

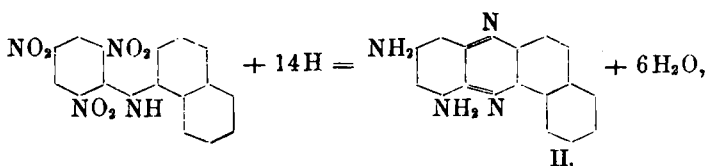
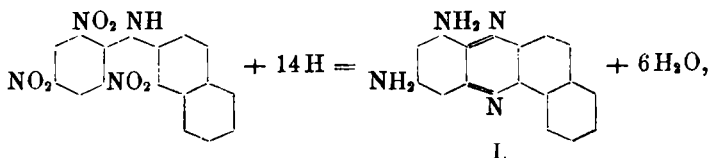
**338. F. Kehrmann und José Riera y Puntí:  
Synthese von Naphthophenazin-Derivaten.**

(Eingegangen am 9. August 1911.)

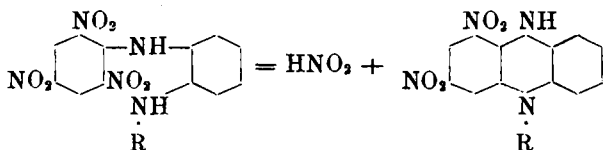
Theoretischer Teil.

Wenn man Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin oder Pikryl- $\beta$ -naphthylamin mit der berechneten Menge Zinnchlorür in salzsaurer, alkoholischer Lösung reduziert, so erhält man eine schmutziggrüne Flüssigkeit, welche die Chlorhydrate zweier Diamino-naphthophenazine enthält.

Der Vorgang entspricht den beiden folgenden Gleichungen:



und erinnert an die Synthesen von Azin-Derivaten aus Pikryl- $o$ -diaminen<sup>1)</sup>, welche mit der Abspaltung einer Nitro-Gruppe als HNO<sub>2</sub> verbunden sind.



und bei Gegenwart von Zinnchlorür und Salzsäure direkt zur Bildung von Azonium-Körpern führen.

Er unterscheidet sich dadurch von der älteren Synthese, daß der eine Azin-Stickstoff von der Nitro-Gruppe geliefert wird und daher nicht abgespalten wird, sondern am Aufbau des Moleküls teilnimmt.

Experimenteller Teil.

2,4-Diamino-naphthophenazin (Formel I, s. oben).

10 g Pikryl- $\beta$ -naphthylamin, 100 ccm Alkohol, 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 51 g krystallisiertes Zinnchlorür wurden solange

<sup>1)</sup> B. 26, 2372 [1893].

rückfließend zum Sieden erhitzt, bis eine dunkelgrüne Lösung entstanden war; dann wurde mit Wasser verdünnt und mit festem Kochsalz das grüne Zinndoppelsalz ausgesalzen. Dieses wurde abgesaugt, mit Salzwasser und dann mit reinem Wasser gewaschen, in Alkohol suspendiert, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Man erhält so einen mit Zinnsäurehydrat und dunklen Nebenprodukten verunreinigten flockigen Niederschlag, welcher abgesaugt, mit Wasser gewaschen, zuerst auf dem Tonteller und schließlich in gelinder Wärme getrocknet wurde. Durch Auskochen mit Nitrobenzol geht das Azin-Derivat in Lösung und krystallisiert aus dem roten Filtrat in ziegelroten, atlasglänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute betrug 2—3 g aus 10 g Nitrokörper. Die Krystalle enthalten Zinn in sehr fester Bindung, welches sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol nicht entfernen läßt.

Die Darstellung der reinen Base gelang jedoch ohne Schwierigkeit durch Erwärmen des nachstehend beschriebenen Acetyl-Derivates mit 60—80-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Verseifung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Ammoniak und Umkrystallisieren des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlages aus siedendem Nitrobenzol. Man erhielt so rote, atlasglänzende, blättrige Krystalle, welche gegen 320° unter partieller Zersetzung sublimieren, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther sehr wenig mit gelblich roter Farbe löslich, ziemlich gut in kochendem Nitrobenzol löslich sind. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist bräunlich-orangerot und geht durch stufenweises Verdünnen mit Wasser über fuchsinrot in schmutziggriin über, indem sich das dunkelgrüne einsäurige Sulfat fast völlig ausscheidet. Zur Analyse wurde der Körper bei 110—120° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_4$ . Ber. C 73.84, H 4.61, N 21.54.  
Gef. » 73.51, » 4.97, » 21.70.

Zur Darstellung des Diacetyl-Derivates erhitzt man die oben erwähnte zinnhaltige Base mit Acetanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat bis zum Farbenumschlag in Gelb auf dem Wasserbade, zersetzt mit Wasser, filtriert, trocknet und krystallisiert aus kochendem Diphenylamin, welches die Verbindung unter Zurücklassung von Zinnoxid mit goldgelber Farbe gut löst. Das erstarrte Filtrat wird mit Alkohol ausgezogen, der ungelöste Anteil mit Alkohol ausgekocht, filtriert und getrocknet. Man erhält so große, goldglänzende, strohgelbe Krystallblätter, welche gegen 340° unter teilweiser Zersetzung schmelzen und in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sehr wenig mit gelber Farbe, gut in siedendem Nitrobenzol und noch besser in Diphenylamin löslich sind. Die schmutzig-rotviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz schnell verseift. Wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$C_{20}H_{16}N_4O_2$ . Ber. C 69.77, H 4.65.  
Gef. > 70.17, > 5.18.

Versetzt man die heiße Lösung der Verbindung in Nitrobenzol mit Dimethylsulfat, so tritt keine Addition am Azin-Stickstoff ein. Es entsteht nicht einmal spurenweise die Azonium-Verbindung. Die Ursache ist wohl ohne Zweifel sterische Beeinflussung; wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

### 1.3-Diamino-naphthophenazin (Formel II, S. 2618).

Wenn man Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin in der beim  $\beta$ -Derivat beschriebenen Art und Weise mit Zinnchlorür behandelt und die getrocknete, unreine Azin-Base mit Nitrobenzol oder auch mit Xylol auskocht, so erhält man, ganz wie bei dem Isomeren, eine zinnhaltige Verbindung in undeutlichen, dunkelroten Krystallkörnern. In reinem Zustande stellt man sie durch Verseifen ihrer Acetyl-Verbindung und Umkrystallisieren aus Xylol dar. Die erhaltenen dunkelroten, körnigen Kryställchen sublimieren unter Zersetzung bei 290–300°; sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform nicht unbeträchtlich mit orangeroter Farbe, in kochendem Xylol und Nitrobenzol ziemlich gut mit roter Farbe löslich. Die braunrote Lösung in konzentrierter Schwefelsäure geht durch stufenweisen Zusatz von Wasser über bordeauxrot in schmutziggrün über, indem das einsäurige Sulfat ausfällt. Zur Analyse wurde die Base bei 120° getrocknet.

$C_{16}H_{12}N_4$ . Ber. C 73.84, H 4.61.  
Gef. > 73.43, > 4.94.

Die Ausbeute war bedeutend geringer als diejenige des isomeren Körpers und betrug etwa  $\frac{1}{2}$ –1 g ausgehend von 10 g Pikryl-Derivat.

Das Diacetyl-Derivat wurde nach der beim Isomeren beschriebenen Methode zinnfrei erhalten und zur völligen Reinigung aus einem Gemisch von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Benzol umkrystallisiert. Es bildet kleine, gelbe Nadeln, welche bei 320° unter Zersetzung schmelzen und in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Benzol ziemlich gut mit gelber Farbe und deutlicher, grüner Fluorescenz löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe, welche durch Verdünnen mit Wasser und Erwärmen in bordeauxrot übergeht, indem Verseifung eintritt. Zur Analyse wurde bei 120° getrocknet.

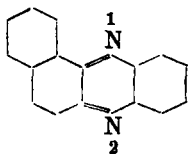
$C_{20}H_{16}N_4O_2$ . Ber. N 16.27. Gef. N 16.05.

1.3-Diamino-methyl-  
naphthophenazonium-Salze,



Während, wie bereits weiter vorn erwähnt, das Diacetyl-Derivat des 2.4-Diaminonaphthophenazins zur Aufnahme von Methylsulfat nicht

fähig ist, addiert die 1.3-Verbindung dasselbe ganz leicht in Nitrobenzol-Lösung unter Bildung der entsprechenden Azonium-Verbindung. Diese Tatsachen werden verständlich, wenn man sich daran erinnert, daß im Naphthophenazin nur der mit 2 bezeichnete Azin-Stickstoff



Methylhalogen oder -sulfat anlagert; der andere ist offenbar durch die Besetzung der einen *ortho*-Stelle durch den zweiten Benzolkern des Naphthalins sterisch behindert. Nimmt man nun an, daß eine Acetamino-Gruppe an entsprechender Stelle denselben Einfluß ausüben kann, so sieht man ein, daß dann im 2.4-Diacetaminonaphthophenazin überhaupt keine Addition mehr stattfinden wird, während das 1.3-Derivat ebenso additionsfähig sein wird, wie Naphthophenazin.

1 g Diacetyl-Derivat wurde in der eben ausreichenden Menge Nitrobenzol siedend gelöst, nach dem Abkühlen auf 150° mit einigen Tropfen Dimethylsulfat versetzt und während einiger Minuten bei dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen fiel durch Äther das Additionsprodukt aus. Es wurde in Wasser gelöst, mit konzentrierter Salzsäure versetzt, zur Verseifung einige Zeit gekocht und nach Abstumpfen der freien Säure mit Kochsalz ausgesalzen. Der Niederschlag wurde durch Umlösen aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in feinen, dunkelroten Nadeln krystallisiert erhalten. Die wäßrige Lösung ist dichroitisch, in dicken Schichten schmutzig-rot, in dünnen olivengrün. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzig-bordeauxroter Farbe, welche auf Wasserzusatz über violettrot nach olivenbraun verändert wird.

Das Chloroplatinat fällt auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff zur wäßrigen Lösung des Chlorids als feinkristallinischer, grauschwarzer Niederschlag aus. Es wurde zur Analyse bei 120° getrocknet.

$(C_{17}H_{15}N_4Cl)_2 + PtCl_4$ . Ber. C 42.58, H 3.13, Pt 20.35.  
Gef. » 42.52, » 3.26, » 20.41.

Mülhausen i. Els., 25. Juni 1910. Chemie-Schule.