 4 g 2.7-Dioxynaphtalin beginnt die Reaction bei 190°, und die Temperatur steigt rapid unter stürmischer Entwicklung von Wasser- und Anilin-Dampf auf 240°. Das durch Ausziehen mit Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gewonnene Rohproduct (2.7 g) schmilzt gegen 240°. Durch Umlösen aus Anilin erhält man es in Form von grüngelben Nadeln, die bei 301° schmelzen.

0.0924 g Sbst.: 0.2749 g CO<sub>2</sub>, 0.0377 g H<sub>2</sub>O. — 0.1541 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 720 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.08, H 4.10, N 9.45.

Gef. » 81.14, » 4.50, » 9.60.

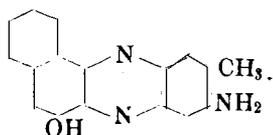
Das Oxynaphtazin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser rothbraun wird und unter Ausscheidung von rothen Nadeln sich entfärbt. Alkohol, Aether und Chloroform lösen die Base sehr wenig auf; die Lösungen sind schwach gelb gefärbt und fluoresciren schwach grün. Benzol und

Toluol lösen nicht. Anilin nimmt besonders in der Siedehitze reichliche Mengen auf. Eisessig löst mit orangegelber Farbe, und verdünnte Natronlauge wird gelb gefärbt.

### 5-Oxy-naphtophenazine.

Dieselben entstehen aus *o*-Aminoazokörpern beim Behandeln mit 2.3-Dioxynaphtalin. Als Nebenproduct wurde bei der Verwendung von Benzolazo-*m*-toluylendiamin die Bildung von Amino-anilido-naphtotolazin beobachtet, das aus dem Amino oxy-naphtotolazin durch Einwirkung von Anilin entstanden ist.

3-Amino-5-oxy-naphto-2-tolazin,



Erhitzt man ein Gemisch von 5 g Benzolazo-*m*-toluylendiamin, 4 g 2.3-Dioxynaphtalin und 20 ccm Anilin, so beobachtet man, dass bei 140° sich Wasserdampfblasen entwickeln, die bei 150—160° sich vermehren. Nach ein- bis zwei-stündigem Erhitzen auf diese Temperatur ist die anfangs roth gefärbte Masse braun geworden, und es scheiden sich beim Abkühlen 4.5 g braune Krystallnadeln aus, die gegen 245—250° schmelzen. Durch Krystallisation aus Anilin steigt der Schmelzpunkt auf 254° und bleibt dann constant.

Bei der Analyse erhielt man Zahlen, die annähernd auf ein Oxyderivat stimmen.

0.1293 g Sbst.: 0.3583 g CO<sub>2</sub>, 0.0589 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. C 74.2, H 4.7.

Gef. » 75.2, » 5.0.

Bei einem anderen Versuche entstand in der Hauptsache ein gegen 260° schmelzender Körper, der, wie die Analyse zeigt, zum grössten Theil aus dem Anilidoderivat besteht.

0.1145 g Sbst.: 0.3265 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 78.80, H 5.14.

Gef. » 77.77, » 5.19.

Zur Trennung des Oxy- vom Anilido-Derivat wurden die von den verschiedenen Darstellungen herrührenden Producte vereinigt und mit alkoholischer Natronlauge ausgekocht, wobei das Aminoanilidonaphtotolazin ungelöst blieb. Das entsprechende Oxyderivat ging mit orangegelber Farbe in Lösung. Man verdampft den grössten Theil des Alkohols und verdünnt den Rückstand mit kochendem Wasser. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Natriumsalz des Amino-oxy-naphtotolazins in gelben, glänzenden Blättchen aus. Dieselben

sind in reinen Wasser schwer, besser auf Zusatz einiger Tropfen Lauge löslich. Alkoholische Natronlauge nimmt dieselben leicht mit gelber Farbe auf.

0.2410 g Sbst.: 0.0561 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{ONa}$ . Ber. Na 7.75. Gef. Na 7.54.

Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Essigsäure erhält man das Oxderivat in gelbbraunen, bei  $260^\circ$  schmelzenden Krystallen. Der Schmelzpunkt ändert sich nicht mehr beim Umkrystallisiren aus Anilin.

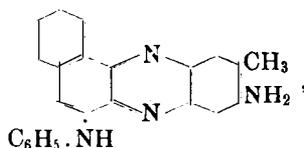
0.0884 g Sbst.: 0.2395 g  $\text{CO}_2$ , 0.0369 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 74.20, H 4.70.

Gef. » 73.96, » 4.67.

Das 3-Amino-5-oxynaphto-3-tolazin bildet schöne, gelbbraune glänzende Krystallnadeln, die in Eisessig mit kirschrother Farbe löslich sind. Natronlauge löst mit orangegelber Farbe; in Ammoniak und Soda ist die Substanz unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst mit braunrother Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst grün, dann blauviolett, hierauf roth, und es scheidet sich das Sulfat in braunrothen Nadeln aus. Die schmutzigrün gefärbte Lösung in rauchender Salzsäure wird beim Verdünnen mit Wasser violettroth. In Alkohol, Aether, Chloroform ist das Azin sehr wenig, in Anilin und Nitrobenzol dagegen recht gut löslich.

3-Amino-5-anilido-  
naphto-2-tolazin,



bleibt, wie bereits erwähnt, beim Behandeln des Rohproductes mit alkoholischer Natronlauge als braunes Pulver ungelöst. Durch Umlösen aus siedendem Anilin erhält man es in Form schöner, glänzender, rothbrauner Nadelchen, die bei  $270.5^\circ$  schmelzen.

0.1095 g Sbst.: 0.3151 g  $\text{CO}_2$ , 0.0509 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1277 g Sbst.: 18.6 ccm N ( $18^\circ$ , 730 mm).

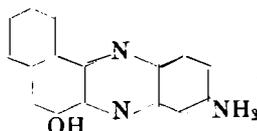
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_4$ . Ber. C 78.8, H 5.1, Br 16.0.

Gef. » 78.5, » 5.2, » 16.2.

Die Substanz ist in Alkohol und Benzol, selbst in der Siedehitze sehr wenig mit gelber Farbe löslich. Siedendes Xylol nimmt etwas mehr mit gelbbrauner Farbe und schwach grüner Fluorescenz auf. Anilin und siedendes Nitrobenzol lösen dagegen reichliche Mengen. Die Lösung in Eisessig ist rothbraun gefärbt und bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar. Concentrirte Schwefelsäure löst mit oliv-

grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser violett wird, unter Ausscheidung des gleich gefärbten Sulfates. Auch die braungelbe Lösung in rauchender Salzsäure wurde beim Verdünnen mit Wasser rothviolett.

3-Amino-5-oxy-naphtphenazin,



ist das einzige Reactionsproduct, das beim Erhitzen eines Gemisches von 2 g Chrysoïdin, 1.8 g 2.3-Dioxynaphtalin und 5 ccm Anilin auf 160° isolirt werden konnte. Das Rohproduct (1.3 g) war, bis auf geringe Mengen Harz, völlig in alkoholischer Natronlauge löslich. Das auf bekannte Weise daraus gewonnene Oxyderivat schmilzt bei 263°. Der Schmelzpunkt bleibt auch nach dem Umkrystallisiren aus Anilin der gleiche.

0.1072 g Subst.: 15.4 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{16}H_{11}N_3O$ . Ber. N 16.09. Gef. N 16.20.

Das Aminooxynaphtphenazin bildet schöne, rothbraune Nadeln, die das gleiche Verhalten zeigen wie das bereits beschriebene Aminooxynaphtotolazin.

### Berichtigungen.

- Jahrgang 37, Heft 19, S. 5269, 55, 58, 67 und 70 mm unter der Ueberschrift  
lies: »Jahrg. 37« statt »Jahrg. 36«.
- » 37, » 19, » 5269, 87 mm unter der Ueberschrift lies:  
»71 mm v. o.« statt »41 mm v. o.«.
- » 37, » 19, » 5270, 153 mm v. o. lies: » $C_{30}H_{22}O_6N_6$ « statt  
» $C_{30}H_{22}O_6N_9$ «.
- » 37, » 19, » 5274, 153 mm v. o. lies: »3313« statt »3315«.
- » 37, » 19, » 5276, 22 mm v. o. lies: » $C_9H_{16}O_7S_2Ba$ « statt  
» $C_9H_{16}H_7SBa$ «.
- » 37, • 19, » 5276, 76 mm v. o.: »Jahrg. 37, Heft 15, S. 4130,  
117 mm v. o. lies:  $C_{15}H_{12}O_6N_2S$  statt  
 $C_{15}H_{14}O_6N_2S$ « ist zu streichen.
- » 38, » 3, » 839, 151 mm v. o. lies: » $C_{20}H_{16}O_2 - CO$ . Ber. CO  
9.72« statt » $C_{19}H_{16}O_2 - CO$ . Ber. CO 10.14«.