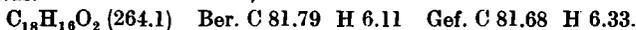


ausgeschüttelt. Nach dem Waschen und Abdampfen der Lösungsmittel hinterblieben 5.3 g neutrale Anteile, die i. Vak. bei etwa 190°/0.2 Torr destilliert wurden. Aus dem Destillat erhielt man nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol das gesuchte tetracyclische Diketon in Krystallen vom Schmp. 192°. Die Menge reichte zur Darstellung von Derivaten nicht aus.



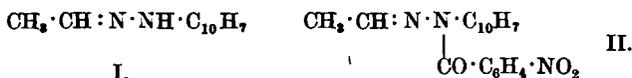
7. Georg Lockemann und Werner Wittholz*): Über Nitrobenzoylverbindungen und Vorgänge bei ihrer Reduktion, V. Mittel.: Reduktionsvorgänge bei Nitrobenzoylverbindungen von Naphthylhydrazinen und Naphthylaminen.

[Aus der Chemischen Abteilung des Robert-Koch-Instituts, Berlin.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1946.)

Die mit Nitrobenzoylverbindungen von Derivaten des Phenylhydrazins und des Anilins ausgeführten Reduktionsversuche wurden mit entsprechenden Derivaten von Naphthylhydrazin und Naphthylamin fortgesetzt. *N*-Äthyliden- α -naphthylhydrazin wurde in gleicher Weise dargestellt wie früher *N*-Äthyliden-phenylhydrazin und daraus das *N'*-[4-Nitro-benzoyl]-Derivat nach dem Pyridinverfahren von G. Lockemann und O. Liesche und nach dem Acetylierungsverfahren von O. Widman gewonnen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure in der Siedehitze wurde entsprechend den Vorgängen bei den Phenylhydrazin-Derivaten die Bildung von 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid neben Ammoniak festgestellt. Das Reduktions-Tropfverfahren bewährte sich weiterhin zur Darstellung von mono- und dialkylierten und von arylierten Amino-benzoesäure-naphthylamiden, von denen verschiedene dargestellt wurden.

Die mit Nitrobenzoylverbindungen von Derivaten des Phenylhydrazins und des Anilins ausgeführten Reduktionsversuche¹⁾ wurden auf Derivate von Naphthylhydrazin und Naphthylamin ausgedehnt. Das bisher unbekannte *N*-Äthyliden-*N'*- α -naphthylhydrazin (I) wurde in analoger Weise dargestellt, wie dies von G. Lockemann und O. Liesche²⁾ für Äthylidenphenylhydrazin angegeben worden ist. Um hieraus das *N'*-Nitrobenzoyl-Derivat zu gewinnen, wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet, das von Lockemann und Liesche³⁾ und das von O. Widman⁴⁾. Das Verfahren von Widman ist umständlicher, jedoch waren die Ausbeuten bei dem Widmanschen Verfahren etwas besser (40—50%) als bei dem Verfahren von Lockemann und Liesche (etwa 30%).



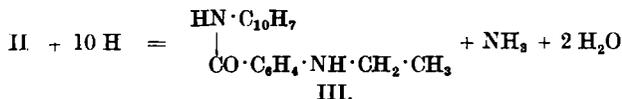
Das gewonnene *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthylhydrazin (II) wurde nun der Reduktionswirkung durch Kochen mit Zink.

*) Dissertat., Berlin 1926.

1) G. Lockemann, B. 75, 1911 [1942]; 80, 310, 479 u. 485 [1947].

2) A. 342, 25 [1905]. 3) A. 342, 39 [1905]. 4) B. 25, 945 [1893].

staub und verdünnter Schwefelsäure unterworfen, wobei sich neben freiem Ammoniak das 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid (III) bildete (1), dessen Konstitution durch Verseifung zu α -Naphthylamin und 4-Äthylamino-benzoesäure bewiesen werden konnte.



Die bisher noch unbekannte Verbindung III wurde außerdem nach dem Reduktions-Tropfverfahren⁵⁾ dargestellt.

Es vollzieht sich also hier bei der Reduktion des *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthyl-hydrazins derselbe Vorgang, wie er bei der Reduktion der Nitrobenzoylverbindungen von Phenylhydrazin-Derivaten beobachtet worden war: Während die Nitrogruppe in die Aminogruppe übergeht, wird der Äthylidenrest als Aldehyd hydrolytisch abgespalten; dieser bildet mit der Aminogruppe vorübergehend eine Schiffsche Base, die gleich im Entstehungszustand zur Äthylaminoverbindung reduziert wird.

Das Reduktions-Tropfverfahren bewährte sich dann auch zur Darstellung anderer mono- und dialkylierter Aminobenzoesäure-naphthylamide, die sich durch gute Krystallisierfähigkeit auszeichnen, aus den entsprechenden Nitro- oder Aminobenzoylverbindungen und Aldehyden. Auf diese Weise wurden noch folgende alkylierte Aminobenzoesäure-naphthylamide gewonnen: Mono- und Dimethyl-, Mono- und Diäthyl-, Methyl-äthyl- und Methyl-benzyl-4-amino-benzoesäure- α -naphthylamid, Äthyl- und Benzyl-3-amino-benzoesäure- α -naphthylamid und Propyl-2-amino-benzoesäure- α -naphthylamid.

Tertiäre Amine ließen sich jedoch nur mit den niederen Gliedern aliphatischer Aldehyde nach dem Reduktions-Tropfverfahren gewinnen. Das Monopropyl-aminobenzoesäure-naphthylamid konnte durch Behandlung mit Formaldehyd nicht in die Methyl-propyl-Verbindung übergeführt werden. Ebenso wenig war es möglich, aus der Monobenzyl-Verbindung durch weiteren Zusatz von Benzaldehyd das Dibenzyl-aminobenzoesäure-naphthylamid zu gewinnen. Hier scheinen sich sterische Hinderungen bemerkbar zu machen.

Beschreibung der Versuche.⁶⁾

1) Darstellung des *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthyl-hydrazins.

1) *N*-Äthyliden-*N'*- α -naphthyl-hydrazin: Das erforderliche α -Naphthylhydrazin wurde aus α -Naphthylamin nach dem Verfahren von E. Fischer⁷⁾ durch Diazotieren von α -Naphthylamin und Reduzieren der Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Erwärmen gewonnen. Aus heißem Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 116.5°. Das Naphthylhydrazin und seine Derivate sind lichtempfindlich. Statt der Vorschrift von E. Bamberger und W. Pemsel⁸⁾ zur Darstellung von Hydrazonen durch Einwirkung des Hydrazins unter Eiskühlung auf eine äther. Lösung des Aldehyds wird wegen der durch die lösende Wirkung des Äthers verursachten geringeren Ausbeute besser das von Lockemann und Liesche⁹⁾ angegebene Verfahren angewendet: Eine Lösung

⁵⁾ G. Lockemann, B. 75, 1920 [1942].

⁶⁾ Die Schmelzpunkte sind, wenn nicht anders angegeben, korrigiert.

⁷⁾ A. 232, 242 [1886].

⁸⁾ B. 36, 88 [1903].

⁹⁾ A. 342, 25 [1905].

von 7.5 g Acetaldehyd in Petroläther von niedrigem Siedepunkt wurde unter Eiskühlung und Rühren allmählich mit einer alkohol. Lösung von 15 g frischem α -Naphthylhydrazin versetzt. Das Gemisch schied allmählich einen rosafarbenen Krystallbrei aus. Aus Methanol helle Blättchen, die sich am Licht bald röten. Schmp. 88°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Pyridin, schwerer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther.

$C_{12}H_{12}N_2$ (184.1) Ber. C 79.85 H 6.71 N 15.53 Gef. C 79.80 H 6.70 N 15.83.

2) *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthylhydrazin. a) Darstellung nach Lockemann und Liesche durch Benzoylierung in Pyridinlösung: Eine Lösung von 2 g *N*-Äthyliden-*N'*- α -naphthylhydrazin in 5 cm trockenem Pyridin wurde unter Eiskühlung allmählich mit einer Lösung von 2.5 g 4-Nitro-benzoylchlorid in trockenem Äther versetzt. Eine anfangs sich bildende hellgelbe Ausscheidung erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Essigester als 4-Nitrobenzoesäureanhydrid (Schmp. 190°). Nach dem Filtrieren der rötlichen Lösung wurden Pyridin und Äther abgeblasen, wobei sich eine ölige Masse ausschied, die nach eintägigem Stehen unter Eiswasser erstarrte. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 162.5°. Ziemlich löslich in Essigester, Chloroform und Benzol, wenig löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Petroläther und Ligroin; Ausb. etwa 30% d. Theorie.

$C_{19}H_{15}O_3N_3$ (333.3) Ber. C 75.06 H 4.51 N 12.66 Gef. C 75.10 H 4.53 N 12.78.

b) Darstellung nach Widman durch Benzoylierung der Acetylverbindung in Benzollösung: Das zuerst von M. Freund¹⁰⁾ dargestellte *N*-Acetyl-*N'*- α -naphthylhydrazin wurde durch Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf α -Naphthylhydrazin-hydrochlorid und durch Umsetzen mit Kaliumacetatlösung gewonnen. Aus heißem Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 143.2°, die am Licht allmählich braun werden; löslich in Aceton und Äther, weniger löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Xylol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

$C_{12}H_{12}ON_2$ (200.1) Ber. C 71.96 H 6.00 N 14.00 Gef. C 71.95 H 6.04 N 14.02.

1.5 g dieses Acetyl-naphthylhydrazins wurden in trockenem Benzol gelöst mit 1.5 g (1.1 Mol.) 4-Nitro-benzoylchlorid unter Rückfluß 3 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle ab, die sich beim Verdunsten des Benzols noch vermehren und aus Alkohol oder Xylol umkrystallisiert bei 173.5° schmolzen. Dieses *N*-Acetyl-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthylhydrazin ist ziemlich löslich in Methyl- und in Äthylalkohol, weniger löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Chloroform.

Zur hydrolytischen Abspaltung der Acetylgruppe wurden 1.5 g dieser Verbindung in 25 cm Alkohol mit 25 cm 2 *n* H₂SO₄ unter Rückfluß 3 Stdn. gekocht. Über Nacht schieden sich Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 150° schmolzen und auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol zu hellgelben Nadeln ihren Schmelzpunkt nicht mehr veränderten. Ausb. etwa 45%, nach weiteren 3 Stdn. Kochen 55%. Dieses *N*-[4-Nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthylhydrazin ist leicht zersetzlich. Es löst sich ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol und in Äther, und ist unlöslich in Benzol und Toluol.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$ (307.2) Ber. C 66.43 H 4.26 N 13.69 Gef. C 66.40 H 4.26 N 13.73.

Zum Vergleich wurde dieselbe Verbindung aus dem nach dem Pyridinverfahren gewonnenen *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthylhydrazin durch Abspaltung der Äthylidengruppe hergestellt. Das in absol. Alkohol gelöste Hydrazon schied beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Eiskühlung hellgelbe Nadeln ab, die abgesaugt und in Wasser gelöst auf Zusatz von Natriumacetat das freie Hydrazin ergaben; aus Alkohol Schmp. 150°.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$ (307.2) Ber. N 13.69 Gef. N 13.74.

Ein Gemisch der nach den beiden Verfahren gewonnenen Präparate zeigte denselben Schmelzpunkt 150°. Andererseits konnte aus dem nach Widman gewonnenen freien

¹⁰⁾ B. 24, 4184 [1891].

Hydrazin durch Einwirkung von Acetaldehyd auch das *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthyl-hydrazin erhalten werden.

II) Reduktion des *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthyl-hydrazins.

2 g der Substanz wurden in 20 ccm Alkohol mit 10 g Zinkstaub und 50 ccm 2 *n* H₂SO₄ in Ggw. von etwas Kupfersulfatlösung unter Rückfluß 1 Stde. gekocht. Dann wurde vom überschüss. Zink abgesaugt, mit Eiswasser verdünnt und unter weiterer Eiskühlung Ammoniak eingeleitet, bis das ausgefällte Zinkhydroxyd wieder gelöst war. Dabei blieb ein weißer Niederschlag von 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 186.5° schmolz, zurück. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Essigester, weniger löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Wegen der geringen Ausbeute mußten wir uns auf eine Stickstoffbestimmung beschränken.

C₁₇H₁₈ON₂ (266.3) Ber. N 9.65 Gef. N 9.77.

Zur genaueren Konstitutionsaufklärung wurde das Produkt nach den mit den Benzaniliden gewonnenen Erfahrungen¹¹⁾ durch 4½-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Bombenrohr auf 150° hydrolytisch gespalten. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wurde nach dem Filtrieren zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit heißem Wasser ausgelaugt. Auf Zusatz überschüssiger Kalilauge schieden sich weiße Flocken aus, die sich allmählich dunkel färbten. Das alkalische Gemisch wurde ausgeäthert; der Äther-Rückstand ergab beim Umkrystallisieren aus wenig Alkohol flache Nadeln vom Schmp. 50°, die mit α -Naphthylamin gemischt keine Schmp.-Erniedrigung zeigten.

Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Rückstand ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin + Benzol (1 : 6) hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 178°. Mit 4-Amino-benzoesäure (Schmp. 187°) gemischt trat eine erhebliche Schmp.-Erniedrigung ein; ein Gemisch mit synthetisch hergestellter 4-Äthylamino-benzoesäure (Schmp. 178°) zeigte dagegen einen unveränderten Schmelzpunkt.

C₉H₁₁O₂N (165.1) Ber. N 8.50 Gef. N 8.48.

III) Darstellung von 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid nach dem Reduktions-Tropfverfahren.

1) 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid: Eine Lösung von 8 g (50 mmol) α -Naphthylamin in 50 ccm Äther wurde unter Eiskühlung und Rühren mit einer äther. Lösung von 5 g (30 mmol) 4-Nitro-benzoylchlorid versetzt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde nach einigem Stehenlassen abgesaugt und mehrmals mit Methanol und mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus Eisessig lange, gelbgrüne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 208.5°; leicht löslich in Essigester, ziemlich löslich in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

C₁₇H₁₂O₃N₂ (292.2) Ber. C 69.84 H 4.14 N 9.58 Gef. C 69.83 H 4.14 N 9.60.

2) 4-Amino-benzoesäure- α -naphthylamid: 5 g 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid wurden in 50 ccm Alkohol mit 40 g Zinkstaub und 100 ccm 2 *n* H₂SO₄ unter Zusatz von etwas Kupfersulfat unter Rückfluß 1 Stde. erhitzt. Nach dem Abfiltrieren vom unverbrauchten Zink wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft und dann mit starkem Ammoniakwasser versetzt, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder gelöst war. Die zurückgebliebene starke flockige Abscheidung wurde abfiltriert und nach dem Trocknen auf Ton aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 226°.

C₁₇H₁₄ON₂ (266.2) Ber. C 77.83 H 5.38 Gef. C 77.80 H 5.37.

3) 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid: Nachdemsich auch hier wie in den anderen derartigen Fällen ergeben hatte, daß ein Gemisch von 4-Amino-benzoesäure-naphthylamid mit Acetaldehyd, wenn letzterer gleich in der Gesamtmenge zugesetzt war, trotz stundenlanger Einwirkung von naszierendem Wasserstoff nur schmierige Produkte

¹¹⁾ G. Lockemann, B. 75, 1913 [1942].

ergab, wurde das für die Darstellung alkylierter Aminoverbindungen bewährte Reduktions-Tropfverfahren angewendet. 2 g (8 mmol) 4-Amino-benzoesäure- α -naphthylamid in 25 ccm Alkohol wurden mit 30 g Zinkstaub und 75 ccm 2 *n* H₂SO₄ unter Rückfluß erhitzt und mit einer Lösung von 0.5 g (11mmol) Acetaldehydammoniak in 10 ccm Wasser im Laufe ½ Stde. tropfenweise versetzt. Aus der abgesaugten Reaktionslösung schied sich auf Zusatz überschüssiger Kalilauge ein flockiger Niederschlag aus, der aus Alkohol kleine spießige Nadeln von 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid vom Schmp. 187° ergab.

C₁₉H₁₈ON₂ (290.3) Ber. C 78.58 H 6.25 N 9.65 Gef. C 78.60 H 6.29 N 9.70.

Ein Gemisch aus diesem synthetisch gewonnenen 4-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid und dem Reduktionsprodukt des *N*-Äthyliden-*N'*-[4-nitro-benzoyl]-*N'*- α -naphthylhydrazin schmolz ebenfalls bei 186–187°.

IV) Darstellung von mono- und dialkylierten Aminobenzoesäure-naphthylamiden nach dem Reduktions-Tropfverfahren.

a) Darstellung der isomeren Nitro- und Aminobenzoesäure- α -naphthylamide.

In derselben Weise wie das 4-Nitro-benzoesäure-naphthylamid (s. S. 48) wurden auch die beiden anderen Isomeren dargestellt und durch Behandlung mit Zinkstaub und Schwefelsäure in die entsprechenden Aminoverbindungen übergeführt.

3-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid: Hellgelbe, nadelförmige Krystalle (aus Alkohol) vom Schmp. 197°; leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol.

C₁₇H₁₂O₃N₂ (292.2) Ber. C 69.84 H 4.14 Gef. C 69.80 H 4.14.

3-Amino-benzoesäure- α -naphthylamid: Lange farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 193°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, weniger löslich in Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

C₁₇H₁₄ON₂ (262.2) Ber. C 77.83 H 5.38 N 10.69 Gef. C 77.78 H 5.37 N 10.72.

2-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid: Hell-olivgrüne Krystalle (aus Eisessig); leicht löslich in Aceton und Essigester, weniger löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

C₁₇H₁₂O₃N₂ (292.2) Ber. C 69.84 H 4.14 N 9.58 Gef. C 69.87 H 4.12 N 9.56.

2-Amino-benzoesäure- α -naphthylamid: Farblose, lange Nadeln (aus Methylalkohol) vom Schmp. 160.5°; leicht löslich in Äthylalkohol, Aceton und Essigester, weniger löslich in Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

C₁₇H₁₄ON₂ (262.2) Ber. C 77.83 H 5.38 N 10.69 Gef. C 77.76 H 5.37 N 10.74.

b) Darstellung von monoalkylierten Aminobenzoesäure-naphthylamiden.

Es ist nicht nötig, die Nitrobenzoesäure-naphthylamide zunächst zu Aminobenzoesäure-naphthylamiden zu reduzieren. Die Ausbeuten sind sogar besser, wenn man gleich während der Reduktion der Nitroverbindungen den Aldehyd allmählich zulaufen läßt. Im einzelnen wurde folgendermaßen verfahren:

1) 4-Methylamino-benzoesäure- α -naphthylamid: 2 g 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und mit 30 g Zinkstaub und 75 ccm 2 *n* H₂SO₄ in Ggw. von etwas Kupfersulfatlösung unter Rückfluß erhitzt, während eine Lösung von 1.2 ccm 40-proz. Formalin in 5 ccm Wasser binnen einer halben Stunde zutropfte. Von dem unverbrauchten Zink wurde heiß abfiltriert, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und die Lösung nach dem Abkühlen mit starkem Ammoniakwasser im Überschuß versetzt. Das gebildete 4-Methylamino-benzoesäure- α -naphthylamid wurde mit Essigester ausgeschüttelt und nach Verdunsten des Esters aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; farblose, dünne Nadeln vom Schmp. 171°.

C₁₈H₁₈ON₂ (276.2) Ber. C 78.22 H 5.84 Gef. C 78.19 H 5.84.

2) 3-Äthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid: 2 g 3-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid wurden in 20 ccm Alkohol mit 30 g Zinkstaub und 75 ccm 2 n H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt, während eine Lösung von 0.5 g Acetaldehydammoniak in 5 ccm Wasser binnen einer halben Stunde hinzutropfte. Nach weiterer Behandlung wie unter 1) angegeben, wurde das Amid aus wenig Alkohol in langen, hellen Nadeln vom Schmp. 179.2° gewonnen.

$C_{16}H_{18}ON_2$ (242.2) Ber. C 78.58 H 6.25 Gef. C 78.60 H 6.22.

3) 2-Propylamino-benzoesäure- α -naphthylamid: 2 g 2-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid wurden in derselben Weise wie unter 1) und 2) beschrieben mit einer Lösung von 0.44 g Propionaldehyd tropfenweise unter gleichzeitiger Reduktion behandelt. Das Reaktionsprodukt ergab aus Alkohol kleine, helle Sternchen vom Schmp. 176.5°.

$C_{20}H_{20}ON_2$ (304.3) Ber. C 78.93 H 6.63 Gef. C 78.89 H 6.60.

4) 4-Benzylamino-benzoesäure- α -naphthylamid: Dieses wurde als einfachstes Beispiel für ein Arylamino-benzoesäure-naphthylamid aus 2 g 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid und 0.8 g Benzaldehyd in der gleichen Weise hergestellt. Aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 202.8°.

$C_{24}H_{20}ON_2$ (352.3) Ber. C 81.78 H 5.72 Gef. C 81.66 H 5.70.

Die Ausbeute betrug bei dem Benzyl-Derivat etwa 60% d. Th., während die alkylierten Aminoverbindungen nur etwa 40% ergaben.

c) Darstellung von dialkylierten Aminobenzoesäure- α -naphthylamiden.

Als Beispiele für die Darstellung tertiärer Aminobenzoesäure-naphthylamide, bei denen zwei gleiche oder zwei verschiedene Alkylgruppen oder auch eine Alkyl- und eine Aryl-Gruppe am Stickstoff gebunden sein können, seien folgende Umsetzungen angeführt:

1) 4-Dimethylamino-benzoesäure- α -naphthylamid: 2 g 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid wurden in 20 ccm Alkohol mit 40 g Zinkstaub und 100 ccm 4 n H_2SO_4 unter Rückfluß erhitzt, während eine Lösung von 3 ccm 40-proz. Formalin (3 Mol.) in 40 ccm Wasser binnen $\frac{1}{2}$ Stde. zutropft wurde. Die weitere Behandlung geschah wie bei der Darstellung der anderen Alkylamino-benzoesäure-naphthylamide beschrieben worden ist. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus Alkohol in kleinen Sternchen, aus Essigester in Drusen vom Schmp. 152.2°; ziemlich löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Ligroin.

$C_{19}H_{18}ON_2$ (290.3) Ber. C 78.65 H 6.26 N 9.70 Gef. C 78.64 H 6.20 N 9.70.

2) 4-Diäthylamino-benzoesäure- α -naphthylamid wurde aus 2 g 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid und 1.5 g Acetaldehydammoniak (3 Mol.) in der gleichen Weise dargestellt. Derbe Nadeln aus wenig Alkohol vom Schmp. 168.4°; ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Aceton und Essigester, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

$C_{21}H_{22}ON_2$ (318.3) Ber. C 79.20 H 6.97 Gef. C 78.95 H 6.94.

3) 4-[Methyl-äthyl-amino]-benzoesäure- α -naphthylamid: Zu der Lösung von 4-Nitro-benzoesäure- α -naphthylamid wurden unter dauernder Reduktion zunächst 1.1 Mol. Formaldehyd und dann 1.1 Mol. Acetaldehydammoniak zutropft. Kleine Blättchen aus verd. Alkohol vom Schmp. 125.0°; leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

$C_{20}H_{20}ON_2$ (304.3) Ber. C 78.98 H 6.63 N 9.21 Gef. C 78.90 H 6.62 N 9.03.

4) 4-[Methyl-benzyl-amino]-benzoesäure- α -naphthylamid: In analoger Weise dargestellt, wobei zunächst 1.1 Mol. Formaldehyd und dann 1.1 Mol. Benzaldehyd in Alkohol gelöst, zutropft wurden. Stäbchen mit abgeflachten Enden aus Benzol vom Schmp. 174.0°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, weniger in Benzol, unlöslich in Chloroform und Ligroin.

$C_{25}H_{22}ON_2$ (366.3) Ber. C 82.00 H 6.06 N 7.65 Gef. C 81.98 H 6.00 N 7.60.