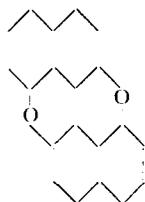


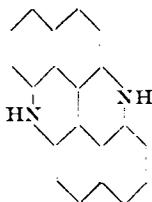
## 60. Alfred Rieche, Walter Rudolph und Richard Seifert: Über Dinaphthylendiimin und Dehydrodinaphthylendiimin.

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Farbenfabrik, Wolfen.]  
(Eingegangen am 22. Februar 1940.)

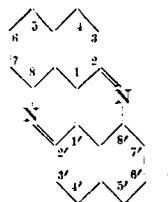
Das Dinaphthylendioxyd (I) ist seit langem bekannt<sup>1)</sup> und vor allem, durch die Arbeiten von Pummerer und seinen Mitarbeitern in seiner Konstitution aufgeklärt, leicht zugänglich gemacht und eingehend untersucht worden<sup>2)</sup>. Das entsprechende Stickstoffanalogon, das Dinaphthylendiimin (II), und auch sein Dehydrierungsprodukt, das Dehydrodinaphthylendiimin (III), sind bisher noch nicht beschrieben worden.



I.  
Dinaphthylendioxyd

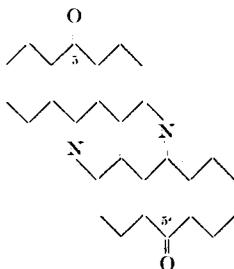


II.  
Dinaphthylendiimin



III.  
Dehydrodinaphthylendiimin

Das Ringsystem des Dehydrodinaphthylendiimins ist übrigens im Flavanthren enthalten, das als ein 5,5'-Chinon eines 6,7,6',7'-Dibenzo-dehydrodinaphthylendiimins aufzufassen ist:



Mannigfache Versuche wurden angestellt, um zu diesem Grundkörper des Flavanthrens zu gelangen; sie waren aber zunächst alle erfolglos. Die von uns unternommenen Versuche sollen hier kurz geschildert werden, da sie teils zu anderen interessanten Verbindungen führten, teils neue Einblicke in die Reaktionsweise der Dinaphthyl-(1,1')-Verbindungen vermitteln.

Die Versuche, im Dinaphthylendioxyd die Sauerstoffatome durch Stickstoff zu ersetzen — etwa durch energische Behandlung mit Ammoniak — schlugen fehl. Nachdem wir später das Dehydrodinaphthylendiimin in Händen hatten, zeigte sich, daß vielmehr eine Tendenz besteht, die Stickstoffatome gegen Sauerstoff auszutauschen, daß also wohl die Überführung des Dehydrodinaphthylendiimins in Dinaphthylendioxyd gelingt, nicht aber der umgekehrte Weg.

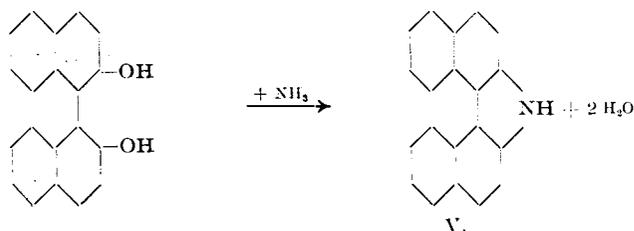
<sup>1)</sup> Bünzly u. Decker, B. **38**, 3270 [1905].

<sup>2)</sup> Pummerer u. Frankfurter, B. **47**, 1475 [1914]; Pummerer, Prell u. Rieche, B. **59**, 2159 [1926]; Deutsch. Reichs-Pat. 449121; Pummerer, Rieche, Krüdener, Pfeiffer, Prell, Tuchmann u. Wilsing, A. **508**, 40 [1933].

Ebensowenig gelingt die Umsetzung von  $\beta$ -Dinaphthol mit Ammoniak zu Dinaphthylendiimin. Es zeigte sich hierbei, daß die Dinaphthylbindung unter dem Einfluß von Ammoniak wieder gesprengt werden kann. Leitet man bei hoher Temperatur wasserfreies Ammoniak durch geschmolzenes Dinaphthol, so wird das bekannte  $\alpha,\beta$ -Naphthazin (IV) erhalten.



Beim längeren Behandeln von Dinaphthol mit starkem wäßrigen Ammoniak unter Druck erhält man in vorzüglicher Ausbeute das bisher aus 2,2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (VI) weniger leicht zugängliche 3,4; 5,6-Dibenzo-carbazol (V)<sup>3)</sup>.



Die Umsetzung mit Ammoniak zu Carbazolen dürfte bei den meisten *o,o'*-Dinaphtholen gelingen und wurde verwirklicht beim  $\beta$ -Dinaphthol und bei der 2,2'-Dioxy-dinaphthyl-(1.1')-disulfonsäure-(7.7').

Auch in der Diphenylreihe läßt sich die Reaktion durchführen. Im einfachsten Fall kann also aus 2,2'-Dioxy-diphenyl Carbazol hergestellt werden.

Weiterhin wurde versucht, vom 2,2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (VI) auszugehen. Bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder Chromsäure erhielten wir einen violetten Körper, der als chinhydronartige Molekülverbindung des Dehydrodinaphthylendiimins (III) und des Diaminodinaphthyls (VI) erkannt wurde<sup>4)</sup>. Auch bei der Anwendung von Kupfer-

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 624563 v. 10. 3. 34 der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Erfinder A. Rieche u. R. Seifert.

<sup>4)</sup> Im Alizarinlaboratorium der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, wurde etwa gleichzeitig aus Diaminodinaphthyl mit Aluminiumchlorid und Sauerstoff Dehydrodinaphthylendiimin in geringer Menge neben anderen Produkten erhalten.

Im Wissenschaftlichen Hauptlaboratorium der I.-G. Leverkusen wurde von Dr. Zeh Dehydrodinaphthylendiimin aus 2,2'-Diamino-8,8'-dimethoxy-dinaphthyl-(1.1') ebenfalls zu etwa derselben Zeit in guter Ausbeute erhalten. Das Produkt wurde jedoch zunächst als Dinaphthylendiimin angesehen. Der von Dr. Zeh eingeschlagene Weg war folgender: 2-Amino-8-methoxy-naphthalin wurde über die Diazoverbindung

oxyd in siedendem Nitrobenzol wurden geringe Mengen Dehydrodinaphthylendiimin erhalten, ferner bei der Destillation von Diaminodinaphthyl mit Kaliumferricyanid.

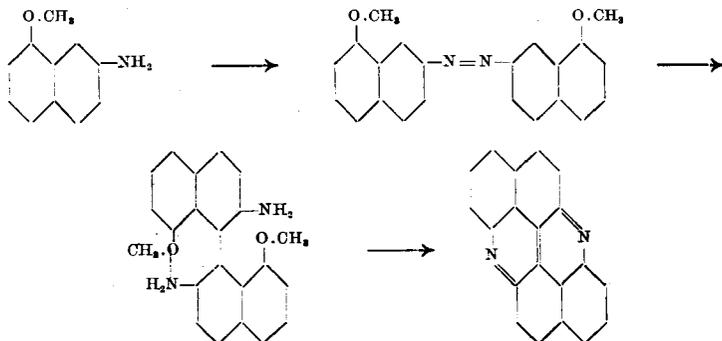
2.2'-Diamino-dinaphthyl wurde nach Kuhn und Goldfinger aus 2.2'-Azonaphthalin hergestellt<sup>5)</sup>.

Alle diese Bildungsweisen befriedigten aber nicht, um eine sichere Definierung des Produktes zu ermöglichen. Wie erwähnt, liegt das Ringsystem des Dehydrodinaphthylendiimins dem Flavanthren zugrunde. In der leichten Bildung des Diimin-Ringes im Flavanthren schien uns auch ein Weg zur Darstellung des Dehydrodinaphthylendiimins (für das wir den gekürzten Namen „Dinylin“ vorschlagen möchten) vorgezeichnet zu sein. Es war zu erwarten, daß die N-Brücken leicht geschlagen werden können, wenn sich Amino- und Keto-Gruppen in geeigneter Weise gegenüberstehen. Hierbei ist das Vorliegen der *trans*-Form Voraussetzung. Diese Vorbedingungen sind bei den in 8.8'-Stellung substituierten Dinaphthonen gegeben (siehe die voranstehende Abhandlung über Dinaphthone).

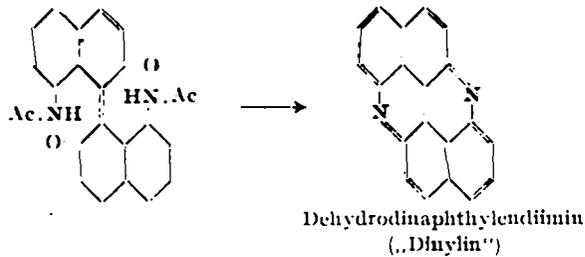
Die 8.8'-Bis-acylamino-dinaphthone, die also durch Oxydation von 8-Acylamino-naphthol-(2) leicht erhalten werden können, liefern bei der Verseifung mit Säuren in der Wärme glatt „Dinylin“. Man erhält zunächst das Salz des Dinylins mit der zur Verseifung verwendeten Säure. Mit Alkali wird dann die Base in Freiheit gesetzt. Die Verseifung des Bis-acetaminodinaphthons wird am besten mit 50-proz. Schwefelsäure bei 135° vorgenommen. Es bildet sich das Sulfat des Dinylins, das durch Natronlauge in die Base, einen gelben, flockigen Niederschlag, verwandelt wird.

Eine Bildung von Dinaphthylenoxyd oder Dibenzocarbazol wurde nicht beobachtet und ist auch nicht zu erwarten, da im Dinaphthone die freie Drehbarkeit der Dinaphthylbindung aufgehoben ist oder zumindest, falls ein Gleichgewicht zwischen Aroxyform mit freier Drehbarkeit und Ketoform vorliegt, die Verbindung fast ausschließlich in ihrer Ketoform (*trans*-Form) reagiert.

mit Natriumsulfid in 2.2'-Diamino-8.8'-dimethoxy-dinaphthyl umgesetzt. Durch Kondensation mittels Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids erhält man Dehydrodinaphthylendiimin:



<sup>5)</sup> A. 470, 190 [1929].

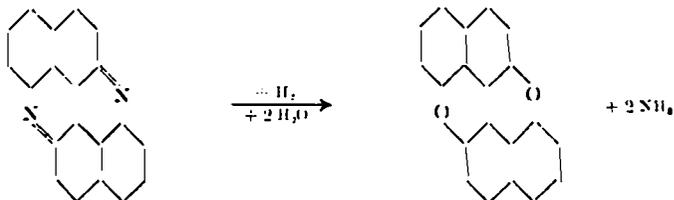


Dinylin bildet aus Chlorbenzol permanganat-ähnliche Krystalle vom Schmp. 312°. Es ist im Hochvak. unzersetzt sublimierbar.

In konz. Salzsäure bildet das Dinylin mit Metallsalzen tieffarbige, krystallisierte Komplexsalze, die sich in Wasser unzersetzt mit roter Farbe lösen, durch konz. Salzsäure wieder ausgeschieden und durch verd. Natronlauge zersetzt werden. Das Komplexsalz mit  $\text{FeCl}_3$  ist ein feuerrotes Pulver. Die Komplexsalze mit  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CoCl}_2$  sind grün-bronzeglänzend und liefern einen roten Strich auf Ton. In dem Eisenkomplexsalz ist auf ein Mol. Dinylin 1 Mol.  $\text{FeCl}_3$  gebunden. Die Komplexsalze mit  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  sind grüne Pulver.

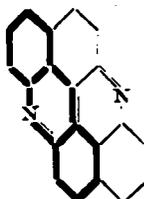
Mit Brom in Eisessig wird ein krystallisiertes Dibromid erhalten, bei dem das Brom fest gebunden ist und beim Erhitzen nicht wieder abgegeben wird. Bei milder Einwirkung von Salpetersäure in konz. Schwefelsäure wird eine Mononitroverbindung erhalten.

Die Richtigkeit der für Dinylin angegebenen Konstitution geht einmal aus der Bildung aus Diaminodinaphthon hervor und ferner aus der Tatsache, daß man Dinylin in einer reduzierenden Atmosphäre mit Wasser in Gegenwart von Silicagel oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei etwa 300° in Dinaphthylendioxyd überführen kann.

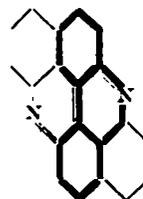


Schließlich kann das Dinylin direkt durch katalytische Oxydation von 2-Oxy-8-amino-naphthalin mit Sauerstoff in Gegenwart von Kupferoxyd gewonnen werden.

Wie durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht wird, enthält das Molekül des Dinylins sowohl das Ringsystem des Acridins als auch des Phenanthridins:



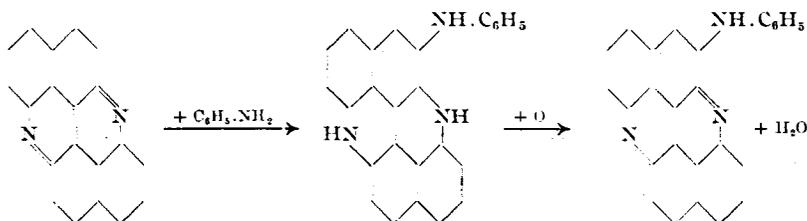
Acridin-Struktur



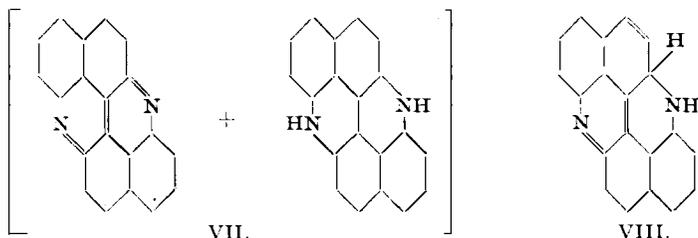
Phenanthridin-Struktur

Die Eigenschaften des Acridins und Phenanthridins, wie Basizität und Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen, sind im Dinylin wiederzufinden. Wie Acridin und Phenanthridin kann es mit Hydrosulfit- oder Zinkstaub-Alkali reduziert werden. Das Reduktionsprodukt ist lebhaft rot. An der Luft oder beim Versuch, es zu schmelzen, gibt das Reduktionsprodukt seinen Wasserstoff wieder ab unter Rückbildung des Dinylins. Es ähnelt in dieser Beziehung dem 1.2-Benz $\alpha$ -acridindihydrid und dem 9-Phenyl-acridindihydrid sowie dem Dihydrophenanthridin, die an der Luft ebenfalls in die dehydrierten Systeme übergehen. Die vollständige Reduktion zum Dinaphthylendiimin (II) ist noch nicht gelungen. Bei der Reduktion geht das in feiner Verteilung gelb aussehende Dinylin unter Farbvertiefung in eine rote Verbindung über.

In dem intensiv roten Reduktionsprodukt liegt sicher eine chinhydronartige Molekülverbindung der chinoiden Dehydrostufe mit dem benzoiden Dinaphthylendiimin vor, deren Bestreben, Wasserstoff abzugeben, so groß ist, daß sie der weiteren Einwirkung von Reduktionsmitteln widersteht. Das Dehydrodinaphthylendiimin liefert mit organischen Basen sehr stabile Molekülverbindungen. Die Verbindung mit 2,2'-Diamino-dinaphthyl-1(1') im Mol.-Verhältnis 1:1 wurde bereits erwähnt. Auch mit 2-Oxy-8-amino-naphthalin wird eine Additionsverbindung erhalten. Diese kann auch direkt durch Behandlung von 2-Oxy-8-amino-naphthalin mit Kupferoxyd in Nitrobenzol gewonnen werden. Diese Verbindungen können durch Alkali in ihre Komponenten gespalten werden. Mit Anilin wird ebenfalls ein rotes Anlagerungsprodukt erhalten, das im Gegensatz zu den anderen Amin-Anlagerungsverbindungen nicht in die Komponenten gespalten werden kann, sodaß also vielleicht ein echtes Kondensationsprodukt, wie etwa das aus Benzochinon und Anilin erhältliche Anilinochinon, vorliegt. Das Kondensationsprodukt wird sich vom Dehydrodinaphthylendiimin ableiten, obwohl zunächst ein Derivat des Dinaphthylendiimins entstehen müßte.



Auffälligerweise löst sich die Additionsverbindung mit Anilin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln mit gänzlich verschiedener Farbe, z. B. in halogenierten Kohlenwasserstoffen rot, in Alkoholen blau, in Eisessig grün. Auf Grund des allgemeinen Verhaltens des Dinylins gegen Amine, wobei sich also immer Additionsverbindungen im Verhältnis 1:1 bilden, möchten wir annehmen, daß sein tieffarbiges Reduktionsprodukt chinhydronartige Struktur gemäß Formel VII hat, obwohl natürlich auch die Möglichkeit besteht, daß ein monomolekulares Gebilde der Formel VIII vorliegt.



Auffallend ist das außerordentlich starke Bestreben des Reduktionsproduktes des Dinylins, wieder in die Dehydro-Stufe überzugehen. Auch gelang es bisher nicht, den Iminwasserstoff in der reduzierten Verbindung irgendwie festzulegen, etwa durch Einführung einer Toluolsulfo-, Acetyl- oder Methylgruppe. Das Reduktionsprodukt ist basisch und bildet mit Mineralsäuren grüne Salze, die auch direkt durch Reduktion des Dinylins in saurem Medium erhalten werden können.

Das Verhalten des Dinylins bei der Reduktion ähnelt dem des gelben 1,2,7,8-Dibenzo-acridins, das bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol eine nicht weiter reduzierbare, orangefarbene Molekülverbindung liefert, die sich an der Luft wieder in Dibenzoacridin zurückverwandelt<sup>6)</sup>. In Anlehnung an diese Beobachtung möchten wir annehmen, daß also auch im Reduktionsprodukt des Dinylins ein Doppelmolekül, bestehend aus der Dehydrostufe und der Dihydroverbindung, vorliegt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dehydrodinaphthylendiimin (Dinylin).

20 g 8,8'-Bis-acetamino-1,1'-dinaphthon-(2,2') werden in der Mischung von 300 g konz. Schwefelsäure und 300 ccm Wasser suspendiert. Nach 5-stdg. Erhitzen auf die Siedetemperatur (130°) hat sich eine klare rote Lösung gebildet, aus der sich beim Erkalten bronzeglänzende Krystalle abscheiden. Ohne diese zu isolieren wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen, so daß das Gesamtvolumen etwa 3,5 l beträgt. Mit Alkali wird dann die Schwefelsäure neutralisiert, wobei aus dem rot in Lösung gegangenen Sulfat des Verseifungsproduktes ein brauner flockiger Niederschlag abgeschieden wird. Es entstehen davon 14 g = 100% d. Theorie. Aus diesen erhält man durch Sublimation im Vak. oder durch Extraktion mit Chlorbenzol 8,5 g = 60% d. Th. permanganatähnlicher Krystalle mit dem Schmp. 312°.

$C_{20}H_{10}N_2$  (278). Ber. C 86,33, H 3,60, N 10,07. Gef. C 86,1, H 3,77, N 10,3.

Dinylin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz. In organischen Lösungsmitteln, wie Benzol und seinen Homologen, Halogenbenzolen oder Anisol, löst es sich mit rötlich-gelber Farbe und grünelber Fluorescenz. Durch Eingießen einer konz. Lösung von Dinylin in Schwefelsäure in etwa die 1½-fache Menge Wasser erhält man das bei 279°—280° schmelzende Sulfat, das in Wasser ziemlich löslich ist. Bronzeglänzende Blättchen.

<sup>6)</sup> Möhlau u. Haase, B. 35, 4165 [1902].

**Metallkomplexsalze des Dinylin.**

0.5 g Dinylin werden in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst. Dazu gibt man die Auflösung von 1.2 g Eisenchlorid (sublim.) in 10 ccm konz. Salzsäure. Es scheidet sich sofort eine voluminöse rote Fällung aus. Die überstehende Flüssigkeit ist gelb, während sie vor dem Zusatz des Eisenchlorids intensiv rot gefärbt ist. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit konz. Salzsäure und Trocknen auf Ton im Vak. erhält man 0.65 g.

In Form rubinroter Krystalle erhält man den Eisenchlorid-Dinylin-Komplex, indem man die Umsetzung in kochend heißem Eisessig durchführt.

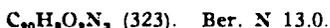


In Wasser ist das Eisensalz leicht löslich mit roter Farbe ohne Fluoreszenz. In dieser Lösung kann Eisen mit Ferrocyanid nicht nachgewiesen werden.

Die Komplexe mit Kupferchlorid und mit Kobaltchlorür krystallisieren aus den konz. salzsauren Lösungen als rote Krystalle mit grünem Bronzeglantz.

**Mononitrodinylin.**

10 g Dinylin werden fein gepulvert in 200 g konz. Schwefelsäure bei 20° eingetragen. Durch Rühren geht alles in Lösung. Dann gibt man allmählich, so daß die Temperatur nicht über 40° steigt, 6.2 g (2 Mol.)  $\text{NaNO}_2$  zu. Nach 3-stdg. Rühren bei dieser Temperatur beläßt man weitere 3 Stdn. bei Zimmertemperatur. Die Reaktionslösung wird auf 600 g Eis gegossen. Es bildet sich ein brauner Niederschlag, der nach dem Absaugen mit Natronlauge bis zum Verschwinden der sauren Reaktion verrieben wird. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton krystallisiert man die Nitroverbindung aus Nitrobenzol um und erhält sie rein mit dem Schmp. 344° in Form rotvioletter Nadeln.

**Dibromdinylin.**

0.3 g Dinylin werden in 50 ccm Eisessig warm gelöst. Dazu gibt man 10 ccm einer 10-proz. Lösung von Brom in Eisessig. Es scheiden sich sofort verfilzte rotbraune Nadelchen ab. Nach dem Auswaschen mit Eisessig und mit Äther erhält man 0.4 g. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.



Die Verbindung läßt sich auf Grund ihrer bemerkenswerten Unlöslichkeit nicht weiter reinigen.

**Reduktion des Dinylin.**

0.5 g Dinylin werden in 10 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung gießt man in etwa 100 ccm Wasser. Nach Neutralisieren mit Natronlauge erhält man eine rein gelbe, fein verteilte Suspension von Dinylin, die man nun mit weiterer Natronlauge und mit 2 g Natriumhydrosulfit versetzt und auf dem Wasserbad  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 60° erwärmt. Dabei verwandelt sich der voluminöse gelbe Niederschlag in einen gut absitzenden intensiv roten. Er wird durch Absaugen in einer Kohlensäureatmosphäre isoliert und im mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Exsiccator getrocknet. Im Schmelzpunktsröhrchen (offen

oder geschlossen) wird das rote Pulver wieder gelb und schmilzt bei 310°. Es bildet sich also Dinylin zurück. In Eisessig löst sich das rote Reduktionsprodukt mit intensiv grüner Farbe. Mit wäbr. Säuren geht das rote Pulver in ein grünes über, aus dem das rote durch Zugabe von Lauge wieder regeneriert werden kann. Das Reduktionsprodukt ist also befähigt, Salze zu bilden, die aber in Wasser unlöslicher sind als die des Dinylins. In Berührung mit Luft geht das rote Reduktionsprodukt in das in dieser feinen Verteilung gelbe Dinylin über.

#### Anilinodinylin.

20 g Dynilin werden in 200 ccm Anilin suspendiert. Beim Erhitzen zum Sieden unter Rückfluß geht alles mit roter Farbe in Lösung. Im weiteren Verlauf des Kochens schlägt die Farbe allmählich in Blaurot um. Das Fortschreiten der Reaktion kontrolliert man dadurch, daß man von Zeit zu Zeit eine kleine Probe in verd. Mineralsäure einträgt. Bildet sich dabei keine rote Lösung mehr, sondern eine grüne bis schwarze pappige Masse ohne Anfärbung der wäbr. Phase, so ist die Reaktion beendet. Das ist nach etwa 2 Stdn. der Fall. Aus dieser Reaktionsflüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen dunkel braunrote feinverfilzte Nadelchen ab, die man absaugt, mit Anilin auswäscht und aus Anilin umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise 17.5 g des Anilinodinylins mit dem Schmp. 262°. Eine weitere Menge läßt sich dadurch gewinnen, daß man die ursprüngliche und die beim Umkrystallisieren anfallende Mutterlauge gemeinsam mit verd. Salzsäure ansäuert, von dem dabei ausgeschiedenen grünen Harz dekantiert, dieses mehrmals mit Wasser auszieht und dann mit verd. Natronlauge anreibt, bis es in ein violett-bronzeglänzendes Pulver übergegangen ist. Dieses krystallisiert man dann ebenfalls aus Anilin um. Ausb. nochmals 7 g, insgesamt also 24.5 g = 92% d. Theorie.

$C_{26}H_{15}N_3$  (369). Ber. N 11.38. Gef. N 11.46.

#### 5,7,5'.7'-Tetrachlor-dinylin.

50 g 8,8'-Bis-acetamino-5,7,5'.7'-tetrachlor-1,1'-dinaphthon-(2,2') werden bei 0°—10° in 720 g konz. Schwefelsäure gelöst. Diese grüne, schwach rot fluoreszierende Lösung läßt man in die noch heiße (110°) Mischung von 720 ccm Wasser und 720 g konz. Schwefelsäure unter Rühren einlaufen. Es bildet sich eine blaue Lösung, die rot fluoresciert. Ohne weitere Wärmezufuhr läßt man 1/2 Stde. stehen und setzt dann 2 l Wasser zu. Dadurch entsteht eine braunrote Fällung, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos ist. Nach dem Abkühlen saugt man ab, wäscht mit Wasser und rührt den Nutschkuchen mit etwa 1 l Wasser an. Diese Suspension versetzt man mit Natriumbicarbonat bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Durch Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen auf dem Dampfbad erhält man 30 g = 77.5% d. Th. des Tetrachlordinylins in Form eines orangefarbenen Pulvers, das rückstandslos in Nitrobenzol oder 1-Chlor-naphthalin löslich ist. Aus Nitrobenzol krystallisiert die neue Verbindung in Blättchen vom Aussehen von Naturkupfer-C. Ihr Schmelzpunkt liegt bedeutend höher als 360°. In Schwefelsäure ist sie löslich mit blauer Farbe und dunkelroter Fluorescenz.

In verd. Säuren ist sie unlöslich.

$C_{20}H_6N_2Cl_4$  (416). Ber. N 6.73, Cl 34.13. Gef. N 7.00, Cl 34.28.