

färben und auch in trockenem Zustande sehr rasch der Zersetzung anheimfallen. Löst man die frisch hergestellte Substanz in Äther und läßt die Lösung in der Kältemischung stehen, so fallen farblose Kristalle aus, die bei 97° schmelzen und alle Eigenschaften des Carbaminsäureazids zeigen. Aus dem Filtrat läßt sich *p*-Toluidin isolieren. Diese Spaltung ist charakteristisch für Diazohydrazide.

Man durfte erwarten, durch alkalische Kondensation das 1-*p*-Tolyl-5-amino-tetrazol,  $C_7H_7.N.N:N.N:C.NH_2$ , zu erhalten. Das Toluolazosemicarbazid zerfällt jedoch in anderer Richtung.

Mit wäßriger Natronlauge bilden sich reichlich harzige Stoffe; bei der Einwirkung kalter alkoholischer Natriumäthylatlösung konnten wir Natriumazid, Diazoamidotoluol, *p*-Toluidin und Natriumcarbonat isolieren. Diese recht komplizierte Art der Spaltung und vor allem das Fehlen der Tetrazolbildung legt die Vermutung nahe, daß die Azogruppe nicht am  $\beta$ -Stickstoffatom, sondern in  $\alpha$ -Stellung eingreift. Die Konstitution dieses Diazohydrazids ist also vielleicht  $C_7H_7.N_2.N(NH_2).CO.NH_2$  und nicht  $C_7H_7.N_2.NH.NH.CO.NH_2$ .

#### 461. M. Zsuffa: Über einige Derivate des Acenaphthenchinons.

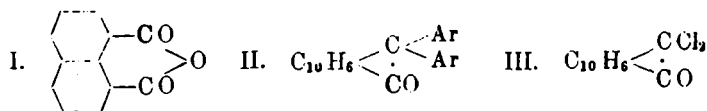
(Eingegangen am 24. Oktober 1910.)

Bei Versuchen, Naphthalsäureanhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid zu kondensieren, fand ich zu meinem Erstaunen, daß hier, ganz abweichend von dem Verhalten des Phthalsäureanhydrids, die Friedel-Craftssche Reaktion versagt und Naphthalsäureanhydrid stets unverändert zurückerhalten wird.

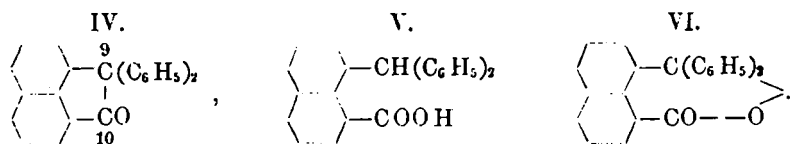
Die Carboxyle in 1.8-Stellung des Naphthalins verhalten sich demnach doch recht abweichend von den in 1.2-Stellung befindlichen der Phthalsäure, vielleicht weil sich beim Naphthalsäureanhydrid ein ganz anderer Ring (I) bildet als beim Phthalsäureanhydrid.

Um so auffallender ist die Leichtigkeit, mit welcher im Acenaphthenchinon ein Sauerstoffatom durch verschiedene Gruppen ersetzt wird. Acenaphthenchinon kondensiert sich leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei an Stelle des einen Sauerstoffatoms zwei Aryle treten und Verbindungen vom Typus II. entstehen. Die Reaktion verläuft

noch glatter bei Anwendung von Dichlor-acenaphthenon (III) an Stelle des Chinons.



Mit Benzol erhält man in beiden Fällen 9-Diphenyl-acenaphthenon (IV), welches bereits Beschke<sup>1)</sup> auf einem viel umständlicheren Wege aus Acenaphthenchinon durch Grignardierung dargestellt hat.



Toluol und Naphthalin lieferten mir bis jetzt nur schmierige Produkte.

Chlorbenzol verhält sich dem Benzol analog und gibt mit Dichloracenaphthenon 9-Dichlordiphenyl-acenaphthenon.

Durch Kochen des 9-Diphenyl-acenaphthenons mit alkoholischem Kali erhält man 1-[Diphenyl-methyl]-8-naphthoesäure (V), welche der Triphenylmethan-carbonsäure der Phthalsäurereihe entspricht. Wie die Triphenylmethan-carbonsäure bei der Destillation mit Barythydrat (Triphenylmethan<sup>2)</sup>) gibt, so entsteht aus [Diphenyl-methyl]-naphthoesäure in guter Ausbeute Diphenyl- $\alpha$ -naphthylmethan. Die letztere Verbindung ist auf ganz anderem Wege bereits von Acree<sup>3)</sup> und von F. Ullmann<sup>4)</sup> dargestellt worden.

[Diphenyl-methyl]-naphthoesäure liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder Natriumbichromat in essigsaurer Lösung Naphthalphenon (VI).

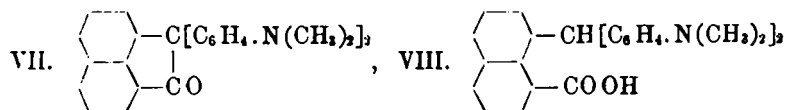
Acenaphthenchinon reagiert auch mit Leichtigkeit mit Dimethylanilin bei Gegenwart von Chlorzink oder konzentrierter Salzsäure. Bei dieser sehr glatten Kondensation wird ein Sauerstoffatom durch zwei Dimethylanilin-Reste ersetzt, während das zweite Sauerstoffatom auch bei Anwendung eines Überschusses von Dimethylanilin selbst bei viel höherer Temperatur unangegriffen bleibt. Auf diese Weise

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **369**, 200 [1909].

<sup>2)</sup> Baeyer, Ann. d. Chem. **202**, 53 [1880].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 616 [1904]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **38**, 2215 [1905].

entsteht 9-[Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenon (VII) als eine sehr beständige, schön krystallisierende, gelbe Verbindung



Den Ketosauerstoff konnte ich bis jetzt weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin zur Reaktion bringen. Alkoholisches Kali greift die Verbindung nicht an. Beim längeren Kochen mit amyalkoholischem Kali entsteht 1-[Tetramethyldiamino-diphenylmethyl]-8-naphthoesäure (VIII). Aus dieser Säure wurde durch Destillation mit Barythydrat das noch unbekannte [Tetramethyldiamino-diphenyl]- $\alpha$ -naphthyl-methan erhalten, welches leicht zu dem dem Malachitgrün entsprechenden »Naphthylmalachitgrün« oxydiert werden kann. Es ist der einfachste Repräsentant der Farbabkömmlinge der Naphthyl-diphenyl-methan-Reihe, die besonders von E. Noeltig<sup>1)</sup> wissenschaftlich untersucht worden sind.

Acenaphthenchinon kondensiert sich auch mit Phenolen bei Gegenwart von Chlorzink oder Zinnchlorid. Während die Kondensation mit Phenol selbst kein befriedigendes Resultat ergab, wurde mit Resorcin Anhydro-diresorcin-acenaphthenon (IX) erhalten.

#### 9-Diphenyl-acenaphthenon. (Formel IV.)

5 g Acenaphthenchinon werden mit 50 g Benzol und 8 g subl. Aluminiumchlorid im Wasserbade unter fortwährendem Rühren erwärmt. Es beginnt bald Salzsäure-Entwicklung, und das Chinon löst sich allmählich mit dunkelroter Farbe. Es wird so lange gerührt, bis die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hat. Man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, destilliert das überschüssige Benzol mit Dampf ab und krystallisiert den Rückstand mit Tierkohle aus Eisessig, dann aus Benzol + Alkohol.

Man erhält die Verbindung sofort viel reiner und in fast theoretischer Ausbeute, wenn man an Stelle des Chinons Dichlor-acenaphthenon anwendet und die heftige Reaktion durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel mäßigt.

Zu einem Gemisch von 10 g Dichloracenaphthenon, 30 g Benzol und 60 g Schwefelkohlenstoff werden 10 g subl. Aluminiumchlorid zugefügt. Gleich beginnt eine heftige Reaktion, die man durch Kühlen mit Eiswasser mäßigt. Ist die Hauptreaktion vorüber, so rührt man bei gewöhnlicher Tem-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1899 [1904].

peratur, bis die Salzsäure-Entwicklung nachläßt, fügt abermals 10 g Aluminiumchlorid hinzu und erwärmt im Wasserbade langsam auf 50—60°, bis die Salzsäure-Entwicklung fast aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird wie oben behandelt.

Nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig mit Tierkohle erhält man das Diphenyl-acenaphthenon ganz rein in farblosen Nüdelchen. Schmp. 174°. Löslich in Eisessig, leicht in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0.1793 g Sbst.: 0.5905 g CO<sub>2</sub>, 0.0820 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 90.00, H 5.00.  
 Gef. » 89.82, » 5.13.

1-[Diphenyl-methyl]-8-naphthoesäure. (Formel V.)

10 g Diphenyl-acenaphthenon werden mit einer Auflösung von 50 g Kali in 50 ccm Wasser und 500 ccm Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die noch heiße Lösung verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit milchig, und nach dem Anreiben mit einem Glasstab krystallisiert die Säure in farblosen, prismatischen Blättchen. Sie kann aus Alkohol oder Eisessig, den man bis zur geringen Trübung mit Wasser versetzt, umkrystallisiert werden. Schmp. 227°.

0.1745 g Sbst.: 0.5437 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.18, H 5.36.  
 Gef. » 84.98, » 5.46.

Diphenyl- $\alpha$ -naphthyl-methan, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Das Gemisch von 2 Teilen [Diphenyl-methyl]-naphthoesäure mit 5 Teilen Barythydrat wird im Vakuum destilliert. Das gelbe, bald erstarrende Destillat wird in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheiden sich farblose Nadeln aus, welche nach einmaliger Umkrystallisation aus Eisessig scharf bei 150° schmelzen.

0.1654 g Sbst.: 0.5684 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 93.87, H 6.13.  
 Gef. » 93.72, » 6.20.

Naphthalophenon (Diphenyl-naphthalid) (Formel VI).

Zu einer siedend heißen Lösung von 1 g [Diphenyl-methyl]-naphthalin-carbonsäure in Eisessig werden 2 g Chromsäure hinzugefügt und etwa 2 Stunden gekocht. Der mit Wasser gefällte Niederschlag wird mit Soda ausgekocht, der Rückstand aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 204°. Löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Soda und Alkalien.

0.1561 g Sbst.: 0.4881 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 85.69, H 4.79.

Gef. » 85.27, » 4.82.

9-Dichlordiphenyl-acenaphthenon, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> <  $\begin{matrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2 \\ \text{CO} \end{matrix}$ .

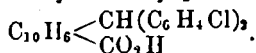
Eine Mischung von 5 g Dichlor-acenaphthenon, 15 g Chlorbenzol, 30 g Schwefelkohlenstoff und 10 g sublimiertes Aluminiumchlorid wurde wie bei Diphenyl-acenaphthenon angegeben behandelt. Ausbeute 7 g. Die Verbindung krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadelchen vom Schmp. 151°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

0.1913 g Sbst.: 0.5176 g CO<sub>2</sub>, 0.0668 g H<sub>2</sub>O. — 0.1613 g Sbst.: 0.1182 g AgCl.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>OCl<sub>2</sub>. Ber. C 74.03, H 3.63, Cl 18.23.

Gef. » 73.69, » 3.96, » 18.00.

1-[Dichlordiphenyl-methyl]-8-naphthoesäure,



2 g Dichlordiphenyl-acenaphthenon werden mit 100 ccm 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt man die Carbonsäure mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol + Wasser. Farblose Blättchen. Schmp. 224—225°. Leicht löslich in Soda und Alkalien.

0.1542 g Sbst.: 0.3991 g CO<sub>2</sub>, 0.0579 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 70.76, H 3.96.

Gef. » 70.59, » 4.20.

9-[Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenon  
(Formel VII).

10 g Acenaphthenchinon werden mit 15 g Dimethylanilin und 8 g konzentrierter Salzsäure 3 Stunden unter öfterem Durchrühren bis 150° erhitzt. Die pulverisierte Schmelze wird nach dem Abblasen des überschüssigen Dimethylanilins mit Dampf in Salzsäure gelöst und das Filtrat mit Kalilauge gefällt. Der gelbe flockige Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen. Ausbeute fast quantitativ. Das Rohprodukt ist fast rein; es wird durch Umkrystallisation aus Benzol + Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 204—205° erhalten. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

0.1644 g Sbst.: 0.4963 g CO<sub>2</sub>, 0.0983 g H<sub>2</sub>O. — 0.1940 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 756.5 mm).

$C_{28}H_{26}ON_2$ . Ber. C 82.72, H 6.45, N 6.90.  
Gef. » 82.33, » 6.69, » 6.89.

Die Verbindung ist in Mineralsäuren sehr leicht, in verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich, leichter in Eisessig. Die eisessigsäure Lösung färbt sich durch Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, Natriumbichromat) malachitgrün, aber die Färbung verschwindet schon beim Verdünnen mit Wasser. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung selbst bei langem Kochen nicht verändert.

Salze des [Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenons:

Salzsaures Salz,  $C_{28}H_{26}ON_2, 2 HCl$ . Dieses wird erhalten, wenn man in die Benzollösung der Base einen Strom trockener Salzsäure leitet; es fällt dabei als farbloser, stark hygroskopischer Niederschlag aus. Aus Alkohol + Äther erhält man es in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln, die im Vakuum getrocknet werden müssen.

0.1638 g Stbst.: 0.0975 g AgCl.

$C_{28}H_{26}ON_2, 2 HCl$ . Ber. Cl 15.12. Gef. Cl 14.72.

Durch Wasser wird die Base regeneriert. Das Salz verliert beim Erwärmen bis  $100^\circ$  die gesamte Salzsäure.

Pikrat,  $C_{28}H_{26}ON_2, 2 C_6H_3O_7N_3$ . Zu einer heißen Lösung der Base in Benzol wird eine alkoholische Pikrinsäurelösung zugefügt. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in citronengelben Krystallen aus, die aus Aceton + Alkohol umkrystallisiert werden können. Bei  $100^\circ$  getrocknet:

0.1608 g Stbst.: 0.3299 g  $CO_2$ , 0.0589 g  $H_2O$ .

$C_{28}H_{26}ON_2, 2 C_6H_3O_7N_3$ . Ber. C 55.54, H 3.73.  
Gef. » 55.95, » 4.10.

Bis-jodmethylat,  $C_{28}H_{26}ON_2, 2 CH_3J$ . — 1.5 g Tetramethyl-diamino-diphenyl-acenaphthenon werden mit 4 g Methyljodid und 30 ccm Methylalkohol 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Man erhält beim Versetzen der Lösung mit Ätherschwach gelb gefärbte Krystalle. Schmp.  $224-225^\circ$  unter Zersetzung. In Vakuum getrocknet:

0.1669 g Stbst.: 0.1128 g AgJ.

$C_{28}H_{26}ON_2, 2 CH_3J$ . Ber. J 36.79. Gef. J 36.62.

1-[Tetramethyldiamino-diphenylmethyl]-8-naphthoesäure  
(Formel VIII).

10 g [Tetramethyldiamino-diphenyl]-acenaphthenon werden mit einer Auflösung von 25 g gepulvertem Kali in 400 ccm Amylalkohol 4 Stunden lang gekocht. Man verdünnt nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Dampf mit viel Wasser und soviel verdünnter Schwefelsäure bis die Lösung nur schwach alkalisch reagiert. Beim vorsichtigen Neutralisieren des Filtrates mit sehr verdünnter Schwefelsäure

fällt die Amidosäure in farblosen Flocken aus. Sie kann aus Aceton + Alkohol oder Wasser umkrystallisiert werden. Schwach gelblich gefärbte Nadeln. Schmp. 260—262°.

0.1873 g Sbst.: 0.5445 g CO<sub>2</sub>, 0.1159 g H<sub>2</sub>O. — 0.1724 g Sbst.: 10.05 ccm N (25°, 761 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.21, H 6.65, N 6.60.  
Gef. » 79.29, » 6.92, » 6.41.

Die Verbindung ist leicht löslich in Säuren und Alkalien. Von konzentrierten Alkalien wird aus der Lösung das entsprechende Alkalisalz in farblosen Nadeln abgeschieden, die sich beim Verdünnen mit viel Wasser wieder auflösen. Das Bariumsalz zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus und wird durch Versetzen der schwach alkalischen Lösung der Säure mit Barytwasser erhalten.

[Tetramethyldiamido-diphenyl]- $\alpha$ -naphthyl-methan,  
C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

3 g [Tetramethyldiamino-diphenylmethyl]-naphthoesäure werden mit 6 g Baryhydrat aus einer Retorte in Vakuum destilliert. Das braunrote Destillat wird in Äther aufgenommen und der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Gelblich gefärbte Nadeln. Schmp. 161—162°. Es zeigt die Eigenschaften des Tetramethyldiamino-triphenyl-methans. Bleisuper-oxyd in schwefelsaurer oder essigsaurer Chloranil in alkoholischer Lösung oxydieren es zu »Naphthyl-malachitgrün«, dessen nähere Untersuchung mich noch beschäftigt.

0.1623 g Sbst.: 0.5057 g CO<sub>2</sub>, 0.1108 g H<sub>2</sub>O. — 0.1750 g Sbst.: 11.10 ccm N (21°, 758.5 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 85.22, H 7.42, N 7.37.  
Gef. » 84.98, » 7.63, » 7.15.

Anhydro-diresorcin-acenaphthenon (Formel IX).

3 g Acenaphthenchinon werden mit 4 g Resorcin und 3 g wasserfreiem Chlorzink 2 Stunden bis 180° erhitzt. Die braunrote Schmelze wird nach dem Pulverisieren mit Salzsäure gekocht und der Rückstand mit kalter verdünnter Kalilauge extrahiert. Beim Ansäuern der dunkelroten alkalischen Lösung fällt die Verbindung in braunen Flocken aus, die man in Äther aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand mit Alkohol, dann Eisessig und Tierkohle gekocht und das Filtrat mit Wasser gefällt. Man erhält so die Verbindung nach dem Trocknen als ziemlich hell gefärbtes, amorphes

Pulver. Leicht löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz. Unlöslich in Soda.

0.1957 g Subst.: 0.5607 g CO<sub>2</sub>, 0.0714 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 78.66, H 3.85.

Gef. » 78.14, » 4.08.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

#### 462. H. Wichelhaus: Über Schwefelfarbstoffe.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1910.)

Eine vor kurzem erschienene Abhandlung »Trockne Destillation von Cellulose«<sup>1)</sup> veranlaßt mich, schon jetzt auf einige Fragen zurückzukommen, deren Erledigung im ganzen noch mehr Material erfordern wird.

In meiner ersten Mitteilung über Schwefelfarbstoffe<sup>2)</sup>, bei Aufstellung der Hypothese, daß die einfachsten Farbstoffe dieser Art aus Cellulose entstanden sind, habe ich darauf Bezug genommen, daß Cross und Bevan durch Destillation von Cellulose »Phenole« erhielten (Cellulose, S. 68). Im Verfolg dieser Sache war zuerst die Bezeichnung »Phenole« aufzuklären, da ja durch Destillation von Holz viele phenolartige Körper entstehen (Mierzinski, Essigsäure. S. 62) und Kresol ein ständiger Begleiter des einfachsten Phenols ist, wenn dieses durch Fäulnis entsteht (Roscoe-Schorlemmer VII, S. 51). Ich habe daher die Firma C. A. F. Kahlbaum veranlaßt, Destillation reiner Baumwolle mit einer Menge von 20 kg auszuführen und selbst möglichst große Versuche vornehmen lassen.

Die so erhaltenen Destillate bestanden aus viel wäßriger Flüssigkeit und wenig öligter Masse; die 20 kg hatten 5.7 l der ersteren und etwa 1 l der schwereren Masse geliefert. Nach und nach wurde alles der folgenden Behandlung unterworfen.

Durch Schütteln mit Natronlauge wurden die Phenole gebunden und die nicht gebundenen Stoffe durch Äther möglichst entfernt. Dann wurden die Alkaliverbindungen durch Kohlensäure unter Druck zerlegt und wieder mit Äther ausgezogen. Die nach Entfernung des Äthers nun bleibenden Massen rochen deutlich nach Phenol; sie wurden mit Wasserdampf destilliert.

<sup>1)</sup> Erdmann und Schäfer, diese Berichte **43**, 2393 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 126 [1907].