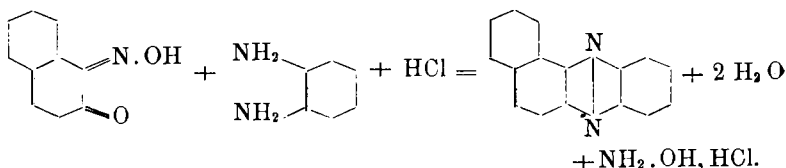


617. Fritz Ullmann und Robert Heisler:  
 Über die Herstellung von Azinen aus Nitroso- $\beta$ -naphtholen  
 und *o*-Phenylendiamin.

[Mitteilung aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule  
 zu Berlin.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1909.)

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß sich  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol  
 mit *o*-Phenylendiamin zu  $\alpha,\beta$ -Naphthophenazin kondensieren läßt:



Das Nitrosonaphthol reagiert offenbar in seiner tautomeren Form  
 als Naphthochinon-oxim. Die Umsetzung selbst erfolgt am besten in  
 essigsaurer Lösung und meistens bei Gegenwart von Salzsäure. Unter  
 den Nebenprodukten konnten wir das 2,3-Diamino-phenazin iso-  
 lieren, das seine Entstehung offenbar der oxydativen Wirkung des  
 Nitrosonaphthols verdankt.

An Stelle des Nitrosonaphthols wurden verschiedene Derivate,  
 wie die Nitrosoverbindungen des 2,7-Dioxynaphthalins, der 2,3-Oxy-  
 naphthoesäure, der 2-Naphthol-6-sulfosäure und des 5-Acetamino-2-  
 naphthols zum Aufbau der entsprechenden Naphthophenazin-Derivate be-  
 nutzt. Die hierbei erzielten Ausbeuten betragen meistens 70—80%  
 der Theorie.

Experimenteller Teil.



2 g Nitroso- $\beta$ -naphthol und 2 g *o*-Phenylendiamin <sup>1)</sup>wurden in 20 ccm  
 Eisessig gelöst, während einiger Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt  
 und dann langsam in der Wärme 80 ccm verdünnter Salzsäure (sp.  
 Gew. 1.12) hinzugegeben. Die rote Lösung wurde unter Schütteln

<sup>1)</sup> Wir sprechen der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron für  
 die freundliche Überlassung einer größeren Menge von *o*-Phenylendiamin  
 unseren verbindlichsten Dank aus.

während einer halben Stunde gekocht und dann durch Zusatz von Wasser fraktioniert gefällt. Zuerst schied sich etwas unreines Naphthophenazin (0.22 g) aus, und aus dem Filtrat konnten dann durch weitere Wassermengen 1.92 g reines Azin gewonnen werden. Das Rohprodukt schmilzt bei 140° und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 142°.

0.2016 g Sbst.: 0.6165 g CO<sub>2</sub>, 0.0823 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 16 ccm N (17°, 753 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 83.4, H 4.40, N 12.2.

Gef. » 83.4, » 4.57, » 12.1.

Das Naphthophenazin löst sich in Schwefelsäure mit braunroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung erst gelb, und dann scheidet sich das Azin ab. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit den von Otto N. Witt<sup>1)</sup> gemachten Angaben völlig überein.

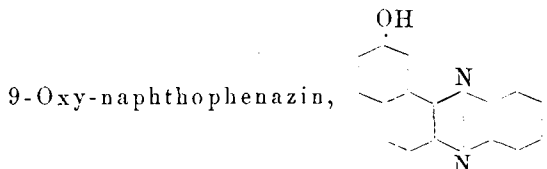
Aus der salzsauren Mutterlauge, die kein Naphthophenazin mehr enthält, schied sich auf Zusatz von Alkali ein gelbbrauner Körper aus (0.92 g), der über 340° schmilzt. Er ließ sich leicht durch sein, in langen roten Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat reinigen. Die daraus gewonnene Base ist rein gelb.

0.1325 g Sbst.: 0.3323 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 68.6, H 4.8.

Gef. » 68.4, » 5.0.

Die Analyse und die sonstigen Eigenschaften stimmen völlig überein mit dem 2.3-Diamino-phenazin, das von Grieb<sup>2)</sup> entdeckt und dessen Konstitution von O. Fischer und E. Hepp<sup>3)</sup> festgestellt wurde.



Für die Herstellung vorstehender Verbindung kann man entweder das von Clausius<sup>4)</sup> hergestellte Oxynaphthochinonoxim oder, was vielleicht zweckmäßiger ist, das Zinksalz dieses Nitrosokörpers benutzen.

2g 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin und 2g o-Phenylendiamin wurden mit 35 ccm Eisessig bis zur völligen Lösung erwärmt, hierauf allmählich mit 11 ccm roher Salzsäure versetzt und während 10 Minuten zum Sieden erhitzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 573 [1887].

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **3**, 142 [1871].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **22**, 356 [1889].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **23**, 521 [1890].

Durch Zusatz konzentrierter Natriumacetatlösung wurde das Oxynaphtho-phenazin ausgefällt, filtriert, gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (2.3 g) kann entweder mittels seines schön krystallisierenden Acetylderivats oder durch Umlösen aus Anilin gereinigt werden.

#### Aus dem Zinksalz.

10 g 2.7-Dioxy-naphthalin, 7.5 g Zinkchlorid wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und zur siedenden Flüssigkeit eine konzentrierte wäßrige Lösung von 5 g Natriumnitrit langsam hinzugefügt. Nach kurzer Zeit schied sich das Zinksalz als braunrotes Pulver ab, das alsbald filtriert, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen wurde (14.5 g).

Für die Kondensation wurden 5 g Zinksalz, 5 g Phenylendiamin mit 90 ccm Eisessig kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dann 20 ccm rohe Salzsäure hinzugefügt und weitere 5 Minuten aufgeköcht. Beim Abkühlen schieden sich 6 g rotbraune Krystalle aus, die filtriert, in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und durch Zusatz von Eisessig wieder ausgefällt wurden. Beim Erhitzen wurde die anfangs flockige Substanz bald gelb und krystallinisch (3.7 g). Das Rohprodukt schmilzt bei 280° und nach dem Umlösen aus Anilin bei 285°.

0.1530 g Sbst.: 0.4376 g CO<sub>2</sub>, 0.0582 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 78.04, H 4.06.

Gef. » 78.00, » 4.25.

Das Oxynaphtho-phenazin ist identisch mit der von F. Kehrman und R. Brunnel<sup>1)</sup> hergestellten Substanz. Es bildet gelbe Nadeln, ist mit gelber Farbe in der Kälte schwer löslich in Alkohol und Toluol, leicht dagegen in der Siedehitze.

Das Acetylderivat, durch kurzes Kochen des Oxynaphtho-phenazins mit Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat hergestellt, bildet nach dem Umlösen aus Alkohol braungelbe, große Nadeln, die bei 207° schmelzen; Alkohol und Benzol lösen es schwer in der Kälte, leicht in der Siedehitze mit gelber Farbe; konzentrierte Schwefelsäure wird gelbgrün gefärbt. Beim Kochen mit Alkohol und einigen Tropfen Lauge tritt Verseifung ein; das mit Säuren ausgefällte Oxynaphtho-phenazin schmilzt bei 285°.

0.1535 g Sbst.: 0.4210 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.0, H 4.2.

Gef. » 74.8, » 4.3.

Der Methyläther, wurde durch Alkylierung des Oxynaphtho-phenazins in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat hergestellt. Er bildet gelbbraune, glänzende Nadeln, die bei 168° schmelzen. Er ist leicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1836 [1908].

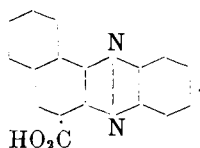
löslich in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol. Die Flüssigkeiten sind schwach gelb gefärbt und fluorescieren grün.

0.2006 g Sbst.: 0.5764 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 78.46, H 4.61.

Gef. » 78.37, » 4.80.

Naphthophenazin-5-carbonsäure,



Die als Ausgangsmaterial dienende 1-Nitroso-2.3-oxy-naphthoesäure wurde unter Benutzung der Vorschrift von St. v. Kostanecki<sup>1)</sup> hergestellt. Jedoch verlief die Nitrosierung besser, wenn ein Überschuß von Natriumnitrit (4.6 g auf 10 g Oxynaphthoesäure) angewandt wurde. Nach 36-stündiger Einwirkung wurde das Rohprodukt nach dem Abpressen, kurze Zeit mit wenig Alkohol erwärmt, um geringe Mengen unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen. Die auf diese Weise gewonnene Nitrosoverbindung (6 g) schmilzt bei 182° und ist für die weitere Verarbeitung rein genug.

5 g Nitrosooxynaphthoesäure, 5 g *o*-Phenylendiamin wurden mit 70 ccm Eisessig kurze Zeit erwärmt, hierauf langsam mit 20 ccm roher Salzsäure versetzt und während 10 Minuten bis nahe zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz von Wasser wurden 4.7 g Naphthophenazincarbonsäure ausgefällt. Das Rohprodukt schmilzt bei 265–270°, und nach dem Umlösen aus wenig Pyridin steigt der Schmelzpunkt auf 275–278°.

0.1707 g Sbst.: 0.4656 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O. — 0.1427 g Sbst.: 12.6 ccm N (18°, 763 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.45, H 3.70, N 10.22.

Gef. » 74.56, » 3.77, » 10.39.

Die Naphthophenazincarbonsäure bildet gelbe Nadeln. Sie ist in der Siedehitze leicht löslich in Pyridin, schwer in Toluol und Eisessig und sehr schwer in Alkohol. Beim Destillieren liefert sie reines bei 147° schmelzendes  $\alpha,\beta$ -Naphthophenazin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit roter, Alkalien mit gelber Farbe.

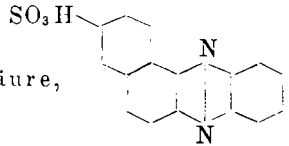
Das Natriumsalz scheidet sich aus der heißen Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge beim Abkühlen in gelben, glänzenden Nadeln aus, die leicht in Wasser und schwer in Alkohol löslich sind.

0.2000 g Sbst.: 0.0480 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Na. Ber. Na 7.88. Gef. Na 7.75.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2898 [1898].

## Naphthophenazin-8-sulfosäure,



Sie entsteht in sehr guter Ausbeute, wenn man das von Meldola<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphthol-*o*-sulfosäure hergestellte Bariumsalz der 1-Nitroso-2-naphthol-8-sulfosäure mit *c*-Phenylendiamin kondensiert.

5 g Bariumsalz wurden durch Erwärmen mit 1.2 g konzentrierter Schwefelsäure und 50 g Wasser in die freie Nitrososäure umgewandelt, die gelbe, vom Bariumsulfat abgetrennte Lösung mit 2.1 g Phenylendiaminchlorhydrat und 25 ccm roher Salzsäure versetzt und 10 Minuten im Sieden erhalten. Alsbald schied sich die Naphthophenazinsulfosäure in gelben Krystallen ab, deren Menge beim Abkühlen zunahm (1.7 g). Eine weitere Menge (1.15 g) konnte durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden, was einer Gesamtausbeute von 80% entspricht.

Das Rohprodukt krystallisiert aus verdünnter Essigsäure unter Verwendung von Tierkohle in orange-gelben Nadeln. Die Säure ist in Wasser spielend leicht mit orange-gelber Farbe löslich, Eisessig löst sehr schwer mit gelber Farbe, und in Ligroin und Benzol ist sie unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot und Alkalien gelbrot gefärbt.

0.1786 g Subst.: 0.4041 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. — 0.1268 g Subst.: 9.7 ccm N (20°, 753 mm).

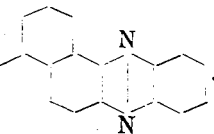
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 61.9, H 3.2, N 9.0.

Gef. » 61.7, » 3.4, » 8.8.

Das Bariumsalz scheidet sich auf Zusatz von Bariumchlorid zu der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes als roter Niederschlag aus, der schwer in siedendem Wasser löslich ist.

0.1628 g Subst.: 0.0502 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 18.1. Gef. Ba 18.2.

7-Amino-naphthophenazin, NH<sub>2</sub>

Die Umsetzung des 5-Acetamino-1-nitroso-2-naphthols<sup>2)</sup> mit *o*-Phenylendiamin vollzieht sich in essigsaurer Lösung ohne Anwendung von Salzsäure.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. **39**, 41 [1880]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 3297 [1900].

2 g Nitrosoverbindung<sup>1)</sup> wurden mit 2 g *o*-Phenylendiamin und 6 ccm Eisessig schwach erwärmt. Die entstandene braune Lösung erstarrte plötzlich zu einem Krystallbrei, der mit Alkohol verdünnt und nach dem Erkalten mit dem gleichen Lösungsmittel ausgewaschen wird (1.5 g). Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser wurden 0.5 g eines violetten Produktes isoliert, das nicht näher untersucht wurde, und aus dem davon herrührenden Filtrat konnten durch Alkali 0.3 g Diaminophenazin gewonnen werden.

Das so erhaltene 7-Acetamino-naphthophenazin ist sehr rein. Es bildet nach dem Umlösen aus Eisessig schwach gelbe, verfilzte Nadeln, die bei 311—313° schmelzen. Es ist in der Kälte sehr schwer löslich in Alkohol und Toluol, leichter in der Hitze mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot gefärbt, auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe in Gelb um.

0.1502 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{13}H_{13}N_3O$ . Ber. N 14.5. Gef. N 14.5.

Löst man das Acetylderivat in konzentrierter Schwefelsäure, verdünnt mit soviel Wasser, daß die Lösung braungelb erscheint und erhitzt dann während einiger Zeit zum Sieden, so findet Verseifung statt. Auf Zusatz von Alkali zu der mit Wasser stark verdünnten schwefelsauren Lösung schied sich das 7-Amino-naphthophenazin in gelbbraunen Flocken ab, die alsbald krystallinische Struktur annehmen. Durch Umlösen aus siedendem Toluol erhielten wir es in Form von schönen, glänzenden, rotbraunen Nadeln, die bei 270—271° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in Ligroin, wird von Toluol in der Kälte schwer, leicht in der Siedehitze mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird rot gefärbt, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung gelb. Verdünnte Salzsäure löst mit trüber, gelber Farbe; beim Neutralisieren scheidet sich die Base wieder in roten Flocken ab, die schwer von Äther mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz gelöst werden.

0.1823 g Sbst.: 0.5244 g CO<sub>2</sub>, 0.0750 g H<sub>2</sub>O. — 0.1251 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{16}H_{11}N_3$ . Ber. C 78.38, H 4.18, N 17.1.

Gef. » 78.45, » 4.60 » 17.0.

<sup>1)</sup> Für die freundliche Überlassung des als Ausgangsmaterial dienenden 5-Amino-2-naphthols danken wir den Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. bestens.