

Bildung einer roten Azobenzol-*p*-hydrazinsulfonsäure zurückzuführen, wie dieselbe von P. Tröger und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> ausführlicher studiert wurde.

Ein Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff konnte unter diesen Umständen nicht beobachtet werden.

Wir hatten seitdem Gelegenheit, Diazoniumsalze auch auf alkalisches Hydrosulfit einwirken zu lassen. Unter diesen Bedingungen wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt, und es entsteht, allerdings mit geringer Ausbeute, Benzol.

Die alkalische Hydrosulfitlösung verhält sich also wie die alkalische Stannitlösung<sup>2)</sup>.

Bei entsprechender Ausarbeitung der Methode dürfte dieselbe infolge ihrer leichten Ausführbarkeit vielleicht einiges Interesse bieten.

Zürich, chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

## 121. Hans Th. Bucherer und Franz Seyde: Über das Verhalten arylierter Naphthylamine gegen Formaldehyd und gegen salpetrige Säure.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. Februar 1907.)

### I) Einwirkung von Formaldehyd auf arylierte Naphthylamine.

Läßt man auf die schwer lösliche  $\beta$ ,  $\beta$ -Dinaphthylamin-6.6-disulfonsäure Formaldehyd einwirken, so erhält man ein leichter lösliches, mit Diazoverbindungen nicht mehr kuppelndes Kondensationsprodukt, das wohl als Dinaphthacridinderivat anzusprechen ist<sup>3)</sup>. Dieses Ergebnis bildete die Veranlassung, die Einwirkung von Formaldehyd auf arylsubstituierte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamine zu untersuchen. Eine nahe verwandte Synthese von Acridinen ist schon von Bernthsen<sup>4)</sup> ausgeführt worden, der durch Erhitzen von Formyldiphenylamin mit Chlorzink die Muttersubstanz selbst darstellte. In neuerer Zeit sind insbesondere von F. Ullmann<sup>5)</sup> und Naef eine größere Zahl von Acri-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 206 [1907] u. a.

<sup>2)</sup> P. Friedländer, diese Berichte **32**, 587 [1889].

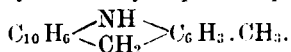
<sup>3)</sup> Vergl. Bucherer, Journ. für prakt. Chem. [2] **71**, 442 [1905].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **224**, 6.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **33**, 905 [1900] und D. R. P. 119573.

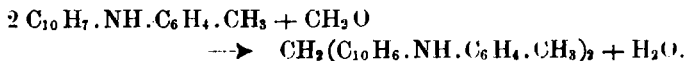
dinabkömmlingen, darunter auch Farbstoffe, mittels Formaldehyds und anderer Aldehyde gewonnen worden. Alle diese Acridinsynthesen erfordern jedoch, im Gegensatz zu der nachstehend beschriebenen Methode, mehr oder weniger hohe Temperaturen, wobei teilweise sogar noch der Zusatz wasserentziehender Mittel zur Schmelze nötig ist.

Fügt man zu einer heißen alkoholischen Lösung eines arylsubstituierten Naphthylamins<sup>1)</sup> in Gegenwart von wenig konzentrierter Salzsäure Formaldehyd, so findet unter spontaner Erwärmung eine Kondensation statt, die je nach der Natur des verwendeten arylierten Naphthylamins verschieden verläuft. Aus arylierten  $\beta$ -Naphthylaminen, die im Arylkern und zwar in  $\mu$ -Stellung zur Imidogruppe substituiert sind, entstehen Dihydro-Naphthacridinderivate; aus  $p$ -Tolyl- $\beta$ -Naphthylamin z. B. das 2'-Methyl-9.10-dihydrophenonaphthacridin,



Infolge der kürzeren Reaktionsdauer — je nach der Art der Zugabe des Formaldehyds ist die Kondensation in etwa 8—10 Minuten beendet — und der wesentlich niedrigeren Temperatur entstehen fast ausschließlich diese Hydroprodukte, und nur geringe Mengen derselben oxydieren sich während der Reaktion zum zugehörigen Acridinkörper.

Läßt man dagegen Formaldehyd auf Aryl- $\beta$ -Naphthylamine mit freier  $p$ -Stelle, wie Phenyl- $\beta$ -Naphthylamin, oder auf Aryl- $\alpha$ -Naphthylamine, also selbst auf  $p$ -Tolyl- $\alpha$ -Naphthylamin, einwirken, so entstehen unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen vollkommen andere Kondensationsprodukte. Zwar konnten diese nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden, gaben jedoch bei der Stickstoffanalyse Werte, die auf die Formel der entsprechenden Dinaphthylmethanderivate stimmen. Auch der basische Charakter und das (wenn auch abgeschwächte) Kombinationsvermögen mit Diazoverbindungen sprechen für die Entstehung dieser Klasse von Körpern, etwa nach dem Schema (für  $p$ -Tolyl- $\alpha$ -Naphthylamin):

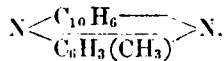


## II) Einwirkung von salpetriger Säure auf $p$ -Tolyl- $\beta$ -Naphthylamin.

Es lag nahe anzunehmen, daß die Einwirkung der salpetrigen Säure auf  $p$ -Tolyl- $\beta$ -Naphthylamin sich ganz analog wie die des

<sup>1)</sup> Über die Darstellung der arylsubstituierten  $\beta$ -Naphthylamine mittels der Buchererschen Sulfitreaktionen vergl. u. a. Journ. für prakt. Chem. **69**, 94 ff. [1904]; **70**, 345 ff. [1904]; **71**, 433 ff. [1905].

Formaldehyds bei der oben geschilderten Acridinsynthese gestalten, d. h. daß sich, etwa unter Zwischenbildung eines Toly-Naphthyl-Nitrosamins,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \text{ > N} \cdot \text{NO}^1)$ , das 1,2-Naphthotolazin,



bilden würde, da eine Wanderung der Nitrosogruppe in den Benzolkern infolge der besetzten *p*-Stelle nicht zu erwarten war.

Die Reaktion verlief jedoch nicht im angedeuteten Sinne, sondern es entstand ein bei 224° schmelzender Körper, der nach der Analyse nur ein Atom Stickstoff enthielt und auf die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$  stimmende Werte lieferte. Der Stickstoff ist anscheinend in Form einer Imidogruppe in jenem Körper enthalten, der übrigens schwach basische Eigenschaften besitzt, so daß er aus seiner Benzollösung durch gasförmige Salzsäure als Chlorhydrat gefällt werden kann.

Man könnte annehmen, daß eine direkte Bindung zwischen dem Benzol- und Naphthalinkern eingetreten wäre, entsprechend der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$  eines *p*-Tolunaphthocarbazols  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \text{ < NH } \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Das von F. Ullmann<sup>2)</sup> beschriebene 2'-Methyl-1,2-Naphtho-Phenocarbazol, das hier in Betracht käme, schmilzt jedoch, wie wir selbst feststellten, schon bei 181° und besitzt auch sonst andere Eigenschaften. Die Annahme einer einfachen Carbazolbildung bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf *p*-Tolyl- $\beta$ -Naphthylamin ist also gleichfalls hinfällig. Wir müssen uns daher vorbehalten, die Konstitution des neuen Körpers und die ihm zu Grunde liegende Reaktion durch weitere Untersuchungen aufzuklären.

### Experimenteller Teil.

#### 1) 2'-Methyl-1,2-Dihydrophenonaphthacridin<sup>3)</sup>.

Eine heiße alkoholische Lösung des *p*-Tolyl- $\beta$ -Naphthylamins wurde mit wenig konzentrierter Salzsäure und darauf allmählich mit soviel Formaldehyd versetzt, bis durch *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gerade keine violette Färbung mehr entstand. Hierbei tritt unter merklicher Erwärmung, bis zum Sieden des Alkohols, die Kondensation ein. Das neue Produkt schied sich schon in der Hitze in gelben Flocken ab, die sich zu einer weichen Masse zusammenballten, während in der Mutterlauge eine grüne Fluorescenz auftrat. In der Kälte erstarrte die Masse und war dann leicht zu einem gelben Pulver zerreibbar, das in

<sup>1)</sup> Vergl. O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte **20**, 2474 [1887].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **332**, 103.

<sup>3)</sup> Vergl. F. Ullmann, diese Berichte **33**, 905 [1900].

heißem Benzol gelöst und von einem geringen schwarzen Rückstand abfiltriert wurde. Nach dem Erkalten krystallisierte der Körper aus. Abgesaugt und mit Äther gewaschen, stellt er ein weißes Krystallpulver dar, das nach weiterem zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei  $212^{\circ}$  schmolz.

0.1256 g Sbst.: 0.4052 g  $\text{CO}_2$ , 0.0716 g  $\text{H}_2\text{O}$ . --- 0.163 g Sbst.: 8.8 ccm N ( $25^{\circ}$ , 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$ . Ber. C 88.16, H 6.12, N 5.71.

Gef. » 87.97, » 6.33, » 5.89.

Das Produkt erwies sich nach allen seinen Eigenschaften als identisch mit dem 2'-Methyl-1.2-dihydrophenonaphthacridin von F. Ullmann<sup>1)</sup>, abgesehen vom Schmelzpunkt, den F. Ullmann zu  $190\text{--}193^{\circ}$  angibt. Vielleicht hat er sein Hydroacridin nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Auffällig ist, daß die Verbindung keinerlei basische Eigenschaften zeigt, derart, daß sie selbst aus der Benzollösung durch Salzsäuregas nicht gefällt werden kann; dagegen ist sie leicht zum Acridin oxydierbar. Man suspendiert sie in heißem Alkohol und fügt etwas konzentrierte Salzsäure, sowie festes Nitrit hinzu. Nach kurzem Erhitzen geht der Körper mit gelbbrauner Farbe in Lösung, während gleichzeitig die für die Acridine charakteristische Fluorescenz auftritt. Aus der vom anorganischen Niederschlag abfiltrierten Lösung wurde das Oxydationsprodukt durch wässriges Ammoniak in gelben Flocken gefällt. Nach der Reinigung (mittels Benzol und Ligroin) bildet es gelbe Nadelchen vom Schmp.  $158^{\circ 2)}$ .

Aus der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge des rohen Hydrokörpers konnte durch eine alkoholische Pikrinsäurelösung das gelbe, unlösliche Pikrat des Methyl-Phenonaphthacridins gefällt werden. Die daraus durch Zersetzen mit Ammoniak erhaltene freie und durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin gereinigte Base schmolz gleichfalls bei  $158^{\circ}$ . Ein geringer Teil des Hydroacridins geht also schon bei der Entstehung durch freiwillige Oxydation in das Acridin über.

Versuche, ein Acetylprodukt der Hydroverbindung zu erhalten, schlugen gegen Erwarten fehl. Durch mehrstündiges Erhitzen des Hydroacridins mit Essigsäureanhydrid wurde auffälligerweise lediglich eine Oxydation zum Acridin bewirkt, das nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches als solches identifiziert werden konnte.

## 2) 2'-Methoxy-1.2-Dihydrophenonaphthacridin.

Die Kondensation des *p*-Anisidin- $\beta$ -Naphthylamins mit Formaldehyd in heißer alkoholischer Lösung bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure und

<sup>1)</sup> a. a. O.

<sup>2)</sup> F. Ullmann, loc. cit.

die weitere Verarbeitung vollzog sich unter ähnlichen Erscheinungen wie beim vorigen Versuch. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das 2'-Methoxy-1.2-Dihydrophenonaphthacridin bei 260°. Es ist unlöslich in Ligroin, Äther, Alkohol, schwer löslich in Aceton, Amylalkohol, kaltem Benzol und Toluol, etwas löslicher in heißem Benzol und Toluol. Auch ihm fehlen ausgeprägte basische Eigenschaften.

0.1385 g Sbst.: 0.4204 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 738 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO. Ber. C 82.75, H 5.74, N 5.36.

Gef. » 82.78, » 6.06, » 5.67.

Aus der alkoholischen Mutterlauge des rohen Hydroacridins wurde durch verdünntes Alkali ein Körper in gelben Flocken gefällt. Es gelang jedoch nicht, aus diesem Produkt oder durch nachträgliche Oxydation der reinen Hydroverbindung das zugehörige Acridin darzustellen.

### 3) Kondensationsprodukt aus Phenyl-β-Naphthylamin und Formaldehyd.

Kondensiert man Phenyl-β-Naphthylamin mit Formaldehyd unter den gleichen Bedingungen wie in den vorhergehenden Versuchen, so scheidet sich in ziemlich lebhafter Reaktion ein gelbbrauner amorpher Niederschlag aus, der in der Hitze eine weiche Masse bildet und in der Kälte erstarrt. Die Kombinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen ist zwar verringert, verschwindet aber selbst durch Anwendung eines Überschusses von Formaldehyd und nachfolgendes Kochen nicht völlig. Das Reaktionsprodukt ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Aceton und Benzol. Aus letzterem fällt es beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure als (ein an der Luft erhärtendes) Öl aus, besitzt also ausgeprägt basischen Charakter. Unsere Reinigungsversuche verliefen ergebnislos, wie der niedrige und unscharfe Schmp. 80° wohl anzeigt. Die Stickstoffbestimmung deutet auf ein Diphenyldiamido-dinaphthylmethan.

0.1564 g Sbst.: 8.7 ccm N (19°, 748 mm).

C<sub>33</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 6.22. Gef. N 6.29.

Für die Auffassung als Methanderivat sprechen vor allem auch die oben erwähnten basischen Eigenschaften.

### 4) Kondensationsprodukt aus *p*-Tolyl-α-Naphthylamin und Formaldehyd.

Dieser Versuch wurde unternommen in der Erwägung, daß eine Acridinbildung erleichtert werden könnte, wenn die *p*-Stelle des Benzolkerns besetzt ist, während vom α-Naphthylamin bekannt ist, daß es auch bei freier 4-Stellung bisweilen mit dem Wasserstoff der 2-Stellung reagiert. Jedoch verlief die Reaktion in analoger Weise wie oben

unter 3) geschildert, und auch hier war eine völlige Reinigung des Kondensationsproduktes infolge mangelnder Krystallisationsfähigkeit nicht zu erzielen. Es ist mit blauer Fluoreszenz leicht löslich in Benzol, Aceton, Äther, Chloroform; schwer löslich dagegen in Alkohol und Ligroin.

0.1185 g Sbst.: 6.2 ccm N (25.5°, 753 mm). — 0.1304 g Sbst.: 6.9 ccm N (19.5°, 748 mm).

$C_{23}H_{30}N_2$  (Methanderivat). Ber. N 5.85. Gef. N 5.91, 5.97.

5) Kondensationsprodukt aus *p*-Tolyl- $\beta$ -Naphthylamin und salpetriger Säure.

20 g gereinigtes *p*-Tolyl- $\beta$ -Naphthylamin wurden in ca. 200 ccm heißen Alkohols gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Als dann wurde nach und nach unter Umschütteln eine konzentrierte wäßrige Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt, wobei die Temperatur ein wenig unter der Siedetemperatur des Alkohols gehalten wurde. Der Zusatz von Natriumnitrit erfolgte solange, bis eine mit Alkohol verdünnte Probe mit *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid keine violette Azofarbstoffbildung mehr zeigte. Hierzu war weit mehr als 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Base erforderlich. Im Verlauf der Operation schied sich ein brauner, amorpher Körper aus, der nach dem Erkalten abgesaugt und durch Anskochen mit Wasser von anorganischen Salzen befreit wurde. (Die nähere Untersuchung eines noch in der Mutterlauge befindlichen roten, amorphen Niederschlages behalten wir uns vor).

Das Hauptprodukt wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Benzol, in dem es sich mit blauer Fluoreszenz leicht löst, durch Alkohol in schönen Nadelchen von blaßroter Farbe gefällt, die in reinem Zustande bei 223—224° schmelzen. Ausbeute an reinem Produkt 8.5 g. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, die durch Zusatz von Wasser in gelb übergeht; bei weiterer Verdünnung scheiden sich gelbe Flocken ab. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Benzollösung fällt ein weißes krystallinisches Chlorhydrat aus, das mittels wäßriger Salzsäure nicht erhalten werden konnte, ein Beweis dafür, daß dem neuen Produkt nur schwach basische Eigenschaften zukommen.

0.1212 g Sbst.: 0.3921 g  $CO_2$ , 0.0644 g  $H_2O$ . — 0.1167 g Sbst.: 0.3773 g  $CO_2$ . — 0.1211 g Sbst.: 7 ccm N (20.5°, 750 mm). — 0.1296 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 749 mm).

$C_{17}H_{13}N$ . Ber. C 88.31, H 5.62, N 6.06,  
Gef. » 88.23, 88.17, » 5.90, » 6.50, 6.20.

Acetylderivat des Körpers vom Schmp. 223—224°.

Der obige Körper wurde in überschüssigem Acetylchlorid gelöst und kurze Zeit erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser erstarrte das ölförmige

Reaktionsprodukt bald krystallinisch. Aus Alkohol gereinigt, bildet es glänzende weiße Nadelchen vom Schmp. 231—232°; es ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Äther und kaltem Alkohol.

0.1222 g Sbst.: 0.375 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O. - - 0.1217 g Sbst.: 5.8 cem N. (24°, 756 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO. Ber. C 83.51, H 5.49, N 5.12.

Gef. » 83.69, » 5.21, » 5.31.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Dresden, am 21. Februar 1907.

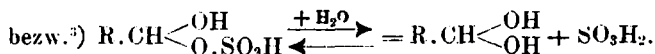
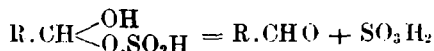
## 122. Otto Schmidt: Über die Verbindungen von Thio- schwefelsäure mit Aldehyden. (2. Mitteilung.)

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Januar 1907).

Vor kurzem habe ich den Nachweis der Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure aus dem Verlaufe der Reaktion zwischen Formaldehyd, Thioschwefelsäure und *α*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin-thioschwefelsäure erbracht<sup>1)</sup>. Ich habe mich inzwischen bemüht, für die Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure, deren Isolierung mir bisher nicht gelang, weitere Beweise zu finden; zu dem Zwecke wurde das Verhalten ihrer Lösungen untersucht. Die Resultate der folgenden Untersuchungen stehen mit den bisherigen in guter Übereinstimmung und zeigen aufs neue die Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure.

Nach den Resultaten der eingehenden Untersuchungen von Kerp-  
»über gebundene schweflige Säuren«<sup>2)</sup> sind die Additionsprodukte von schwefliger Säure an Aldehyde und Ketone in wäßriger Lösung mehr oder weniger in ihre Komponenten gespalten gemäß der Gleichung:



Dasselbe ist von den Additionsprodukten der Thioschwefelsäure an Aldehyde zu erwarten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2413 [1906].

<sup>2)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte **21**, 180—225, 372—376.

<sup>3)</sup> Wenn man annimmt, daß die Aldehyde in wäßriger Lösung hydratisiert sind, was jedenfalls für den Formaldehyd zutrifft.