

(150 mg). Das kristallisierte Dihydrochlorid wurde analysiert (ber. N 12.12%, gef. N 11.93%) und der Oxydation mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure unterworfen. Das ausgefallene Chinon wurde in Äther aufgenommen und der Rückstand durch Sublimation gereinigt. Wir erhielten 40 mg Naphthochinon-(1.4) in Form gelber Nadeln vom Schmp. 121–122°; Misch-Schmp. 121–122°. Die Röntgenspektren (Debye-Scherrer-Aufnahmen) beider Substanzen waren identisch.

N-p-Nitro-phenyl-*N'*- α -naphthyl-*C*-phenyl-formazan (V)⁶: Aus 10 g Benzaldehyd-*p*-nitro-phenylhydrizon in 400 ccm Alkohol und 200 ccm Pyridin entstanden nach Kupplung mit dem Diazoniumsalz aus 6 g α -Naphthylamin 7 g Rohformazan. Kristallisation aus Benzol lieferte dunkelrote Prismen vom Schmp. 196–197°.

$C_{23}H_{17}N_5O_2$ (395.4) Ber. N 17.73 Gef. N 17.76

Benzaldehyd-[4-(*p*-nitro-phenylazo)-naphthyl-(1)-hydrizon] (VI): 6.4 g Benzaldehyd- α -naphthylhydrizon wurden in 300 ccm absol. Alkohol gelöst. Dazu gaben wir eine Lösung von Kaliumäthylat⁷) (6 g K) in 60 ccm Äthanol und versetzten mit der Diazoniumsalz-Lösung aus 3.5 g *p*-Nitro-anilin in 30 ccm Salzsäure (1:1). Die entstandene tiefrote Azoverbindung ließ sich aus Benzol umkristallisieren. Schmp. 228–229°; Ausb. 80% d. Theorie.

$C_{23}H_{17}O_2N_5$ (395.4) Ber. C 69.86 H 4.33 Gef. C 70.15 H 4.15

Reduktive Spaltung von VI: 1 g Azoverbindung VI wurde mit 15 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 15 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Alkohol 1 Stde. gekocht. Die rote Substanz ging langsam in Lösung; dabei fiel ein graues Pulver aus. Zur Reinigung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und sublimiert. So erhielten wir 300 mg 1.4-Diamino-naphthalindihydrochlorid. Oxydation mit Chromsäure lieferte 40 mg Naphthochinon-(1.4).

N-Phenyl-*N'*- β -naphthyl-*C*-phenyl-formazan (VII)⁷: Darstellung aus 12 g Benzaldehydphenylhydrizon und 10 g diazot. β -Naphthylamin in Pyridin + Alkohol. Schmp. nach Kristallisation aus Benzol 165–166°; Ausb. an reinem Formazan 47% d. Theorie.

$C_{23}H_{18}N_4$ (350.4) Ber. C 78.83 H 5.18 N 15.99 Gef. C 79.02 H 5.52 N 16.47

Benzaldehyd-[1-benzolazo-naphthyl-(2)-hydrizon] (VIII): Setzt man in Alkohol + Pyridin 4 g Benzaldehyd- β -naphthylhydrizon mit dem Diazoniumsalz aus 1.5 g Anilin um, dann erhält man 4 g eines rohen Gemisches von Formazan VII und Azoverbindung VIII. Zur Trennung kocht man das getrocknete Rohprodukt mit etwa 80 ccm Benzol und filtriert. Das Formazan VII löst sich in Benzol und läßt sich daraus in tiefroten, metallisch glänzenden Prismen vom Schmp. 164–165° gewinnen (2.2 g). Misch-Schmp. mit dem im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Formazan 164–165°.

Die auf dem Filter gebliebene Substanz wurde aus sehr viel Benzol mehrmals umkristallisiert. So erhielt man 2 g Azoverbindung VIII in roten, stäbchenförmigen Kristallen vom Schmp. 203–204°.

$C_{23}H_{18}N_4$ (350.4) Ber. C 78.83 H 5.18 N 15.99 Gef. C 78.70 H 5.29 N 16.01

Reduktive Spaltung von VIII: 0.60 g Azoverbindung VIII wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure, 25 ccm Alkohol und 9 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus diesem Ansatz ließen sich 0.20 g 1.2-Diamino-naphthalin als Dihydrochlorid isolieren. Diese Substanz war mit einem aus Benzoldiazoniumchlorid und β -Naphthylamin und anschließende Reduktion der erhaltenen Azoverbindung in Eisessig mit Zn-Staub hergestellten 1.2-Diamino-naphthalin-dihydrochlorid röntgenographisch identisch.

Berichtigung

Jahrg. 84 [1951], Heft 4, S. 370 im Titel lies „XIV. Mitteil.“ statt „XIII. Mitteil.“, in Fußnote *) lies „XIII. Mitteil.“ statt „XII. Mitteil.“.