

Cautelen die Genauigkeit keine allzu grosse. Die Leitfähigkeit der schwefligen Säure ist in Abzug gebracht.

Hrn. Dr. Ecker danke ich auch an dieser Stelle für seine treffliche Unterstützung. .

Strassburg i. E. Chemisches Institut der Universität.

482. Franz Sachs:

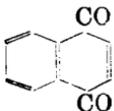
Eine neue Darstellungsweise für aromatische Amine*).

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

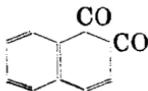
(Eingeg. am 8. August 1906; vorgetragen in der Sitzung vom 9. Juli 1906.)

Das Ziel, welches ich bei Beginn dieser Arbeit vor Augen hatte, hängt zwar mit den Resultaten, die erzielt wurden, nicht zusammen; ich will es aber doch kurz skizziren, da ich auf das mir anfangs gestellte Problem später zurückzukommen gedenke.

Ausser den beiden bekannten Chinonen des Naphtalins, dem α -Naphtochinon (I) und dem β -Naphtochinon (II), könnte es noch ein drittes Chinon, das 2,3-Chinon (III) geben, dessen Darstellung bis jetzt von verschiedenen Seiten, jedoch stets mit negativem Erfolge, versucht worden ist, vergl. z. B. Zincke¹). Endlich lässt sich aus der Naphtalinformel noch eine vierte Substanz, $C_{10}H_6O_2$, ableiten, die zwar kein eigentliches Chinon ist, aber diesem in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen sollte und die Formel IV besitzen müsste.



I.



II.



III.



IV.

Zu einer derartigen Verbindung sollte man durch Oxydation des 2,6-Dioxy-naphtalins gelangen. Ueber das Verhalten dieses Kör-

*) Die vorliegende Arbeit wurde im Laufe der letzten fünf Semester zunächst in Gemeinschaft mit den HHrn. Th. Sutter (Abschnitte A—D, G (4) des experimentellen Theiles) und K. Schädel (Abschnitte D—G) ausgeführt. Später beteiligten sich an ihr auch die HHrn. V. Herold, E. Appenzeller und B. Mylo. Vergl. auch mein D. R.-P. 173522 vom 8. XII. 1904 und D. R.-P. Anm. S. 21522 vom 23. VIII. 1905, ausgelegt October 1906.

¹) Ann. d. Chem. 334, 342.

pers gegen oxydirende Reagentien war bisher nur eine Thatsache bekannt¹⁾, nämlich dass es mit Eisenchlorid einen gelblichweissen Niederschlag giebt, über dessen Natur jedoch nichts mitgetheilt ist. Ich konnte diesen Niederschlag leicht erhalten; er erwies sich als eisenfrei und identisch mit gleichen Niederschlägen, die ich in wässriger Lösung mit anderen Oxydationsmitteln, wie Braunstein und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat, Chlorkalk u. s. w., erhielt. Auch bei Oxydationsversuchen in wasserfreier Lösung nach Willstätter liess sich eine Substanz mit abweichenden Eigenschaften nicht in befriedigender Ausbeute erhalten, wengleich auch hier Anzeichen für die Bildung eines chinhydronartigen Körpers vorhanden waren. Bei quantitativen Versuchen stellte es sich heraus, dass auf 1 Mol. Dioxy-naphtalin soviel Oxydationsmittel verbraucht wird, als zur Oxydation von etwa drei Wasserstoffatomen nöthig ist. Die erhaltene Substanz war ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach keinesfalls derart beschaffen, wie man es von einer Substanz der Formel IV erwarten sollte. Sie war fast garnicht gefärbt, sehr schwer löslich etc. Nach Molekulargewichtsbestimmungen kommt dieser Verbindung ein sehr hohes Molekulargewicht zu, die Daten stimmten am besten auf das Vierfache der verlangten Grösse.

Da ich auf diesem Wege das gewünschte Ziel also nicht erreichen konnte, hoffte ich, bessere Resultate zu erhalten, wenn ich zunächst versuchte, nicht das Chinon, sondern das entsprechende Chinonimid darzustellen, das heisst das Oxydationsproduct des 2-Oxy-6-aminonaphtalins. Die Resultate, die ich hierbei erhielt, sind wie die experimentellen Daten zu dem Vorstehenden im Anhang angegeben.

Das 2,6-Amino-naphtol ist im Jahre 1902 von Jacchia²⁾ beschrieben worden. Er erhielt es auf folgendem Wege: 2-Aminonaphtalinsulfosäure wurde nitriert, hierbei trat die Nitrogruppe in 6-Stellung ein; durch Diazotirung und Verkochung wurde daraus die 6-Nitro-2-oxy-naphtalinsulfosäure erhalten, welche nach der Reduction die Sulfogruppe bei der Behandlung mit Natriumamalgam abspaltete und so das 2,6-Amino-naphtol ergab.

Unglücklicherweise war in der citirten Abhandlung des Hrn. Jacchia kein Laboratorium genannt, in dem die Arbeit ausgeführt worden war, sodass es mir erst nach mehrfacher Correspondenz gelang, festzustellen, dass sie aus dem Institut des Hrn. Prof. Medicus stammte, und dass ferner nur eine ganz kleine Menge Aminonaphtol vorhanden gewesen war, welche bei der Analyse aufgebraucht worden war, und dass auch von den Zwischenproducten keines mehr, in

¹⁾ cf. Beilstein Hdb. II, 984.

²⁾ Ann. d. Chem. 323, 113.

Folge mangelhafter Etiquetirung, mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Da mir der von Jacchia eingeschlagene Weg etwas umständlich erschien, suchte ich nach einem neuen. Von den Derivaten des Naphtalins mit Substituenten in Stellung 2 und 6 ist eines sehr leicht zugänglich, nämlich die 2.6-Naphtol-sulfosäure, die sogenannte Schäffer-Säure, die neben der 2.7-Säure beim Sulfuriren des Naphtols entsteht und von der isomeren Säure leicht durch Krystallisation der Salze aus Alkohol getrennt werden kann. Aus ihr wird ja auch das 2.6-Dioxy-naphtalin durch Verschmelzen mit Alkali bei 300° dargestellt.

Es war nun nicht unwahrscheinlich, dass man aus ihr durch Verschmelzen mit Natriumamid nach einem dem zuletzt erwähnten analogen Process das Amino-naphtol erhalten könne. In der That zeigen schon die ersten qualitativen Versuche, dass beim Erhitzen des Natriumsalzes der Schäffer-Säure mit Natriumamid der Schwefelsäurerest abgespalten wird (er entweicht beim Ansäuern des Reactionproductes als schweflige Säure) und dass ferner eine Substanz erhalten wird, die ihren Eigenschaften nach ein Amino-naphtol sein musste; sie war in Alkalien und Säuren löslich, liess sich diazotiren, bildete Acetyl- und Benzoyl-Derivate, und zwar Di- und Mono-Substitutionsproducte, einen Methyläther u. s. w., auch die analytischen Ergebnisse stimmten auf Aminonaphtol, sodass ich mich berechtigt glaubte, die erhaltene Substanz für 2.6-Aminonaphtol anzusprechen, wenn auch ihr Schmelzpunkt nicht genau mit dem von Jacchia angegebenen übereinstimmte: 186° (J. 190—195°, unter Zersetzung). Ein Vergleichspräparat konnte ich aus den oben angegebenen Gründen nicht erhalten.

Der Austausch eines negativen Substituenten gegen die Aminogruppe mittels Natriumamid ist übrigens nicht neu. Sowohl mit Natriumamid, gelöst in flüssigem Ammoniak (Lebeau¹⁾), als auch mit schmelzendem Natriumamid (Titherley²⁾, Beilstein und Geuther³⁾, Alexeyeff⁴⁾) hat man Amine darzustellen versucht und auch in kleineren Mengen erhalten. Ja, auch der Austausch von SO₃H gegen NH₂ mittels Natriumamid ist bereits von Jackson und Wing⁵⁾, wie ich erst eine geraume Zeit nach Beginn meiner Versuche constatirte, versucht worden. Diese beiden Herren haben nämlich bereits vor 20 Jahren, also zu einer Zeit, als das Natriumamid noch ein

¹⁾ Compt. rend 140, 1042, 1264.

²⁾ Journ. chem. Soc. 65, 504; 71, 460; 79, 391, 399.

³⁾ Ann. d. Chem. 108, 88.

⁴⁾ Journ. soc. phys.-chim. russ. 34, 520.

⁵⁾ Diese Berichte 19, 902 [1886]; Amer. chem. Journ. 9 76.

seltene Laboratoriumsproduct war, festgestellt, dass beim Erhitzen von Benzolsulfosäure mit Natriumamid Anilin in einer Ausbeute von etwa 10 pCt. gebildet wird, und dass beim Erhitzen von Benzol-*m*-disulfonsäure *m*-Phenylendiamin in einer gerade zum Nachweis genügenden Menge entsteht. Einen praktischen Werth hatten diese Versuche, wie auch in der einen der beiden citirten Arbeiten angegeben ist, nicht.

Nachdem jetzt das Natriumamid Handelsartikel geworden ist und hauptsächlich für den Indigo-Process in grossen Mengen technisch dargestellt wird, schien eine eingehendere Ausarbeitung dieser Versuche nicht ohne Interesse. Nach den Resultaten, welche die früheren Forscher erhalten hatten, waren meine Erwartungen nicht sehr gross, um so angenehmer aber war ich überrascht, als ich bereits bei den ersten quantitativen Versuchen ohne Schwierigkeit Ausbeuten von über 50 pCt. der Theorie an Aminonaphtol aus Naphtolsulfonsäure erhalten konnte.

Ich versuchte nunmehr in Gemeinschaft mit meinen Mitarbeitern, ob man ähnlich günstige Resultate auch bei den isomeren Naphtolsulfonsäuren erhalten könnte. Diese waren mir inzwischen von den grösseren deutschen Farbenfabriken bereitwilligst zur Verfügung gestellt worden. Ich will auch an dieser Stelle nicht versäumen, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning, der A.-G. für Anilinfabrication und der Firma L. Cassella & Co. für die freundliche Ueberlassung von Ausgangs- und Vergleichs-Materialien meinen besten Dank auszusprechen. Zu ganz besonderem Danke bin ich aber den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld verpflichtet, die mich während der Dauer dieser Untersuchungen jederzeit und nach jeder Richtung hin in liberalster Weise unterstützten.

Bei den Schmelzen mit verschiedenen Naphtolsulfonsäuren ergab es sich nun, dass aus der 1.5-, der 1.8- und der 2.7-Naphtolsulfonsäure die entsprechenden Aminonaphtole in guter Ausbeute erhalten werden.

Da die Schmelzpunkte der Aminonaphtole recht wenig charakteristische Daten sind, sie liegen ziemlich nahe aneinander (vergl. Tabelle S. 3026), und ausserdem verflüssigen sich diese Substanzen fast stets unter Zersetzung, hatte ich inzwischen von den bekannten Aminonaphtolen Derivate darstellen lassen, die sich zu ihrem Nachweise eignen. Hierfür kommen insbesondere die Dibenzoylverbindungen in Betracht, da sie einerseits leicht erhältlich sind, und andererseits scharfe Schmelzpunkte zeigen, die meist weit von einander abliegen, und mittels der Mischprobe in zweifelhaften Fällen sicher erkennen lassen, ob Identität vorhanden ist, oder nicht. So konnte ich, abgesehen von

anderen Beweisen, die Entstehung von 1.5-, von 1.8- und 2.7-Aminonaphtol bei den letzterwähnten Schmelzen sicherstellen.

Ein abweichendes Resultat ergaben aber die Schmelzen mit anderen Säuren. Insbesondere stimmte die Dibenzoylverbindung des Aminonaphtols aus der Schäffer-Säure mit einem aus 2.6-Aminonaphtol der Bayer'schen Farbenfabriken dargestellten Vergleichspräparat nicht überein, sie erwies sich dagegen identisch mit dem Dibenzoylderivat des 1.6- (oder 5.2-)Aminonaphtols. Beim Verschmelzen der 2.6-Naphtolsulfonsäure war also eine Umlagerung eingetreten, und zwar in recht glatter Weise, da wie gesagt die Ausbeute 50 pCt. überstieg. Zu analogen Ergebnissen kamen wir beim Verschmelzen der 2.8-Säure; auch hier erhielten wir zum grössten Theile das 1.6-Aminonaphtol, jedoch mit Isomeren verunreinigt, von denen es nur schwer zu trennen war. Bei der 2.1-Naphtolsulfonsäure endlich erhielten wir ein Aminonaphtol, das bisher noch nicht identificirt werden konnte.

In allen untersuchten Fällen war also der Schwefelsäurerest eliminiert worden und eine Aminogruppe in den Naphtalinkern eingetreten, allerdings nicht stets an dieselbe Stelle, die zuvor die SO_3H -Gruppe innehatte.

Es handelte sich nun zunächst darum, den Grund dieser Umlagerungen festzustellen; einen Anhaltspunkt hierfür gab eine Beobachtung, die ich bei dem Verschmelzen der Schäffer-Säure gemacht hatte. Diese Schmelzen, auf deren Einzelheiten im experimentellen Theile eingegangen werden wird, waren in weiten Grenzen variirt worden, sowohl im Hinblick auf das Mengenverhältniss der Componenten — Naphtolsulfonsäure, Natriumamid, und des als Verdünnungsmittel und zum Luftabschluss zugesetzten Naphtalins —, als auch auf die Temperatur. Diese wurde in verschiedenen Versuchen von 150° , Schmp. des Natriumamids, bis auf 250° gesteigert. Bei dieser letzteren traten schon andere Reactionen ein, auf die später noch zurückzukommen sein wird. Als Temperaturoptimum für die Darstellung von Aminonaphtolen erwies sich das Gebiet von $205-235^\circ$. Hielt man die Temperatur dagegen unter 200° , etwa zwischen $160-180^\circ$, so liess sich in guter Ausbeute ein anderes Reactionsproduct isoliren, nämlich β -Naphtol.

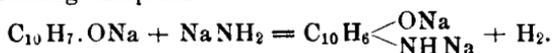
Diese Beobachtung veranlasste mich, zu versuchen, ob man auch aus β -Naphtol selbst beim Verschmelzen mit Natriumamid zu einem Aminonaphtol gelangen könne, und dieser Versuch ergab in der That ein positives Resultat und zwar bald mit überraschend günstigen Ausbeuten. Wenn man 1 Theil β -Naphtol mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Natriumamid vermischt und, mit Naphtalin vermengt, erhitzt, so tritt zunächst eine heftige Reaction, verursacht durch die Bildung von

Naphtolnatrium, ein; bei etwas über 200° beginnt aber eine neue Reaction, die sich durch Schäumen der Schmelze (Entwicklung von Wasserstoff) bemerkbar macht. Hat man die Schmelze 1—2 Stdn. auf 205—220° gehalten, so lässt man abkühlen und trägt die Masse in Eiswasser ein. Eine neue Entwicklung von Wasserstoff scheint auf das Vorhandensein von Natriumwasserstoff hinzudeuten; man säuert nun an, treibt das Naphtalin ab, und erhält dann beim Neutralisieren ein Aminonaphtol und zwar aus 30 g β -Naphtol 15.5 g Aminonaphtol.

Dieses bestand der Hauptmenge nach aus dem auch beim Verschmelzen der Schäffer-Säure erhaltenen 1.6-Amino-naphtol, so dass dessen Entstehen auch hier wohl auf die intermediäre Bildung von β -Naphtol zurückgeführt werden muss.

Dann wurde der gleiche Versuch beim α -Naphtol angestellt, bei dem ebenfalls ohne Schwierigkeit ein Aminonaphtol erhalten werden konnte; bei der Untersuchung des Reactionsproductes stellte es sich heraus, dass auch in diesem Falle die Aminogruppe in die α -Stellung des anderen Ringes eingetreten war, und dass die erhaltene Substanz das 1.5-Aminonaphtol darstellte.

Bei quantitativen Versuchen, die unter Fortlassung des Naphtalins im Glaskölbchen (Glas wird bei diesen Temperaturen durch geschmolzenes Natriumamid nur wenig angegriffen) angestellt wurden, liess sich eine Menge Wasserstoff auffangen, die fast genau der folgenden Gleichung entsprach:



Bei den Alkalihydroxyden sind derartige oxydative Schmelzen ja schon längst bekannt; es sei hier nur an die Alizarinschmelze, an die jüngsten Arbeiten von Graebe und an die Schmelzen beim Phenol erinnert, bei denen Resorcin, Phloroglucin und Brenzcatechin resultirten. Hier sind indessen viel höhere Temperaturen nöthig, als beim Natriumamid, und die Reaction ist auf eine Körperklasse — Phenole (resp. Sulfosäuren) — beschränkt, während beim Natriumamid, wie wir gleich sehen werden, die Reaktionsmöglichkeit eine viel weiter gehende ist.

Zuvor seien noch die Ergebnisse mitgetheilt, die wir beim Verschmelzen einiger anderer Substanzen erzielten. Chlor- oder Brom-Benzol ergaben Anilin, jedoch nicht in befriedigender Ausbeute, Nitrobenzol¹⁾ etwas Azobenzol neben viel Kohle und Harz, Anilin liess sich hier nicht nachweisen (gerade hier ist ja auch die Anwendung der Reaction überflüssig). Benzol- und Naphtalin-

¹⁾ Vergl. Bamberger und Wetter, diese Berichte 37, 629 [1904].

Sulfonsäure ergaben die entsprechenden Aminoderivate in einer Ausbeute von 30—50 pCt., Naphtionsäure lieferte 1.4-Naphtyldiamin, neben Naphtylamin.

Recht eigenartig waren auch die Ergebnisse, die wir bei der β -Anthrachinon-sulfosäure erzielten. Hier erhielten wir nämlich, wenn auch nicht in grösseren Mengen, einen Körper, der nach Analyse und Molekulargewicht Amino-anthrachinon war. Er zeigte jedoch nicht den Schmelzpunkt der beiden bekannten Aminoanthrachinone (α 241°, β 302°), sondern schmolz scharf bei 256°, sublimirte unzersetzt und besass auch danach den gleichen Schmelzpunkt. Nun ist in der Literatur bereits früher ein Aminoanthrachinon von diesem Schmelzpunkt von Böttger und Petersen¹⁾ beschrieben worden, aber später auf Veranlassung von Graebe und Blumenfeld²⁾ wieder gestrichen worden, während Claus und Hertel³⁾ den betreffenden Körper einmal erhielten, später aber die Bedingungen für seine Darstellung nicht wiederfinden konnten. Bei längerem Liegen lagerte sich mein Präparat zum Theil in β -Aminoanthrachinon um; es scheint somit in ihm doch ein bestimmter Körper vorzuliegen, ist doch meine Darstellungsweise eine ganz andere, als die von Böttger und Petersen, die ihn durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung erhielten. Ueber die Constitution möchte ich eine bestimmte Ansicht einstweilen nicht aussprechen und im übrigen auf die im experimentellen Theil gemachten Angaben verweisen.

Die nächsten Substanzen, die der Natriumamidschmelze unterworfen wurden, waren die Naphtylamine. Hier wurden Resultate erhalten, die genau den bei den Naphtolen beobachteten entsprachen. Unter Wasserstoffentwicklung entstand aus dem α -Naphtylamin das 1.5-, aus dem β -Naphtylamin das 1.6-Naphtylendiamin, und zwar beide in guter Ausbeute. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Aminogruppe mit Vorliebe in die α -Stellung des Naphtalinkernes eintritt, eine Stellung, die ja auch bei der directen Nitrirung dieses Kohlenwasserstoffes bevorzugt ist.

Die allermerkwürdigsten Ergebnisse erhielten wir aber, als wir die Einwirkung von Natriumamid, unter den auf S. 3010 angegebenen Bedingungen, also bei Gegenwart von Naphtalin, auf Phenol untersuchten. Hierbei erhielten wir eine in Alkalien unlösliche Base, die also offenbar kein Aminophenol war. Durch Behandlung mit Benzoylchlorid oder durch Acetyliren konnten wir sie in zwei Bestandtheile zerlegen, doch wollten die bei den Analysen erhaltenen Zahlen auf

¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 147.

²⁾ Diese Berichte 30, 1115 [1897].

³⁾ Diese Berichte 14, 779 [1881].

keinen auf einfache Weise aus dem Phenol ableitbaren Körper stimmen. Zuerst glaubten wir u. a. den Aminophenyläther erhalten zu haben, doch die Eigenschaften unserer Verbindung stimmten zum Theil nicht mit den für diese Substanz angegebenen überein, wohl aber, allerdings zufälliger Weise, der Schmelzpunkt eines bei der Acetylierung erhaltenen Productes.

Als wir schliesslich die beiden Acetylverbindungen verseift hatten, stellte es sich heraus, dass unsere Substanzen sauerstofffrei waren und die Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ und $C_{11}H_{10}N_2$ besaßen. Da wir nun ähnliche Körper auch beim Verschmelzen von Natriumamid mit Naphtalin und Resorcin erhielten, lag die Vermuthung nahe, dass garnicht das Benzol die Grundsubstanz dieser beiden Basen ist, sondern das Naphtalin. Wir konnten dieses noch sicher dadurch beweisen, dass wir aus der Verbindung mit zwei Stickstoffatomen durch Diazotiren u. s. w. ein Dichlor-naphtalin und zwar das 1.5-Derivat erhielten.

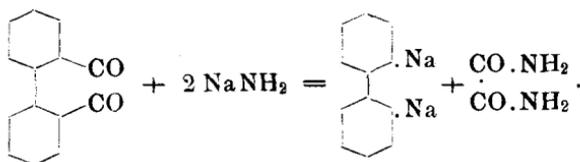
Es ist also beim Verschmelzen von Naphtalin mit Natriumamid bei Gegenwart von Phenol ein Eintritt von Aminogruppen in den Kohlenwasserstoff erfolgt, und zwar ist sowohl ein Monosubstitutionsproduct, das 1-Naphtylamin, sowie ein Disubstitutionsproduct, das 1.5-Naphtylendiamin, entstanden.

Versuche, das Phenol bei dieser Reaction durch andere, Sauerstoff abgebende Substanzen zu ersetzen, denn es wird selbst dabei zu Benzol reducirt, hatten bisher nicht den gewünschten Erfolg. Zwar bildet sich auch schon ohne Zusätze aus Naphtalin und Natriumamid eine Spur Diamin, während bei Zusätzen von Metalloxyden oder dergleichen eine Erhöhung der Ausbeute nicht zu constatiren war; dagegen hatten wir wieder bessere Resultate, allerdings nicht so gute, wie beim Phenol, als wir Alkoholate, insbesondere Amylat und Glycerat, den Schmelzen zufügten.

Auch α -Naphtol giebt beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, etwa auf 250° , Naphtylendiamin. Bei dieser Temperatur tritt aber noch eine weitere Reaction ein, das Natriumamid wirkt als Reducionsmittel und ausser Naphtalin bildet sich sogar dessen Tetrahydroderivat.

Die Untersuchung der Natriumamid-Schmelzen ist in den verschiedensten Richtungen hin in Angriff genommen. Ich bitte daher die Herren Fachgenossen, mir dies Gebiet einstweilen überlassen zu wollen. Von den bisher in anderen Reihen gefundenen Resultaten seien nur noch zwei erwähnt: beim Verschmelzen von Azobenzol bildet sich grösstentheils Hydrazobenzol, und aus Phenanthrenchinon entsteht nicht etwa Phenanthren, sondern Diphenyl; hier

wird wohl zunächst eine Anlagerung von zwei Molekülen Natriumamid erfolgen, in der Weise, wie sie Semmler¹⁾ jüngst bei cyclischen Ketonen aufgefunden hat, und dann Spaltung in Oxamid und Diphenyl eintreten:



Experimenteller Theil.

A. Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Benzol-sulfosäure. 10 g scharf getrocknetes benzolsulfosaures Natrium wurden mit 10 g gepulvertem Natriumamid und 20 g Naphtalin verrieben und 3 Stunden auf 160° erhitzt. Die Schmelze wurde alsdann vorsichtig in kaltes Wasser eingetragen, angesäuert, das Naphtalin mit Wasserdampf abgetrieben, alkalisiert, dann das entstandene Anilin mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat ausgeäthert. Anilin, gewogen als Sulfat, erhalten 2.5 g, d. i. 30 pCt. Ausbeute.

2. Naphtalin- β -sulfosäure. Aus 10 g β -naphtalinsulfosaurem Natrium, 10 g Natriumamid und 20 g Naphtalin wurden nach zwei-stündigem Erhitzen auf 200° 2 g β -Naphtylamin erhalten = 32 pCt.

B. Phenol-sulfosäuren.

1. Phenol-*p*-sulfosäure ergab bisher kein Aminophenol.

2. 2.6-Naphtol-sulfosäure, Schäffer-Säure. Diese Säure war die erste, welche wir der Schmelze unterwarfen. Da wir sie am eingehendsten untersucht haben, seien die Schmelzbedingungen etc. hier ausführlich wiedergegeben.

Als Schmelzgefäß bei Versuchen im offenen Gefässe diente uns ein Kupfercylinder, der sich sehr gut bewährte und von Natriumamid nicht angegriffen wird. Er bestand aus einem Kupferrohr (20 cm hoch, Durchmesser 6 cm, Wandstärke 1 mm) mit hart angelöthetem Boden. In diesem Gefäß, das der Luft nur wenig Zutritt gestattet, aber die Anbringung eines Rührers leicht erlaubt, liessen sich Substanzmengen bis zu 50 g verschmelzen.

Auf den Boden dieses Gefässes wurde zunächst eine Naphtalinschicht gestreut, dann die Schmelzmasse eingefüllt und endlich nochmals Naphtalin. War die Masse flüssig geworden, so wurde energisch

¹⁾ Diese Berichte 39, 2577 [1906].

gerührt und das besonders bei höheren Temperaturen rasch verdampfende Naphtalin von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach Beendigung der Schmelze wurde auf eine Bleiplatte gegossen, deren Rand umgebogen war.

Bei sehr hoch erhitzten Schmelzen war es vortheilhaft, kurz vor dem Ausgiessen noch etwas Naphtalin zuzugeben, um ein Entzünden der Schmelze beim Ausgiessen zu vermeiden. Naphtalin und der Schmelzkuchen lassen sich leicht von der Bleiplatte ablösen und auch ziemlich gut von einander trennen. Die erkaltete Schmelze wird nun in kleinen Stücken in Eiswasser eingetragen, meist ist die Zersetzung eine ruhige; sollte sie zu stürmisch werden, hält man die Stückchen mittels einer umgekehrten Porzellannutsche unter der Flüssigkeitsoberfläche. Dann wird angesäuert, wobei viel schweflige Säure entweicht, und mit Wasserdampf das Naphtalin vertrieben. Hierbei ballen sich meist Harz und Kohle zu Klumpen zusammen, sodass die übrige Flüssigkeit, die hellgelb oder bräunlich gefärbt ist, gut abfiltrirt werden kann. Sie wird auf 0° abgekühlt, wobei etwa entstandenes Naphtol sich ausscheidet. Dann lässt sich durch fractionirte Fällung mit Ammoniak oder mit Ammoniumcarbonat leicht das Aminonaphtol abscheiden. Bei einiger Uebung gelingt es, die Hauptmenge direct fast weiss zu erhalten, unreinere Fractionen werden aus heissem, mit Thierkoble versetztem Wasser umgelöst. Die Wassermenge, in der die Schmelze gelöst wird, darf übrigens nicht zu gross sein, da beim ersten Male nicht ausgefallenes Aminonaphtol grösstentheils verloren geht. Zur Identificirung wurde das Reactionsproduct meist benzoylirt und dann die Benzoylverbindungen durch Krystallisation möglichst von einander getrennt.

Ich will, um den Einfluss von Temperatur und Zeit auf die Schmelze zu zeigen, hier mehrere Versuche anführen. Bei den anderen Sulfosäuren wurde einfach das hier gefundene Optimum angewendet, ohne das man die ganze Versuchsreihe wiederholte. Die Ausbeute scheint auch überall diesem Verfahren Recht zu geben, so lange man in der Naphtalioreihe bleibt, bei Sulfanilsäure aber tritt z. B. bei 230° überhaupt noch keine Reaction ein. Ich hatte, um das Optimum von Temperatur und Zeit herauszufinden, die Temperatur von 10° zu 10° gesteigert, die Menge Natriumamid von 1 : 2 bis 2 : 1 Theil verschoben und die Zeit von einer halben bis zwei Stunden schwanken lassen. Einige Versuche schalteten sich von selbst aus, weil die Masse nicht flüssig wurde, so alle Versuche unter 160° und mit weniger als 1½ Theilen Natriumamid. Diese Mengen und Temperaturen schwanken auch je nach dem angewendeten Salze; am ungünstigsten sind Calciumsalze, die nur schwer flüssige Schmelzen bilden. Kali als Fluss-

mittel zuzufügen, erwies sich als durchaus ungeeignet, weil dann die sauren Producte überwogen. Ich zähle also nur die Versuche auf, welche die Grenzen der anwendbaren Temperaturen und Mengenverhältnisse und den Gang der Reaction innerhalb derselben veranschaulichen.

1. Versuch. Es wurden 10 g 2.6-naphtolsulfosaures Natrium (Schäffer-Salz) mit 12 g Natriumamid und ca. 20 g Naphtalin im Oelbade 2 Stunden auf 160—170° erhitzt. Trotzdem, wie bei allen Versuchen, in saurer Lösung lange ein Dampfstrom durchgetrieben wurde, liessen sich 2.4 g β -Naphtol = 40 pCt. isoliren.

2. 10 g Schäffer-Salz, 15 g NaNH_2 , 20 g C_{10}H_8 , 2 Stdn. 180°. Immer noch viel β -Naphtol, geringe Mengen Amino-naphtol.

3. 10 g Schäffer-Salz, 20 g NaNH_2 , 20 g C_{10}H_8 , 2 Stdn. 200°. Wenig Naphtol. Neben Harz 2 g Amino-naphtol = 30 pCt.

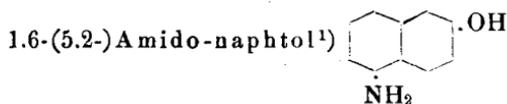
4. 40 g Schäffer-Salz, 75 g NaNH_2 , 60 g C_{10}H_8 , 1 Stde. 230°. Weniger Harz und Kohle. 11.8 g Amino-naphtol = 46 pCt.

5. 50 g Schäffer-Salz, 75 g NaNH_2 , 60 g C_{10}H_8 . 40 Minuten 230—240°, 16.5 g Amino-naphtol = 51 pCt.

Es zeigt sich also, dass gute Ansbeuten, die anfangs nur durch Steigerung der Natriumamidmenge erreichbar waren (3), sich auch durch Steigerung der Temperatur und gleichzeitige Herabsetzung der Zeit erzielen lassen. Noch höher mit der Temperatur zu gehen, ist nicht rathsam, weil schon bei 5. die Kohlenmenge wieder zugenommen hatte.

Es muss noch hinzugefügt werden, dass bei 1. und 2. die Masse langsam im Schmelzgefäss auf die erforderliche Temperatur erhitzt wurde, bei allen folgenden Versuchen wurde dagegen die Kupferretorte vorher auf die Versuchstemperatur angeheizt, was vortheilhafter zu sein scheint.

Das bei diesen Versuchen erhaltene Product ist das



Es krystallisirt in Blättchen, die schwach bräunlich gefärbt sind, lässt sich nur sehr schwierig ganz entfärben und nur unter Verlusten umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°; es ist an der Luft in trockenem Zustand recht beständig (doch wird es immerhin etwas dunkler), gegen Oxydationsmittel ist es aber sehr empfindlich, mit Eisenchlorid, Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat färbt es sich dunkelviolettschwarz, nur mit Chlorkalk entstehen gelbe, sehr schnell dunkel werdende Flocken. In ammoniakalischer Lösung zeigt es bläuliche Fluorescenz. Es lässt sich leicht diazotiren und kuppeln.

¹⁾ Friedländer und Kielbasinski, diese Berichte 29, 1979 [1896].

Die so entstehenden Azofarbstoffe (mit β -Naphthol) sind in Alkohol granatroth, in heissem Wasser blauroth gefärbt.

Ein Vergleichspräparat, das uns durch die Liebenswürdigkeit der Firma Bayer & Co. zur Verfügung stand, zeigte einen Schmelzpunkt von 185° und bewies die Identität der Producte.

Die Salze lassen sich durch Auflösen des Amidonaphthols in verdünnter Säure und Uebersättigen mit concentrirter Säure leicht ausfällen, z. B. Chlorhydrat und Sulfat.

0.1643 g Sbst.: 0.4546 g CO_2 , 0.0863 g H_2O . — 0.0938 g Sbst.: 0.2595 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.2217 g Sbst.: 16.6 com N (17° , 747.5 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$. Ber. C 75.47, H 5.7, N 8.8.

Gef. » 75.42, 75.45, » 5.9, 5.9, » 8.6.

Die Derivate sind im Zusammenhang mit den Isomeren weiter unten beschrieben (Abschnitt G, S. 3024 ff.).

3. 2.7-Naphthol-sulfosäure. Als Ausgangsmaterial benutzten wir ein technisches Product der Höchster Farbwerke. Die Schmelzen wurden wie bei der Schäffer-Säure ausgeführt.

20 g 2.7-naphtholsulfosaures Natrium, 30 g Natriumamid, $\frac{1}{2}$ Stunde bei 230° , 30 g Naphtalin.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug 7.7 g = 57 pCt. Hier scheint die Reaction complicirter zu verlaufen als bei der Schäffer-Säure. Es entsteht ein Gemisch von Amidonaphtholen, das bei der Benzoylirung die Isolirung einer bei 187° schmelzenden Fraction gestattet. Diese zeigte sich identisch mit dem aus reinem 2.7-Amido-naphthol (Cassella) erhaltenen Benzoylproduct. Daneben aber waren ziemlich viel Isomere entstanden, deren völlige Identificirung mir nicht gelang, doch konnte auch hier die bei 223° schmelzende Dibenzoylverbindung des 1.6-Amido-naphthols nachgewiesen werden.

4. 2.8-Naphthol-sulfosäure. Hier treffen wir analoge Verhältnisse an: es entstehen Gemische, die sich durch Benzoylirung theilweise trennen lassen.

20 g naphtholsulfosaures Natrium 2.8 (Höchst), 30 g Natriumamid, $\frac{1}{4}$ Stunde auf 230° , 30 g Naphtalin.

Ausbeute 6.6 g = 51.1 pCt.

Ein grosser Theil des Benzoylgemisches erwies sich auch hier als 1.6-Dibenzoylamido-naphthol, Schmp. 223° , der sehr beträchtliche Rückstand konnte aber nicht zu constantem Schmelzpunkt gebracht werden, und der Beweis für Auftreten des 1.7-(8.2-)Amidonaphthols ist nicht erbracht.

Da nur das 1.5-Dibenzoylamidonaphthol eine charakteristische Schwerlöslichkeit in Alkohol besitzt, die anderen aber ziemlich gleichartige Löslichkeit aufweisen, auch geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt bedeutend herabsetzen, so ist auch die Trennung durch Benzoyliren mangelhaft und nicht völlig an das Ziel führend.

5. 2.1-Naphtol-sulfosäure. Hier ist der Gang der Reaction, obgleich ein fast einheitliches Product entsteht, noch nicht aufgeklärt. Wir gingen vom Dinatriumsalz (Bayer & Co.) aus, und erhielten eine sehr gute Ausbeute an Amidonaphtol, das wir aber noch nicht mit den bekannten identificiren konnten.

15 g 2.1-naphtolsulfosaures Dinatriumsalz, 22 g Natriumamid, 1 Stunde auf 230°, 30 g Naphtalin.

Ausbeute 5.3 g = 59.5 pCt.

Eine Analyse des Productes zeigte, dass es sich wirklich um ein Amidonaphtol handelt.

0.1805 g Subst.: 13.2 ccm N (17°, 772 mm).

$C_{10}H_9ON$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.6.

1.5-Naphtol-sulfosäure.

Etwas schwieriger als bei den β -Naphtolderivaten ist die Schmelze bei den α -Abkömmlingen durchzuführen, da die hier entstehenden Producte viel unbeständiger sind. Immerhin erhielten wir hier wenigstens der Hauptsache nach das der Sulfosäure entsprechende Amino-naphtol-(1.5), das leicht durch eine Farbenreaction erkannt werden kann¹⁾. Es liefert nämlich mit Diazonaphtalinsulfosäure-(1.4) einen blauen Azofarbstoff, während die anderen Isomeren roth kuppeln.

20 g 1.5-naphtolsulfosaures Natrium (Höchst), 30 g Natriumamid, 30 g Naphtalin, $\frac{1}{2}$ Stunde 230°: erhalten 5.2 g 1.5-Amino-naphtol.

6. 1.8-Naphtol-sulfosäure. Hier konnten wir leider kein freies Amidonaphtol isoliren, da es sich beim Neutralisiren schon durch die unvermeidlichen Verunreinigungen zu einem schwarzen Harz zusammenballte. Als Pikrat liess es sich aber ausfällen; dieses ergab auf Amidonaphtol stimmende Analysenwerthe und konnte auch mit dem aus reinem 1.8-Amido-naphtol erhaltenen Pikrat identificirt werden.

20 g 1.8-naphtolsulfosaures Natrium (Höchst), 30 g Natriumamid, 1 Stunde 230°. 40 g Naphtalin.

Aus der Lösung liessen sich 12.5 g Pikrat ausfällen, die einer Ausbeute von 57 pCt. entsprechen.

7. Naphtoldisulfosäuren R und G (2, 3, 6 und 2, 6, 8).

Die Schmelze wurde wie bei den Monosulfosäuren vorgenommen, doch liessen sich keine definirten Producte gewinnen. Beim Neutralisiren fallen rothbraune Flocken aus, die aber sehr schnell verharzen. Immerhin konnten wir nachweisen, dass sich das Product diazotiren und kuppeln lässt und keinen Schwefel mehr enthält.

¹⁾ D. R.-P. 49448. Friedl. II, 280.

C. Anthrachinon- β -monosulfosäure.

15 g β -anthrachinonsulfosaures Natrium, scharf getrocknet, wurden mit 20 g Natriumamid und viel Naphtalin erwärmt. Bei 200° trat eine äusserst heftige Reaction ein, nachher wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde auf 200–220° erhitzt und die Schmelze nach dem Erkalten zersetzt. Die alkalische Lösung war blutroth, wohl in Folge der Bildung von Anthranol, beim Ansäuern verschwand die Farbe, auch entwich Schwefligsäure. Nach Abtreiben des Naphtalins hinterblieben 10 g eines braunrothen Körpers, dem durch Chloroform, Benzol oder durch Sublimation ca. 2.6 g Substanz entzogen werden konnten. Aus der Chloroformlösung wird durch trockne Salzsäure 0.9 g einer Base als Chlorhydrat gefällt. Dieses spaltet sich aber durch Luftfeuchtigkeit sofort in Salzsäure und freie Base. Der Rest, ca. 1.5 g, erwies sich als Anthrachinon.

Amido-anthrachinon x?

Die Base wurde durch Sublimation in prächtigen, rothen Nadeln erhalten, die bei 255° schmolzen. In concentrirter Salzsäure löst sich nur äusserst wenig auf, wodurch beide bekannten Amidoanthrachinone ausser Betracht fallen. Auch zweimalige Sublimation, Auskochen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Aether, vermochte den Schmelzpunkt nicht zu ändern. Aus einer grösseren Menge, die aus Toluol umkrystallisirt wurde, gelang es allerdings, eine zweite, hellere Fraction abzuscheiden, die den Schmelzpunkt des β -Amido-anthrachinons zeigte, die Hauptmenge aber blieb völlig unverändert, schmolz bei 255.5° und bildete die prächtigen rothen Nadeln, die auch Böttger und Petersen bei ihrem jetzt aus der Literatur gestrichenen Product erwähnen¹⁾.

Die Identität mit dem bekannten α - und β -Amidoanthrachinon ist also ausgeschlossen. Trotzdem stimmen die Analysenzahlen sehr genau auf diese Formel.

0.1505 g Subst.: 0.4175 g CO₂, 0.0585 g H₂O. — 0.1828 g Subst.: 10.3 ccm N (20.6°, 752 mm). — 0.1987 g Subst.: 10.6 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₄H₉O₂N. Ber. C 75.34, H 4.0, N 6.3.

Gef. » 75.60, » 4.2, » 6.3, 6.1.

Um die Gewissheit zu haben, dass kein Polymeres vorliege, führten wir eine Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphtalin aus.

Menge Naphtalin: I. 17.90 g, II. 22.90 g. Subst.: I. 0.1523 g, II. 0.1523 g. Depression: I. 0.262°, II. 0.209°.

C₁₄H₉O₂N. Ber. M 223. Gef. M 226, 222.

Die monomolekulare Formel dürfte also absolut sicher sein.

Wir wiederholten dann mit einer kleinen Probe (0.3 g) den Diazotirungsversuch von Böttger und Petersen, indem wir durch die ätherische Lösung (ca. $\frac{3}{4}$ L) einen Strom von nitrosen Gasen leiteten. Das ausfallende

¹⁾ Ann. d. Chem. 166, 147.

Product zeigte alle von Böttger und Petersen angegebenen Eigenschaften und liess sich mit Säuren leicht verkochen. Die ausfallenden gelben Flocken wurden nun als Baryumsalze getrennt, ein Theil war in Baryumhydroxyd löslich und erwies sich als 2-Oxy-anthrachinon, der Rest war unlöslich und wurde nicht weiter untersucht. Bei der Acetylierung konnten Fractionen mit den Schmelzpunkten 197°, 250° und 259° isolirt werden, eine weitere Fractionirung war wegen Substanzmangel unmöglich. Die beiden letzten Antheile scheinen vorwiegend aus dem Acetyl-2-aminoanthrachinon zu bestehen (Schmp. 263°).

D. Naphtole.

1. β -Naphtol.

a) Schmelzen in offenem Gefäss. Die Versuche wurden in der gleichen Weise angestellt, wie es bei der Schäffer-Säure beschrieben ist. Bei Temperaturen unter 180° konnte kein basisches Product erhalten werden. Die günstigsten Bedingungen sind hier etwa die folgenden:

30 g β -Naphtol und 60 g Natriumamid werden mit viel Naphtalin 2 Stunden auf 220° erhitzt. Die Schmelze wird in bekannter Weise verarbeitet, die Hauptmenge der Base durch Fällen mit Ammoniumcarbonat erhalten, 15 g; eine weitere Menge liess sich aus der Mutterlauge durch Ausäthern und Fällen des Aethers mit gasförmiger Salzsäure gewinnen, 4.5 g Chlorhydrat entsprechend 3.5 g Base, Gesamtausbeute 18.5 g oder 56 pCt.

An Stelle des β -Naphtols kann natürlich auch dessen Natriumsalz verwendet werden, man kann dann sogar die Menge des Natriumamids noch etwas reduciren; für eine etwaige technische Darstellung wäre es wohl am vortheilhaftesten, direct das Naphtolnatrium, wie es bei der Schmelze aus Naphtalinsulfosäure gewonnen wird, zu benutzen.

Das hierbei entstehende Aminonaphtol ist der Hauptmenge nach das 1.6-Derivat, daneben bilden sich geringe Mengen 2.7- und das aus der 2.1-Sulfosäure erhaltene. Auch Spuren Naphtylendiamin sind zuweilen in der Schmelze enthalten.

b) Schmelzen in geschlossenen Gefässen. Bei einem Versuch im Schiessrohr, bei dem 3 g β -Naphtol mit 10 g Natriumamid 1 Stunde auf 200—200° erhitzt wurden, zeigte sich beim Oeffnen starker Druck, von Wasserstoff herrührend. Neben 1.5 g unverändertem Naphtol wurde 1.6-Amino-naphtol in einer Ausbeute von 35 pCt. isolirt. Bei einer grossen Reihe von anderen Versuchen im Schiessrohr, bei denen die Temperatur höher gesteigert wurde, zeigte es sich, dass die Röhren recht erheblich angegriffen wurden, und fast immer sprangen.

Zur quantitativen Bestimmung des bei der Reaction sich bildenden Wasserstoffes stellten wir u. a. folgenden Versuch an:

7 g β -Naphtol wurden mit 10 g gepulvertem Natriumamid gut verrieben und rasch in ein 100 ccm grosses Glaskölbchen eingefüllt, das durch einen

gut schliessenden Kautschukpfropfen verschlossen war, durch dessen Bohrung ein Glasrohr ging, welches unter Quecksilber in einer Wanne endigte. Ueber dem Quecksilber befand sich zur Absorption des Ammoniaks Wasser, als Recipient diente ein gleichfalls mit Wasser gefüllter Kolben von ca. 2 L Inhalt. Der Reaktionskolben wurde in einem Glycerinbade 4 Stunden erhitzt, zuerst auf 220°, dann auf 240°. Beim Schmelzpunkt des Natriumamids war die erste, durch die Bildung von Naphtolnatrium (unter Entweichen von Ammoniak) verursachte Reaction zu beobachten, dann begann von 200° an die Flüssigkeit zu schäumen. Nach der angegebenen Zeit schien die Reaction im wesentlichen beendet. Aufgefangen wurden nach Anbringung der nöthigen Correcturen etwa 1 L Gas, das seinen Eigenschaften (Brennbarkeit, Knallgas-Bildung etc.) nach aus Wasserstoff bestand. Da bei der Reaction auf 1 Mol. Naphtol 2 Atome Wasserstoff frei werden sollten, so war bei der angewandten Menge Naphtol 0.0972 g Wasserstoff oder 1.086 L zu erwarten. Der Versuch ergab also ein nahezu stimmendes Resultat.

2. α -Naphtol.

Die Schmelzverfahren waren die gleichen, wie beim β -Naphtol. Bei einem Versuch mit 30 g Naphtol und 60 g Natriumamid, 1 Stunde bei 190°, wurden 20 pCt. an 1.5-Amino-naphtol erhalten. Lässt man die Temperatur höher gehen, so tritt die Bildung von 1.5-Naphtylendiamin in den Vordergrund.

E. Naphtylamine.

1. α -Naphtyl-amin.

Aus 10 g Naphtylamin, 30 g Natriumamid und Naphtalin wurden bei halbstündigem Verschmelzen bei 230° 5.2 g oder 47 pCt. der Theorie an fast reinem 1.5-Naphtylendiamin erhalten, Isomere konnten hier nicht beobachtet werden. Bei 180° trat die Reaction beim Verschmelzen im Glaskolben nur ganz minimal ein. Bei 230° hält die Gasentwicklung zwar 4 $\frac{1}{2}$ Stunden an, bei so langer Dauer des Versuches treten aber auch Nebenerscheinungen, Bildung von Hydronaphtalin, ein.

2. β -Naphtyl-amin.

Beim Schmelzen im offenen Gefäss waren die Resultate nicht besonders günstig.

Im Glaskolben trat bei 170° deutliche Reaction ein, die sich in Form einer stetigen Gasentwicklung äusserte. Innerhalb von 2 Stunden wurde die Temperatur auf 230° gesteigert. Während dieser Zeit hatten sich 0.7 L Wasserstoff entwickelt, berechnet 0.774 L, der fehlende Rest war zur Bildung von Hydronaphtalinen verbraucht. Die Ausbeute an Naphtylendiamin betrug 45 pCt.

Als Hauptproduct entstand hier das 2.5-Naphtylendiamin, daneben bildete sich in kleiner Menge ein *o*-Diamin, vielleicht das 2.3-Naphtylendiamin. Die Verarbeitung der Schmelze wurde in folgender Weise durchgeführt.

Die ausgeätherten Basen wurden im Aether als Chlorhydrate gefällt, diese in Wasser gelöst und mit ganz verdünntem Ammoniak fractionirt gefällt. Hierbei schied sich zuerst in geringer Menge eine Base aus, die anfangs bei 185⁰, dann bei 193⁰ schmolz und sich durch die Fähigkeit, mit Phenanthrenchinon ein Azin zu geben, als *o*-Diamin erwies. Da 1.2-Naphtylendiamin des Schmelzpunktes wegen ausgeschlossen ist, kommt wohl nur das 2.3-Derivat in Betracht. Die in üblicher Weise dargestellte Diacetylverbindung zeigte den Schmp. 262⁰. In der Literatur ist für die Base der Schmp. 191⁰, für die Diacetylverbindung 247⁰ angegeben. Da aber insbesondere bei letzterer die Analysen sehr wenig stimmen, halten wir es nicht für ausgeschlossen, dass unsere Daten die richtigen sind. Die Krystallform stimmt mit der in der Literatur angegebenen überein.

Bei weiterem Zusatz von Ammoniak schied sich eine einheitliche Substanz aus, die 2.5-Naphtylendiamin war. Sie wurde ebenfalls acetylirt, die Diacetylverbindung schmolz bei 263.5⁰, bei der Mischprobe mit der eben erwähnten aber schon bei 240⁰, war also von dieser verschieden.

Analyse des 2.5-Diacetylnaphtylendiamins.

0.1391 g Sbst.: 0.3537 g CO₂, 0.0764 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂N₂. Ber. C 69.40, H 5.8.

Gef. » 69.35, » 6.1.

In der Literatur finden sich als Schmelzpunkte für 2.4-Diacetylnaphtylendiamin 263⁰ und für 2.5-Diamin 257⁰; dass aber doch das Letztere vorlag, ergab die Rückwärtsverseifung, die eine Base vom Schmp. 78⁰ (Literaturangabe: 77.5⁰, 2.4-Naphtylendiamin 96⁰) lieferte.

Analyse des 2.5-Naphtylendiamins.

0.1200 g Sbst.: 0.3329 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₁₀H₁₀N₂. Ber. C 75.94, H 6.31.

Gef. » 75.66, » 6.45.

Endlich wurde aus der Base noch die bisher unbekannte Dibenzoylverbindung dargestellt, die bei 265⁰ schmolz und aus Alkohol oder starker Essigsäure in viereckigen Tafeln krystallisirte, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol.

0.1472 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0682 g H₂O. — 0.1631 g Sbst.: 11 cem N (19⁰, 765 mm).

C₂₄H₁₈O₂N₂. Ber. C 78.69, H 4.91, N 7.65.

Gef. » 78.48, » 5.20, » 7.80.

Aus der bei der Benzoylirung erhaltenen Mutterlauge wurde noch eine Verbindung vom Schmp. 220⁰, in Stäbchen krystallisirend, isolirt, die bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine Base vom Schmp. 85⁰ gab.

F. Naphtalin.

Die folgenden Schmelzen, die zur Darstellung von 1-Naphtylamin und 1.5-Naphtylendiamin aus Naphtalin führten, wurden, wie in der Einleitung erwähnt, anfangs in der Absicht unternommen, aus Phenol bei Gegenwart von Naphtalin mittels Natriumamids Aminophenol zu erhalten. Wird Phenol mit Natriumamid allein im Glaskölbchen verschmolzen, bildet sich lediglich Benzol; demnächst sollen Versuche im Schiessrohr angestellt werden, um zu sehen, ob dabei andere Resultate erhalten werden. Ein für die Darstellung von Naphtylendiamin typischer Versuch verlief folgendermassen:

70 g Natriumamid werden mit 50 g Naphtalin und 35 g frisch destillirtem Phenol vermischt und in ein auf 160° erhitztes Gefäss eingetragen; es erfolgt alsbald die Bildung von Phenolnatrium, und über 200° setzt dann eine neue Reaction ein, die während einer Stunde bei 220° unterhalten wurde. Beim Eintragen in Wasser entwickelte die Schmelze viel Wasserstoff. Nach dem Abtreiben des Naphtalins wurde die zuvor angesäuerte Lösung wieder alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus dem Aether liessen sich durch gasförmige Salzsäure 19 g als Chlorhydrate fällen und so von unverändertem Phenol trennen. Da sich die aus den Chlorhydraten durch Alkali in Freiheit gesetzten Basen nur schwer trennen liessen, wurden sie durch Kochen mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid acetylirt. Hierbei entstanden zwei gut von einander trennbare Substanzen, eine leichter lösliche vom Schmp. 154°, welche sich durch ihre grosse Sublimationsfähigkeit, schon bei 100°, auszeichnete, und eine sehr schwer lösliche und hochschmelzende, 358°.

Die Analysenzahlen, welche bei der ersten erhalten wurden, stimmten auf die Formel $C_{12}H_{11}ON$.

0.1457 g Sbst.: 0.4128 g CO_2 , 0.0799 g H_2O . — 0.1884 g Sbst.: 12.9 ccm N (27°, 763 mm).

$C_{12}H_{11}ON$. Ber. C 77.8, H 5.9, N 7.6.
Gef. » 77.3, » 6.1, » 7.6.

Auf die Versuche, diese Verbindung auf ein Phenolderivat zurückzuführen, soll hier nicht näher eingegangen werden, sie erwies sich bei genauerer Untersuchung als 1-Acetnaphtalid und die ihr zu Grunde liegende Base als α -Naphtylamin.

Die in weitaus grösserer Menge entstandene hochschmelzende Substanz ergab folgende Analysenwerthe:

0.1511 g Sbst.: 0.3830 g CO_2 , 0.0785 g H_2O . — 0.1710 g Sbst.: 17.6 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 69.04, H 5.78, N 11.57.
Gef. » 69.15, » 5.82, » 11.72.

Durch Verseifung wurde eine Base erhalten, die sich als 1.5-Naphtylendiamin erwies, Schmp. 188°, Mischprobe. Auch die durch Acetylirung von 1-Naphtylamin und von 1.5-Naphtylendiamin gewonnenen Acetylderivate stimmten in ihren Eigenschaften völlig mit den von uns erhaltenen Verbindungen überein.

Um ganz sicher zu sein, dass Naphtylendiamin vorlag, haben wir noch die freie Base der Analyse unterworfen:

0.1617 g Sbst.: 25.5 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. N 17.7. Gef. N 17.7,

und schliesslich auch ein Dibenzoylderivat vom Schmp. 350° aus ihr dargestellt, das mit einem Vergleichspräparat identisch war und dessen Analysen ebenfalls stimmende Werthe ergaben:

0.1520 g Sbst.: 0.4376 g CO_2 , 0.0658 g H_2O . — 0.1447 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 768 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 78.7, H 4.9, N 7.6.

Gef. » 78.6, » 4.9, » 7.6.

Als das Phenol bei diesen Schmelzen durch Resorcin oder Sulfanilsäure ersetzt wurde, konnte auch Naphtylendiamin nachgewiesen werden; daneben entstanden aber noch andere Producte, auf die in einer späteren Arbeit zurückzukommen sein wird.

Auf die zahlreichen anderen Versuche, das Phenol durch andere Zusätze zu ersetzen, sei hier nicht eingegangen, vielmehr auf die im Laufe des Wintersemesters erscheinende Dissertation des Hrn. Kurt Schädel verwiesen, in der sie ausführlich besprochen werden.

G. Derivate der Amino-naphtole.

1. Dibenzoylverbindung des 1-Amino-2-naphtols¹⁾. Ist bereits von Meldola und Morgan dargestellt²⁾, die als Schmp. 226.5° angeben. Wir erhielten beim Benzoyliren nach Schotten-Baumann ein bei 235.5° schmelzendes Product. Seideglänzende Nadeln aus Alkohol. Löslich in Aceton, heissem Eisessig, Benzol und Chloroform.

Genauere Angaben über die Benzoylirungen, die zum Theil im Leuchtgasstrom ausgeführt werden mussten, sowie die Analysenzahlen selbst werden in der Dissertation des Hrn. Schädel wiedergegeben; hier seien nur die Resultate mitgetheilt.

$C_{24}H_{17}O_2N$. Ber. C 78.46, H 4.60, N 3.80.

Gef. » 78.21, » 4.54, » 3.73.

2. *N*-Benzoylderivat des 3-Amino-2-naphtols²⁾. Unter den gleichen Bedingungen erhielten wir hier nur ein Monobenzoylderivat, das in Alkalien löslich war, also am Stickstoff benzoylirt sein muss. Schmp. 233.5°. Löslich in Aceton und heissem Eisessig, sehr schwer in Benzol. Sechsseitige Blättchen aus Alkohol.

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.56, H 4.94, N 5.32.

Gef. » 77.37, » 5.09, » 5.14.

3. Dibenzoylverbindung des 4-Amino-2-naphtols³⁾. Schwach gelbliche, rhombische Blättchen aus Eisessig, Schmp. 309—310°. Löslichkeit wie bei 1.

¹⁾ Journ. chem. Soc. 55, 121.

²⁾ Ausgangsmaterial von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

³⁾ Ausgangsmaterial von F. Bayer & Co.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.46, H 4.60, N 3.80.

Gef. » 78.25, » 4.55, » 3.91.

4. Derivate des 5-Amino-2-naphtols¹⁾.

a) Dibenzoylverbindung. Sehr leicht nach Schotten-Baumann erhältlich durch Schütteln mit 5 Mol. Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Weisse Nadeln aus Alkohol, Schmp. 223⁰.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.5, H 4.6, N 3.8.

Gef. » 78.4, » 4.6, » 3.8⁴⁾.

b) Durch Kochen mit der berechneten Menge Alkali erhält man daraus das

Monobenzoylamido-naphtol. Diese Verbindung ist in Alkali löslich, ein Beweis, dass ein *N*-benzoylirtes Product vorliegt. Weisse Nadelchen aus verdünntem Alkohol, Schmp. 152⁰.

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.30.

c) 5-Monoacetylamido-naphtol-2²⁾. Durch Uebergiessen mit Essigsäureanhydrid erhält man nur die am Stickstoff acetylirte Monoacetylverbindung. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmp. bei 215—216⁰. Nadeln aus verdünntem Alkohol.

In der Literatur ist der Schmp. 214⁰ angegeben. Ein Vergleichspräparat aus reiner Base schmolz, nur einmal umkrystallisirt, bei 214⁰, die Mischung mit meinem reinen Product ebenfalls. Auch hier ist also die Identität erwiesen.

$C_{12}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.0 Gef. N 7.1.

d) Diacetylamidonaphtol-(5.2) 4 g Amidonaphtol-(5.2) wurden mit 40 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure 8 Stunden lang gekocht: Gemisch von Monoacetyl- und Diacetyl-Amidonaphtol. Aus Eisessig mehrmals umkrystallisirt, schmilzt das Diacetylderivat bei 187⁰.

$C_{14}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.76. Gef. N 5.7.

e) Methyläther des Acetylamidonaphtols-(5.2). Eine directe Methylierung des Amidonaphtols hatte nie zum Ziele geführt, weil immer schmierige Producte resultirten. Wir versuchten nun die Amidogruppe durch Acetylierung zu schützen und gelangten dann sehr leicht zum Methyläther. Als Methylierungsmittel wandten wir Dimethylsulfat an. Das ausgefallene Product wurde aus verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln gewonnen. Schmp. 140⁰.

$C_{13}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.5. Gef. N 6.6.

f) Pikrat des Amidonaphtols-(5.2). Durch Kochen von Amidonaphtol mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung leicht erhältlich. Gelbe Nadeln, aus ganz verdünnter Pikrinsäure umkrystallisirt. Schmp. 183⁰.

$C_{16}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 14.40. Gef. N 14.47.

5. Dibenzoylderivat des 6-Amino-2-Naphtols³⁾. Stäbchen aus Eisessig, Schmp. 233.5⁰, löslich in Aceton und heissem Chloroform.

¹⁾ Die Analysenzahlen des Abschnittes G. 4. sind in der Dissertation des Hrn. Th. Sutter, Zürich 1906, nachzusehen.

²⁾ Kehrman und Denk, diese Berichte 33, 3296 [1900].

³⁾ Ausgangsmaterial von F. Bayer & Co.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.46, H 4.6, N 3.80.
Gef. » 78.52, » 4.9, » 3.84.

6. Dibenzoylderivat des 7-Amino-2-Naphtols¹⁾. Weisse Nadeln aus Eisessig. Schmp. 187.5°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heissem Benzol und Alkohol.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.46, H 4.60, N 3.80.
Gef. » 78.21, » 4.87, » 3.66.

7. Dibenzoylderivat des 8-Amino-2-Naphtols²⁾. Weisse Stäbchen aus Eisessig, unter Zusatz von Thierkohle. Schmp. 208°; leicht löslich in Aceton und Chloroform.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.46, H 4.60, N 3.80.
Gef. » 78.36, » 4.53, » 3.70.

8. Dibenzoylverbindung des 4-Amino-1-Naphtols²⁾. Rhombische Krystalle aus Benzol: Schmp. 215°; leicht löslich in Aceton, Eisessig, heissem Chloroform und Alkohol.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.46, H 4.60, N 3.80.
Gef. » 78.53, » 4.86, » 3.79.

9. Dibenzoylderivat des 5-Amino-1-Naphtols²⁾. Rhombische Blättchen aus viel Eisessig. Schmp. 276°. Löslichkeit wie bei 8.

$C_{24}H_{17}O_3N$. Ber. C 78.46, H 4.60, N 3.80.
Gef. » 78.57, » 4.89, » 3.71.

Schmelzpunkte von Derivaten der Aminonaphtole.

OH:NH ₂	Base	N-Acetyl- verbindung	N-O-Diace- tylverbind.	N-Benzoyl- verbindung	Dibenzoyl- verbindung	O-Methyl- äther	OCH ₃ NH.CO.CH ₃	O-Aethyl- äther
	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad	Grad
1:2	?	128—129	116					
1:3	185 Z.	179						
1:4	?	187	158	228	215			96
1:5	?				276			
1:6	?							
1:7	158	210—211						
1:8	95—97	138						
2:1	?	235 Z.	206 ³⁾		235	at: 16	Z.	51
2:3	234		?	233		84	175	
2:4	185 Z.	179			309			
2:5	185	215—216	187	152	223		140	
2:6	190—195				232	98	183	90
2:7	200 Z.	220			188			
2:8	212—218	165			208		145	67

Z. bedeutet unter Zersetzung.

¹⁾ Ausgangsmaterial von L. Cassella & Co.

²⁾ » der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

³⁾ resp. 116°; diese Berichte 33, 2495 [1900].

Da bei der Amidirung des Naphtalins mittels Natriumamid die Aminogruppen vorzugsweise in α -Stellung eintreten, war eine genauere Kenntniss des 1.8-Naphtylendiamins erwünscht. Wir stellten deshalb noch das

1.8-Dibenzoylaminonaphtalin dar. Feine Nadeln aus Eisessig; Schmp. 311—312°; löslich in heissem Alkohol.

0.1275 g Subst.: 0.3597 g CO₂, 0.0570 g H₂O. — 0.1726 g Subst.: 11.2 ccm N (18°, 759 mm.)

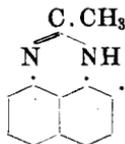
C₂₄H₁₈O₂N₂. Ber. C 78.69, H 4.91, N 7.65.

Gef. » 78.79, » 5.13, » 7.49.

Die Acetylierung verlief bei dieser Base dagegen anomal.

Mit etwas Alkohol angefeuchtetes 1.8-Naphtylendiamin wurde mit Essigsäureanhydrid übergossen und nach einer Stunde gelinde erwärmt, dann stark mit Wasser verdünnt und, da die entstandene Substanz auch in verdünnter Essigsäure löslich war, mit Ammoniak versetzt. Hierbei entstand ein voluminöser, hellgrüner Niederschlag, der in Wasser unlöslich, in Benzol schwer löslich ist; von den anderen Lösungsmitteln wird er bereits in der Kälte gelöst.

Er wurde aus etwa 33-procentigem Alkohol umkrystallisirt und so in grünlichen Nadeln erhalten, die bei 210° unter Zersetzung schmolzen. Mit Mineralsäuren bilden sie gelbe Salze. Nach der Stickstoffbestimmung liegt in dieser Substanz eine Anhydroverbindung des Monoacetylderivates vor: Das Chlorhydrat dieser Substanz, des 1.8-Aethyliden-1.8-naphtylendiamins ist bereits von Noelting¹⁾ erhalten worden, der aber die freie Base nicht beschrieben hat.



0.1379 g Subst.: 18.6 ccm N (22°, 756 mm).

Ber. N 15.38. Gef. N 15.27.

H. Anhang: Ueber die Oxydation des 2.6-Dioxy-naphtalins und des 2.6-Amino-naphtols.

2.6-Dioxy-naphtalin (F. Bayer & Co). Giebt mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Ammoniumpersulfat, Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Kaliumpermanganat und Kaliumhypobromit gelblich-weiße Niederschläge, die in Alkalien mit smaragdgrüner Farbe löslich sind. An Oxydationsmittel wird dabei soviel verbraucht, als drei Wasserstoffatomen entspricht. Die alkoholisch-essigsäure Lösung giebt mit Phenylhydrazin einen rothen Niederschlag, der nur 3½ pCt. Stickstoff enthält. Die Analysenzahlen des Oxy-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1902, I, 353.

dationsproductes selbst schwanken recht erheblich, am besten stimmen sie auf die Formel $(C_{10}H_5O_2)_x$, welche nach Molekulargewichtsbestimmungen zu vierfachen wäre:

Ber. 640. Gef. 696, 652.

Bei Oxydationsversuchen in ätherischer Lösung mit Silberoxyd bei Gegenwart von entwässertem Natriumsulfat entstanden unter bestimmten Bedingungen dunkelgrüne Nadelchen, die aber noch nicht rein erhalten werden konnten.

2.6-Amino-naphtol (F. Bayer & Co). Das Sulfat giebt mit Oxydationsmitteln folgende Reactionen: Eisenchlorid, blaugrüne Färbung, beim Erwärmen tiefblauer Niederschlag. Kaliumbichromat, grüne Färbung, dann schmutziggroener Niederschlag, der bald schwarz wird. Wasserstoff-superoxyd, schwache Braunfärbung. Ammoniumpersulfat wie Eisenchlorid. Mangandioxyd, in saurer Lösung in der Kälte blau, beim Erwärmen violett, dann roth. Kaliumhypobromit in alkalischer Lösung tiefe Braunfärbung, beim Ansäuern schwarz-grüner Niederschlag; ebenso verhält sich Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung grüner Niederschlag, in schwefelsaurer Lösung gelblich-grüne Färbung und mit β -Naphtol bordeauxrothe Kupplung.

Zusammenfassung.

In der Naphtalinreihe wurden primäre Amine mittels geschmolzenem Natriumamid nach drei Methoden gewonnen:

- 1) durch Austausch des Sulfonsäurerestes,
- 2) durch Substitution von Wasserstoff in Naphtolen und Naphtylaminen,
- 3) durch Substitution von Wasserstoff in Naphtalin selbst bei Gegenwart von Sauerstoff abgebenden Substanzen.

Damit ist ein neues Beispiel für die in letzter Zeit oft betonte Analogie des Natriumhydroxyds und des Natriumamids gegeben. Dies wirkt wie Natriumhydroxyd, mit dem man ebenfalls Hydroxylgruppen an Stelle von Sulfogruppen einführen kann, und das auch als Hydroxylierungsmittel bei Phenolen in der Alkalischemelze benutzt wird.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die Parallele zwischen beiden Körpern nicht nur im festen und gelösten Zustande besteht, sondern auch im geschmolzenen, und dass man der »Alkalischemelze« eine »Amidschemelze« zur Seite stellen kann, die der Ersteren an Intensität weit überlegen ist. Dies tritt sowohl in der Herabsetzung der Reactionstemperatur zu Tage, als auch in der That- sache, dass man auch Kohlenwasserstoffe amidiren kann.