

Beim Erhitzen einer Lösung von Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin in der 5-fachen Menge Benzoylchlorid tritt nach anfänglich heftiger Reaktion schnell Verfärbung ein, worauf sich nach kurzem Sieden glitzernde Nadelchen von α,β -Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid in einer Menge von etwa $\frac{1}{5}$ des Gewichts des Azokörpers ausscheiden. Ein unter Ausschluß des Luft-Sauerstoffs durchgeführter Versuch verlief in der gleichen Weise. Der Oxydation der Azoverbindung muß also irgendeine Reduktion parallel gehen. Als weitere Umwandlungs- bzw. Spaltprodukte des Azokörpers konnten noch folgende Substanzen isoliert werden: Monochlor-1.2-diphenyl- α,β -naphthimidazol (III?), *ang.*-Naphtho-phenazin, Benzanilid, Dibenzoyl-anilin, *N*-Benzoyl-phenyl- β -naphthylamin, Benzol, Chlorwasserstoff und Stickstoff. Wären nur Monochlor-1.2-diphenyl- α,β -naphthimidazol und Benzanilid als Hauptprodukte, neben dem Triazoliumsalz, gebildet, so könnte der Reaktionsverlauf als Disproportionierung des Benzolazo-phenyl- β -naphthylamins unter gleichzeitiger Chlorierung des primär entstehenden *N*²-Phenyl-naphthylendiamins-(1.2) gedeutet werden. Die Entstehung geringer Mengen *ang.*-Naphtho-phenazins durch Säure-Spaltung des Azokörpers wäre als gleichzeitig verlaufende Nebenreaktion ohne weiteres verständlich, zumal nach unseren Beobachtungen Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin durch Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung selbst beim Stehen bei 15–20° in Naphtho-phenazin und Anilin gespalten wird. Das Auftreten von *N*-Benzoyl-phenyl- β -naphthylamin, Benzol und Stickstoff fügt sich aber nicht in ein solches Reaktionsschema ein. Wie weiter unten beschrieben, führt Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin bereits in der Kälte zu glatter Abspaltung von Phenyl-diazoniumchlorid. Durch Einwirkung siedenden Benzoylchlorids auf den Azokörper könnte unter gleichzeitiger Bildung von *N*-Benzoyl-phenyl- β -naphthylamin ebenfalls Phenyl-diazoniumchlorid abgespalten werden, das dann, indem es selbst zu Benzol und Stickstoff reduziert wird, noch unveränderten Azokörper zum Triazoliumsalz oxydiert³⁾. Versuche, Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin mit zugesetztem Phenyl-diazoniumchlorid zum Triazoliumchlorid zu oxydieren, lieferten zwar nie mehr als Spuren Triazoliumsalz, bewiesen aber die Möglichkeit einer solchen Oxydation. Auch ein Zusatz von Phenyl-diazoniumchlorid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Azokörper führte zu keiner eindeutigen Ausbeute-Steigerung.

Besonderen Einfluß hat auf den Reaktionsverlauf zwischen Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin und Benzoylchlorid die Reaktions-Temperatur. Beim Kochen unter Rückfluß tritt Bildung des Triazoliumsalzes in den Vordergrund, bei Zimmer-Temperatur tritt sie gegenüber der Azin-Spaltung vollkommen zurück. So waren z. B. nach 3 Monate langem Stehen mit Benzoylchlorid bei Zimmer-Temperatur 75 % des Azokörpers in *ang.*-Naphtho-phenazin und Benzanilid übergegangen, während Triazoliumsalz in gerade chemisch nachweisbaren Spuren gebildet war.

Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Azokörper in Gegenwart von Pyridin in der Wärme konnten nur etwa 35 % als Benzolazo-(*N*-benzoyl)-phenyl- β -naphthylamin abgeschieden werden. Neben beträchtlichen Mengen Triazoliumsalz entsteht unter

³⁾ Über die oxydierende Wirkung von Diazoniumverbindungen s. neuere Arbeiten von A. Quilico, Gazz. chim. Ital. **61**, 326 [1931].

diesen Bedingungen wahrscheinlich unter Eintritt des Benzoylrestes, wie aus Versuchen mit *p*-Chlor-benzoylchlorid hervorgeht, ein zweites Chlorid, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Anwendung von Acetyl-, Phenyl-essigsäure- und Phosphoroxychlorid bewirkte keine Triazoliumsalz-Bildung, während bei Einwirkung von Thionylchlorid und Crotonylchlorid geringe Mengen Triazoliumsalz entstanden. Besonders begünstigt wird die Bildung von Triazoliumsalz durch *p*-Toluol-sulfochlorid. Nach 24 Stdn. langem Sieden hatten sich bei Verwendung von Xylol als Lösungsmittel etwa 70% des Azokörpers als rohes α , β -Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazolium-*p*-toluolsulfonat abgeschieden. Sulfurylchlorid reagiert selbst bei guter Kühlung mit Kältemischung sehr heftig mit Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin unter Abspaltung von Phenyl-diazoniumchlorid und Bildung von Chlorierungs- bzw. Chloradditionsprodukten des Phenyl- β -naphthylamins. Triazoliumsalz entsteht hierbei nicht. Während das abgespaltene Phenyl-diazoniumchlorid durch Verkochen zu Phenol charakterisiert werden konnte, gelang die Isolierung eines einheitlichen chlor-haltigen Spaltproduktes nicht. Aus dem erhaltenen Gemisch der Halogenderivate des Phenyl- β -naphthylamins konnten durch Erhitzen der Lösung in Eisessig mit geschmolzenem Natriumacetat geringe Mengen eines Gemisches von 2-Anilino-3-chlor- α -naphthochinon und 2-[*p*-Chlor-anilino]-3-chlor- α -naphthochinon gewonnen werden. Die entsprechenden Reaktionsprodukte aus Sulfurylchlorid und Benzolazo-[*p*-chlor-phenyl]- β -naphthylamin lieferten bei der gleichen Behandlung einheitliches 2-[*p*-Chlor-anilino]-3-chlor- α -naphthochinon. Sulfurylchlorid wirkt also lediglich chlorierend und spaltend auf Azoverbindungen von Aryl- β -naphthylaminen ein. Bei vorsichtiger Chlorierung in Eisessig suspendierten Benzolazo-phenyl- β -naphthylamins mit elementarem Chlor⁴⁾ ließ sich ebenfalls Abspaltung von Phenyl-diazoniumchlorid nachweisen und ein Zwischenprodukt fassen, das beim Behandeln mit Natriumacetat geringe Mengen chlorierter Anilino- α -naphthochinone lieferte. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Phenyl- β -naphthylamin führte zu Substanzen von gleichen Eigenschaften und gleichem Verhalten wie das beschriebene chlor-haltige Spaltprodukt aus Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin. Dagegen reagiert Sulfurylchlorid mit Diphenylamin glatt unter Bildung eines Tetrachlor-diphenylamins, das wohl als 2.4.2'.4'-Tetrachlor-diphenylamin anzusprechen und auf diese Weise sehr bequem zugänglich ist. Bei Versuchen, die Diazokomponente des Benzolazo-phenyl- β -naphthylamins in bekannter Weise durch Einwirkung von Salpetersäure⁵⁾ abzuspalten, erhielten wir ein Tetranitro-phenyl- β -naphthylamin, das auch bei Anwendung von [*p*-Chlor-benzolazo]-phenyl- β -naphthylamin entstand, während Salpetersäure das Benzolazo-[*p*-chlor-phenyl]- β -naphthylamin in di- bzw. trinitriertes [*p*-Chlor-phenyl]- β -naphthylamin überführte. Die unter dem Einfluß von Schwefelsäure und Salzsäure leicht eintretende Azin-Spaltung der Azoderivate von Aryl- β -naphthylaminen tritt also bei Gegenwart von Salpetersäure vollkommen zurück.

An Azoverbindungen des *p*, *p'*-Ditolylamins durchgeführte Versuche zur Gewinnung von Benzo-2.3-diaryl-1.2.3-triazoliumsalzen führten bei Anwendung von Amylnitrit als Oxydationsmittel zum

⁴⁾ vergl. hierzu J. W. Marshall, B. 28, 333 [1895].

⁵⁾ Houben-Weyl, Arbeitsmethoden d. organ. Chemie. 2. Aufl. [1924], 4, 599.

Ziel. Jedoch verläuft die Reaktion nicht im entferntesten so glatt wie bei den Azoverbindungen der Aryl- β -naphthylamine. Nur durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure konnte die aus 2-Benzolazo-4,4'-dimethyl-diphenylamin gebildete Benzo-2-phenyl-3-*p*-tolyl-6-methyl-1,2,3-triazoliumverbindung abgeschieden werden. Anwendung zu großer Mengen Amylnitrit bewirkt Bildung von *o, o'*-Dinitro-di-*p*-tolylamin, für dessen Herstellung ein gutes Verfahren gefunden wurde.

Hrn. Direktor Dr. G. Kränzlein von der I.-G. Farben-Industrie danken wir bestens für die Überlassung von Phenyl- β -naphthylamin.

Beschreibung der Versuche ⁶⁾.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf 1-Benzolazo-*N*-phenyl-naphthylamin-(2).

a) Bei Siedetemperatur: 20 g Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin wurden mit 100 ccm siedenden Benzoylchlorids so zur Reaktion gebracht, daß das von dem entweichendem Stickstoff und Chlorwasserstoff mitgeführte Benzol durch Kühlung mit Äther-Kohlensäure ausgefroren werden konnte. Zur Abtrennung des ausgefrorenen Benzols von großen Mengen mitgerissenen Benzoylchlorids wurde das Benzol des Kondensats über 50-proz. Natronlauge mit Wasserdampf übergetrieben. Es erstarrte beim Abkühlen mit Eiswasser und wurde nach Pritzker und Jungkunz⁷⁾ als Benzol-Nickelcyanur-ammin abgeschieden. Aus dem sich schnell verfarbenden siedenden Ansatz krystallisierten nach etwa 3—5 Min. glitzernde Nädelchen von α, β -Naphtho-2,3-diphenyl-1,2,3-triazoliumchlorid. Die Ausbeute hieran betrug durchschnittlich zusammen mit den bei der weiteren Aufarbeitung gewonnenen Mengen 5 g, identifiziert durch das bei 244—245^o schmelzende Pikrat und durch Reduktion zum Ausgangsmaterial. Der aus dem Filtrat vom heiß abgosaugten Triazoliumchlorid beim Stehen erhaltenen, schwach orange-farbenen Ausscheidung a wurde durch Auskochen mit Wasser noch beigemengtes Triazoliumchlorid entzogen, und der so erhaltene Rückstand nach Auskochen mit Alkohol, dem etwas konz. Ammoniak zugesetzt war, aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert. Weie, seidige, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 207,5—208,5^o.

27,9 mg Sbst.: 79,7 mg CO₂, 10,8 mg H₂O. — 31,2 mg Sbst.: 2,20 ccm N (20^o, 743 mm). — 0,2097 g Sbst.: 0,0859 g AgCl.

C₂₃H₁₅N₂Cl. Ber. C 77,8, H 4,3, N 7,9, Cl 10,0.

Gef. „ 77,7, „ 4,3, „ 8,0, „ 10,1.

Das so erhaltene Monochlor-1,2-diphenyl- α, β -naphthimidazol war weder mit dem von uns aus *N*²-[*p*-Chlor-phenyl]-naphthylendiamin-(1,2) und Benzoylchlorid gewonnenen (Schmp. 206—207^o), noch mit dem aus *N*²-Phenyl-naphthylendiamin-(1,2) und *p*-Chlor-benzoylchlorid dargestellten Produkt (Schmp. 184—185^o) identisch. Da wir bei Einwirkung von siedendem Benzoylchlorid auf Benzolazo-[*p*-chlor-phenyl]- β -naphthylamin ein dichloriertes 1,2-Diphenyl- α, β -naphthimidazol isolieren

⁶⁾ Hier werden nur die wesentlichsten Versuche wiedergegeben, weitere Einzelheiten s. G. Wolf, Dissertat., Marburg 1932. ⁷⁾ Chem.-Ztg. 48, 455 [1924].

konnten, tritt die Chlorierung wahrscheinlich im Naphthalinkern ein. Versuche zur Synthese des Monochlor-1.2-diphenyl- α , β -naphthimidazols (III) führten nicht zum Ziel.

Durch Fällen der Mutterlaugen von Abscheidung a mit absolutem Äther konnten weitere Mengen Monochlor-1.2-diphenyl- α , β -naphthimidazol, der Rest durch Zusatz einer ätherischen Chlorwasserstoff-Lösung (Überschuß vermeiden!) abgeschieden werden. Durchschnittliche Gesamtausbeute etwa 3 g. Sättigung der verbleibenden ätherischen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff bewirkte sodann Abscheidung von etwa 0.7 g salzsaurem *ang.*-Naphthophenazin. Zur weiteren Verarbeitung wurde nach Verdampfen des Äthers das Benzoylchlorid im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit 750 ccm Äther aufgenommen, wobei geringe Mengen eines braunen, amorphen Produktes zurückblieben. Aus den beim fraktionierten Einengen der ätherischen Lösung angefallenen Krystallisaten konnten Dibenzoylanilin, *N*-Benzoyl-phenyl- β -naphthylamin und Benzanilid isoliert werden. Nach völligem Verdampfen des Äthers hinterblieb schließlich Benzoesäure-anhydrid. Die annähernden Mengen des in den Krystallisaten enthaltenen *N*-Benzoyl-phenyl- β -naphthylamins wurden in der Weise bestimmt, daß man durch 1-stdg. Kochen mit der siebenfachen Menge 4-proz. methylalkohol. Kalilauge verseifte, das gebildete Gemisch von Benzanilid und Phenyl- β -naphthylamin durch Zusatz von Wasser fällte und nach dem Trocknen mit Äther auszog, wobei die Hauptmenge Benzanilid zurückblieb. Aus der ätherischen Lösung fällte man das Phenyl- β -naphthylamin als salzsaures Salz. Durchschnittliche Ausbeute 1.5 g.

b) Bei Zimmer-Temperatur: Ein in einem Reagensglas eingeschmolzener Ansatz von 1.7 g Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin und 8.5 ccm chlorwasserstoff-freiem Benzoylchlorid hinterließ beim Absaugen nach 8 Wochen langem Stehen 1.0 g Gemisch von salzsaurem *ang.*-Naphthophenazin und Benzanilid, das durch Herauslösen des Benzanilids mit heißem Benzol getrennt wurde. Hierbei in Lösung gegangenes Naphthophenazin wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff gefällt. Dem angewandten Benzoylchlorid konnten mit Wasser sehr geringe Mengen α , β -Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid entzogen werden. Der wäßrige Auszug enthielt aber noch geringe Mengen einer Substanz, die auf Zusatz von Ammoniak Ausfallen eines moosgrünen Niederschlags bewirkte.

Ätherische Lösungen der Komponenten schieden selbst nach 4 Monate langem Stehen kein salzsaures Naphthophenazin aus. Bei Aufarbeitung eines Ansatzes von 0.8 g Azokörper und 5 ccm Benzoylchlorid nach 5-tägigem Stehen erhielten wir 0.5 g Gemisch der Spaltprodukte.

c) In Gegenwart von Pyridin: Ein $1/2$ — $3/4$ Stdn. in einem 150—160° heißem Ölbad unter Rückfluß erhitzter Ansatz von 20 g Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin, 10 ccm Pyridin und 10 ccm Benzoylchlorid hatte, mit 100 ccm Methylalkohol versetzt, nach 1-stdg. Stehen 8.1 g Benzolazo-*N*-benzoyl-phenyl- β -naphthylamin abgeschieden. Aus Eisessig rubinrote, derbe Krystall-Aggregate vom Schmp. 186—187°.

32.8 mg Sbst.: 2.82 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{25}H_{21}ON_3$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.9.

Nach Abtreiben des methylalkohol. Filtrats mit Wasserdampf krystallisierten aus der wäßrigen Lösung 3.2 g schwach gelbgrünstichige Blättchen

vom Zers.-Pkt. 328—330° aus. Durch Auskochen des bei der Wasserdampf-Destillation zurückgebliebenen Harzes mit Wasser konnten weitere Mengen erhalten werden. Bei Fällung der Mutterlaugen dieses Produktes mit Bichromat-Lösung schieden sich 6.4 g α , β -Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid aus. Aus dem harzigen Rückstand konnten noch 0.2 g Monochlor-1.2-diphenyl- α , β -naphthimidazol, etwas Naphthophenazin und Benzanilid isoliert werden. In dem Produkt vom Zers.-Pkt. 328—330° liegt ein Chlorid vor, das entsprechende Pikrat schmilzt bei 228° bis 229°. (Näheres s. Wolf, a. a. O.).

Einwirkung von *p*-Toluol-sulfochlorid auf Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin.

Beim Kochen einer Lösung von 2 g Azokörper, 4 g *p*-Toluol-sulfochlorid und 20 ccm Xylol begann bereits nach 15 Min. die Abscheidung von α , β -Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazolium-*p*-toluolsulfonat. Erst nach etwa 8-stgd. Sieden war die Lösungsfarbe des Azokörpers nicht mehr wahrzunehmen. Nach 10 Stdn. hatten sich 2.6 g gut krystallisiertes Triazoliumsalz abgeschieden. Farblose Krystalle aus Wasser bzw. aus Alkohol-Äther. Schmp. 225—226° (orangefarbene Schmelze). Das gleiche Produkt entstand bei Umsetzung wäßriger Lösungen von α , β -Naphtho-2.3-diphenyl-1.2.3-triazoliumchlorid und *p*-Toluol-sulfonsäure.

Reaktionen mit Sulfurylchlorid.

a) Benzolazo-phenyl- β -naphthylamin: Beim Versetzen von 3.2 g in Äther suspendiertem, mit Eiswasser gut gekühltem Azokörper mit 6 ccm Sulfurylchlorid schieden sich sofort 1.3 g Phenyl-diazoniumchlorid aus, das durch Verkochen zu Phenol und Überführung des letzteren in Benzoesäure-phenylester identifiziert wurde. Durch Einengen des ätherischen Filtrats vom Phenyl-diazoniumchlorid erhielt man 2.9 g fast farblose Krystalle und 0.3 g weniger reines Produkt. Nach Umkrystallisieren aus absol. Äther oder aus Benzol-Petroläther farblose Krystalle, die, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, bei etwa 130° schmolzen und sich bei längerem Aufbewahren unter Dunkelfärbung zersetzten. Das gleiche Produkt entsteht, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen die dem Azokörper äquivalente Menge Phenyl- β -naphthylamin zur Reaktion bringt. Die Aufarbeitung kann auch in der Weise geschehen, daß man einen Teil des Reaktionsproduktes durch Abkühlen mit einer Kälte-Mischung zur Abscheidung bringt, sodann das überschüssige Sulfurylchlorid durch Zusatz von Eis zersetzt und die mit Wasser gewaschene ätherische Lösung fraktioniert einengt.

Das Reaktionsprodukt vom Zers.-Pkt. etwa 130° ist schwefel-frei. Chlor-Bestimmungen an verschiedenen Präparaten lieferten keine eindeutigen Werte. Nach $\frac{1}{2}$ -stgd. Erwärmen mit der doppelten Menge wasser-freiem Natriumacetat und der 20-fachen Menge Eisessig im siedenden Wasserbade schied das vom Kochsalz heiß getrennte Filtrat beim Erkalten etwa $\frac{1}{8}$ der Menge des angewandten Ausgangsmaterials in Form roter, metallisch glänzender Kryställchen ab. Nach 2-maligem Umlösen aus Eisessig schmolz das Produkt nach vorhergehendem Sintern von 206—207° und zeigte gleiches Verhalten wie ein aus 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon gewonnenes Vergleichs-Präparat mit 2-Anilino-3-chlor-1.4-naphthochinon, dessen Schmp. bei 211—212° lag⁸⁾. Durch

⁸⁾ 207—208°: Plagemann, B. 15, 485 [1882]; 202°: Knapp u. Schultz, A. 210, 190 [1881]; 202—203°: Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2936 [1926].

mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und auch aus Nitro-benzol stieg der Schmelzpunkt schließlich auf 208—209°. Eine Mischprobe zeigte keine Schmp.-Depression, wohl aber deutete eine um 1.8% zu hoch ausgefallene Chlor-Bestimmung auf Beimengung eines höher chlorierten Anilino-naphthochinons.

b) Benzolazo- $[p\text{-chlor-phenyl}]\text{-}\beta\text{-naphthylamin}$: Der Zers.-Pkt. der in analoger Weise sowohl aus dem Azokörper als auch aus dem $[p\text{-Chlor-phenyl}]\text{-}\beta\text{-naphthylamin}$ erhaltenen Reaktionsprodukte lag bei etwa 150°. Durch Einwirkung von geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig entstand in rund $\frac{1}{5}$ der Menge des Ausgangsmaterials 2- $[p\text{-Chlor-anilino}]\text{-}3\text{-chlor-1.4-naphthochinon}$, das nach Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitro-benzol bei 261—262° schmolz. Ein aus $p\text{-Chlor-anilin}$ und 2.3-Dichlor-1.4-naphthochinon gewonnenes Vergleichs-Präparat besaß denselben Schmp. (266° nach Fries und Ochwat⁹⁾).

c) Diphenylamin: Beim Vermischen einer gut gekühlten Lösung von 6.8 g Diphenylamin in 100 ccm absol. Äther mit einer solchen von 20 ccm Sulfurylchlorid in der 5-fachen Menge Äther trat vorübergehende Orange-färbung, danach vorübergehende milchige Trübung unter Aufhellung ein. Die durch Absaugen des Äthers unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit gewonnenen Krystall-Fractionen des Chlorierungs-Produktes wurden mit Petrol-äther gewaschen und aus der 10-fachen Menge Eisessig umgelöst. Farblose, seidenglanzende, lange Nadeln vom Schmp. 141—142°. Ausbeute an reinem Tetrachlor-diphenylamin 7.2 g.

31.0 mg Sbst.: 1.35 ccm N (18°, 734 mm). — 0.1064 g Sbst.: 0.1987 g AgCl.
 $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{NCl}_4$. Ber. N 4.6, Cl 46.2. Gef. N 4.9, Cl 46.2.

Einwirkung von Salpetersäure auf Azoverbindungen von Aryl- $\beta\text{-naphthylamin}$ en.

Beim Erkalten eines 3—5 Min. gekochten Ansatzes von 3 g Benzolazo-phenyl- $\beta\text{-naphthylamin}$, 150 ccm Eisessig und 15 ccm konz. Salpetersäure schieden sich 2.3 g gelbe Nadelchen aus, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig oder Nitro-benzol nach vorhergehendem Sintern und Dunkel-färbung unt. Zers. bei 254—255° schmolzen. In alkohol. Kalilauge unter Rotfärbung löslich. Der Analyse nach liegt ein Tetranitro-phenyl- $\beta\text{-naphthylamin}$ vor.

36.6 mg Sbst.: 64.2 mg CO_2 , 7.1 mg H_2O . — 27.9 mg Sbst.: 4.35 ccm N (20°, 735 mm).
 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_5$. Ber. C 48.1, H 2.3, N 17.5.
 Gef. „ 47.8, „ 2.2, „ 17.6.

Bei weiterer Aufarbeitung des Ansatzes konnte Bildung von Triazoliumsalz nicht nachgewiesen werden. Bei Ersatz der konz. Salpetersäure durch konz. Schwefelsäure trat ausschließlich Spaltung in Naphthophenazin und Anilin ein. Aus $[p\text{-Chlor-benzolazo}]\text{-phenyl-}\beta\text{-naphthylamin}$ erhielten wir das gleiche Tetranitro-phenyl- $\beta\text{-naphthylamin}$.

Benzolazo- $[p\text{-chlor-phenyl}]\text{-}\beta\text{-naphthylamin}$ ging in ein Trinitro- $[p\text{-chlor-phenyl}]\text{-}\beta\text{-naphthylamin}$ über. Hierbei darf aber nur gerade aufgekocht werden, da der Ansatz sonst nichts ausscheidet. Aus Eisessig rotgelbe Nadeln, die unt. Zers. bei 239—240° schmelzen.

0.1223 g Sbst.: 15.7 ccm N (22°, 744 mm). — 0.0956 g Sbst.: 0.0364 g AgCl.
 $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_4\text{Cl}$. Ber. N 14.4, Cl 9.2. Gef. N 14.6, Cl 9.4.

⁹⁾ B. 56, 1299 [1923].

Aufarbeitung eines nur auf 50–60° erwärmten Ansatzes lieferte orange-farbene Nadeln von der Zusammensetzung eines Dinitro- $[p$ -chlor-phenyl]- β -naphthylamins (Schmp. 199–200°).

Benzo-2-phenyl-3- p -tolyl-6-methyl-1.2.3-triazoliumsalze.

2-Benzolazo-4.4'-dimethyl-diphenylamin schied sich bei Kupelung des p, p' -Ditolylamins in alkohol. Lösung als dunkles, metallisch glänzendes Öl ab. Nach Abgießen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol wurde in Äther aufgenommen, mit Natronlauge durchgeschüttelt und nach Trocknen über Natriumsulfat der Äther verdampft. Krystallisiert konnte der Azokörper nicht erhalten werden, auch nicht durch Reduktion aus dem weiter unten beschriebenen Benzo-2-phenyl-3- p -tolyl-6-methyl-1.2.3-triazoliumchlorid. Aus der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkohol. Lösung des Azokörpers krystallisierte nach kurzem Erhitzen beim Erkalten das gelbe salzsaure 3.4-Tolazin aus. Das daraus gewonnene Azin schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 154–155° und war mit einem nach O. Fischer¹⁰⁾ durch Oxydation von o -Amino- p, p' -ditolylamin gewonnenen Vergleichs-Präparat identisch.

Ein Ansatz von 10 g 2-Benzolazo-4.4'-dimethyl-diphenylamin, 10 ccm Amylnitrit und 50 ccm Eisessig wurde nach kurzem Aufkochen mit der gleichen Menge Wasser versetzt und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die nach dem Erkalten klar filtrierte Lösung fällte man fraktioniert mit einer kalt gesättigten, wäßrigen Lösung von Pikrinsäure (etwa 4 g rohe Pikrate). Die Pikrate verrieb man zunächst mit Methylalkohol, wobei unreinere Fraktionen ölig werden. Die Hauptmenge der fest zurückgebliebenen Pikrate schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol von 156,5 bis 157,5° (gelbe Nadelchen).

0.1124 g Sbst.: 0.2440 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.1671 g Sbst.: 23.6 ccm N (20°, 744 mm).

C₂₆H₂₀O₇N₆. Ber. C 59.1, H 3.8, N 15.9.
Gef. „ 59.2, „ 4.1, „ 16.1.

Das durch Zersetzen des Pikrates mit Salzsäure gewonnene Chlorid ist leicht löslich in Wasser. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol-Äther schmolzen die farblosen Nadelchen nach vorhergehender Verfärbung und Sintern unt. Zers. von 196–197°. Die wäßrige Lösung schied beim Behandeln mit Schwefelammonium das 2-Benzolazo-4.4'-dimethyl-diphenylamin wieder ölig ab.

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin.

Die Dinitrierung des p, p' -Ditolylamins läßt sich sehr schnell und bequem in Eisessig-Lösung mit Amylnitrit und konz. Salpetersäure durchführen. Versetzt man in Eisessig gelöstes Ditolylamin mit Amylnitrit oder mit konz. Salpetersäure, so erfolgt in keinem Fall in der Kälte Ausscheidung eines Reaktionsproduktes, während sich bei Anwesenheit beider Reagenzien augenblicklich rote Nadeln von Dinitro-ditolylamin abscheiden. Die gleiche Wirkung erzielt man auch durch Zusatz von Natriumnitrit.

¹⁰⁾ B. 27, 2781 [1894].

Eine gut gekühlte Lösung von 1 g *p,p'*-Ditolylamin und 2 ccm konz. Salpetersäure in 10 ccm Eisessig schied auf Zusatz von 1 ccm Amylnitrit 1.2 g 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylamin aus. Aus Eisessig oder Benzol bichromat-farbene Nadeln vom Schmp. 197—198° [Wieland¹¹⁾: 192—193°]. Bei Destillation mit der 20-fachen Menge Zinkstaub ging ein braunes, erstarrendes Öl über, dem durch Behandeln mit verd. Salzsäure das oben beschriebene 3.4-Tolazin entzogen werden konnte. Aus der sauren Lösung durch Zusatz von Ammoniak gefällt, besaß es nach Umkrystallisieren aus Alkohol den angegebenen Schmelzpunkt.

¹¹⁾ B. 53, 224 [1920].