

worauf sofort filtriert wird. Man bewahrt das Filtrat 12 Stdn. bei -20° auf und erhält 52% d. Th. schön kristallisierten AgJ-Komplex.

$C_{12}H_{16}O_2N_3Ag_2$ (802.8) Ber. C 17.94 H 2.01 N 1.75 J 47.44 Ag 26.88

Gef. C 17.82 H 2.16 N 1.97 J 47.66 Ag 26.80

17. $(p)H_5C_2O_2C-C_6H_4-N=C(CH_3)_2$: 12.7 g des *N-Isopropyliden-anästhesin-AgJ-Komplexes* werden in der unter Vers.-Nr. 15 beschriebenen Weise mit *Triäthylamin* behandelt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibende Rückstand wird im Kugelrohr fraktioniert. Sdp._{1.5} 120–130° (Luftbad). Man erhält 60% d. Th. farbloses, hochviscoses Öl (n_D^{20} 1.5469).

$C_{12}H_{15}O_2N$ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.83 Gef. 70.44 H 7.10 N 7.01

18. $[C_6H_5-CH_2-HN=C(CH_3)_2]_4AgJ$: 18.0 g AgJ und 11.5 g *Benzylamin-hydrojodid* werden in einem Gemisch von 45 ccm absol. *Aceton* und 2 ccm DMF unter gelindem Erwärmen und kräftigem Schütteln gelöst. Nach dem Filtrieren wird mit 150 ccm absol. *Aceton* versetzt und nach 3-stdg. Stehenlassen bei -20° gut abgesaugt. Die analysenreinen, farblosen Nadeln werden in ca. 30-proz. Ausbeute erhalten.

$C_{10}H_{14}NJ_5Ag_4$ (1214.3) Ber. C 9.88 H 1.16 N 1.15 J 52.26 Ag 35.54

Gef. C 10.03 H 1.29 N 1.20 J 52.01 Ag 35.82

19. $C_6H_5-CH_2-N=C(CH_3)_2$: Aus 19.4 g des *N-Isopropyliden-benzylamin-AgJ-Komplexes* wird auf die unter Vers.-Nr. 15 angegebene Weise die freie Schiffsche Base isoliert. Sie siedet bei $107^{\circ}/13$ Torr. Farbloses, schwach aminartig riechendes Öl. n_D^{20} 1.5252. Ausb. 60% d. Th.

$C_{10}H_{13}N$ (147.2) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.52 Gef. C 81.33 H 9.01 N 9.71

KARL SCHRIEVER, EUGEN BAMANN und CHRISTINE KRAUS

Zur Kenntnis des Einflusses der Sulfonsäuregruppe
auf chemische Reaktionen, III¹⁾

EINE NEUE DARSTELLUNG VON 1.2;5.6-DIBENZO-PHENAZIN
(asymm. NAPHTHAZIN)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München
(Eingegangen am 25. Januar 1957)

Bei raschem Erhitzen von Amino-naphthalin-sulfonsäuren auf 350–400° erhält man 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin als gelbes Sublimat. Die Ausbeute ist am günstigsten bei Verwendung von 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1). Der Einfluß der Sulfonsäuregruppe wird beschrieben.

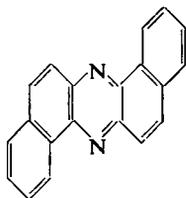
Bei der Reaktion von aromatischen Aminen mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) entstehen Arylamino-naphthochinone¹⁾: die Sulfonsäuregruppe wird als Hydrogensulfit abgespalten und die am Chinonkern entstehende Elektronenlücke durch das freie Elektronenpaar des Amins geschlossen; es findet also eine nucleophile Substitution der Sulfonsäuregruppe durch die Aminogruppe statt.

¹⁾ II. Mittel.: E. BAMANN, K. SCHRIEVER und CH. KRAUS, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges., im Druck.

Es müßte möglich sein, zwei *o*-Amino-naphthalin-sulfonsäuren miteinander reagieren zu lassen, so daß jeweils die Sulfonsäuregruppe des einen Moleküls durch die Aminogruppe des anderen nucleophil ersetzt wird. Dadurch würde eine Verbindung der beiden Moleküle über zwei Stickstoff-Brücken zustande kommen, also der Aufbau einer heterocyclischen, höher molekularen Verbindung vor sich gehen.

Während die Sulfonsäuregruppe der Naphthochinon-sulfonsäure bei der Substitutionsreaktion leicht abgespalten wird — es findet dadurch eine Stabilisierung der Chinonmolekel statt —, bedarf es im Falle der Sulfonsäuregruppe der Amino-naphthalin-sulfonsäuren schärferer Bedingungen.

Erhitzt man 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) rasch auf 350 bis 400°, so entweicht ein gelbes Sublimat, welches wir als 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin (*asymm.* Naphthazin²⁾) identifizierten; das Entweichen von Schwefeldioxyd zeigt die Desulfurierung an. Durch diese Reaktion findet die oben ausgesprochene Auffassung ihre Bestätigung; zugleich liegt ein Verfahren vor, das es gestattet, sehr schnell und in annehmbarer Ausbeute das *asymm.* Naphthazin darzustellen.



Das Sublimat enthält noch geringe Mengen an β -Naphthylamin, die jedoch durch Auswaschen mit Äthanol leicht entfernt werden können. Man erhält so ein sehr reines Präparat von scharfem Schmelzpunkt, während bei den bisher beschriebenen Verfahren mehr oder minder große Mengen schwierig zu entfernender Nebenprodukte in Kauf genommen werden mußten.

Auch die 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) liefert beim trockenen Erhitzen das gleiche Naphthazin, jedoch in weit geringerer Ausbeute. Für das unterschiedliche Verhalten der beiden Isomeren sind zwei Gründe anzuführen: zum einen wird die α -Stellung leichter substituiert, zum andern ist die α -ständige Sulfonsäuregruppe leichter absprengebar; beide Eigenschaften haben ihre Ursache in der größeren Nähe der α -Stelle zum anderen Kern.

Es überrascht, daß auch die übrigen isomeren Amino-naphthalin-sulfonsäuren (außer der 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(3), die wir nicht in Händen hatten) unter diesen Bedingungen Naphthazin bilden, obwohl hier die Sulfonsäuregruppe nicht an der Substitutionsstelle steht. Bei der Abspaltung der Sulfonsäuregruppe als Hydrogensulfid verarmt das Molekül an Elektronen, durch Substitution mit dem nucleophilen Amin wird wieder ein Ausgleich geschaffen, es kommt so zur Azinbildung; und zwar bildet sich hier wieder das gleiche Naphthazin, da aus räumlichen Gründen nur die zur Aminogruppe *o*-ständige Stelle als Substitutionsstelle in Frage kommt.

Das Reaktionsvermögen dieser Sulfonsäuren ist jedoch weit geringer als das der 2.1-Verbindung, deren Reaktion durch die Möglichkeit der Bildung eines besonders günstigen Übergangszustandes erleichtert ist. Der Vorteil der Anwesenheit der Sulfonsäuregruppe im Molekül liegt — neben dem elektronegativen Einfluß dieser Gruppe — vor allem auch darin, daß das zu schnelle Entweichen des flüchtigenamins verhindert wird.

²⁾ Der Name *Naphthazin* geht auf O. N. WITT (Ber. dtsch. chem. Ges. 19, 2791 [1886]) zurück, der diese Verbindung aus β -Naphthochinon und 1.2-Diamino-naphthalin, zwar in schlechter Ausbeute, darstellte.

Bei den isomeren Amino-naphthalin-sulfonsäuren läßt sich ein unterschiedliches Reaktionsvermögen erkennen; es reagieren wiederum die Sulfonsäuren des β -Naphthylamins besser als die der α -Verbindung. Am schlechtesten eignen sich die Verbindungen mit der Sulfonsäuregruppe in 7-Stellung zur Azinbildung: diese Sulfonsäuregruppe ist am schwersten absprengebar, demzufolge wird der größte Teil der nicht flüchtigen Sulfoverbindung durch zu lange Einwirkung der hohen Temperatur zersetzt.

Der Direktion der FARBENFABRIKEN BAYER, A.G., Leverkusen, danken wir für die Überlassung der Amino-naphthalin-sulfonsäuren auf das wärmste.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung des 1.2;5.6-Dibenzo-phenazins aus 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1)*: Bei raschem Erhitzen der Sulfonsäure auf 350 bis 400° wird ein grünlich-gelbes Sublimat erhalten, das noch geringe Mengen an β -Naphthylamin enthält; dessen Menge ist um so kleiner, je schneller die angegebene Temperatur erreicht wird.

Beim Digerieren des Sublimats mit 96-proz. Alkohol gehen das β -Naphthylamin sowie geringe Mengen des Naphthazins in den Alkohol, als Rückstand verbleibt reines 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin in Form kleiner, gelber Nadeln vom Schmp. 283°; Ausb. etwa 40% d. Th.

2. Analyse und Eigenschaften des 1.2;5.6-Dibenzo-phenazins

a) $C_{20}H_{12}N_2$ (280.3) Ber. C 85.68 H 4.32 N 9.99 Gef. C 85.47 H 4.21 N 10.12

b) *Identifizierung als Mononitro-naphthazin*: Die Nitrierung erfolgt nach den Angaben von A. СТЕРОЕ³⁾. — Schmelzpunkt des Mononitro-naphthazins nach zweimaligem Umkristallisieren aus Nitrobenzol: 307°.

c) *Identifizierung als Dinitro-naphthazin*: Nitrierung gemäß den Vorschriften des Dtsch. Reichs-Pat. 166363⁴⁾. — Schmelzpunkt des Dinitro-naphthazins nach Umkristallisieren aus heißem Nitrobenzol: 332°.

d) *Weitere Proben*: Das 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin sublimiert unter teilweiser Zersetzung. — Lösung in konz. Schwefelsäure: intensiv violettblau; nach Zugabe von Wasser schlägt die Farbe über Braun nach Orange um. — Lösung in Pyridin: grüngelb mit violetter Fluoreszenz. — Lösung in Eisessig: in der Kälte weniger, beim Erwärmen mehr löslich mit grüngelber Farbe und blaugrüner Fluoreszenz⁵⁾. — Lösung in Benzol bzw. Äther bzw. Alkohol: grüngelb, schwach violette Fluoreszenz; Löslichkeit überall gering.

3. *Trockenes Erhitzen der übrigen Amino-naphthalin-sulfonsäuren*: Darstellung, Reinigung und Identifizierung des Naphthazins: siehe unter 1.

Das unterschiedliche Reaktionsvermögen der einzelnen Isomeren läßt sich an der Farbe des Sublimats erkennen: diese ist bei den besser reagierenden β -Isomeren mehr gelb (geringere anteilige Mengen an Naphthylamin), bei den α -Isomeren heller. Bei den am schlechtesten reagierenden Isomeren mit der Sulfonsäuregruppe in 7-Stellung lassen sich nur noch geringe Mengen des Sublimats erhalten, in dem das Naphthazin lediglich durch die empfindliche Schwefelsäure-Probe (siehe unter 2d) nachweisbar ist.

³⁾ Bulet. Soc. Stiinte Bucuresti 27, 11 [1924].

⁴⁾ C. 1906 I, 619.

⁵⁾ Nach O. FISCHER und A. JUNK, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 183 [1893], ist die Naphthazin-Eisessig-Lösung dunkelrot; die von unserer Beobachtung abweichende Aussage muß auf Verunreinigungen des von den Autoren dargestellten Naphthazins zurückgeführt werden, wie auch der zu niedrig liegende Schmelzpunkt von 275° zeigt.