

# Über Tetraalkyldiamidoazonaphthalin

von

Dr. Paul Cohn.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der  
k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1895.)

Leitet man Stickoxyd in eine alkoholische Lösung einer tertiären Anilinbase, z. B. Dimethylanilin, so wirken zwei Moleküle Stickoxyd auf zwei Moleküle der letzteren derart ein, dass unter Wasser- und Sauerstoffbildung sich Tetramethyldiazobenzol bildet. Die Entstehung des letzteren hat dann secundäre Oxydationsproducte zur Folge.

Nach dieser Methode<sup>1</sup> wurden auch Homologe dargestellt, wo in den Amidogruppen die Wasserstoffe durch andere Alkyle wie Äthyl, Propyl, Butyl etc. ersetzt sind. Diese Azobasen wurden damals Azyline genannt.

Eine andere Bildungsweise dieser Azyline hat Noelting<sup>2</sup> später beobachtet, und zwar durch Versetzen einer Lösung des Diazochlorids des *p*-Dimethylamidoanilins  $N(CH_3)_2C_6H_4N_2Cl$  mit einer Lösung von Dimethylanilin in Eisessig, ferner bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Amidobenzolazo-*p*-Dimethylanilin  $C_{14}H_{16}N_4$ . Im Anschluss an die oben mitgetheilten Versuche habe ich eine analoge Reaction in der Naphthalinreihe unternommen und Derivate erhalten, die als Alkylderivate eines Diamidoazonaphthalins zu betrachten sind. Ihre basischen Eigenschaften sind jedoch weit schwächer als jene der Anilin-

<sup>1</sup> Lippmann und Fleissner, Monatshefte, 1882 und 1883.

<sup>2</sup> Berichte, 18.

reihe und werden bei den höheren Gliedern der Reihe wie beim Tetrapropylderivat vollkommen eliminiert, so dass ich mich hier hauptsächlich auf die Darstellung und Beschreibung der Tetramethyl- wie Tetraäthylderivate beschränke.

Das für diese Reaction nöthige Stickoxyd wurde nach bekannter Methode aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure gewonnen und in einem Gasometer angesammelt. Aus diesem wurde es durch eine kleine Waschflasche, die mit wenig Wasser gefüllt war, in eine Serie Drechsler'scher Waschflaschen gedrückt, welche hinter einander aufgestellt sind und die mit den alkoholischen Lösungen der Naphthylalkylamine beschickt werden. Lange Verbindungsschläuche sind zu vermeiden, da dieselben bei der langen Zeitdauer des Einleitens stark angegriffen werden. In jeder Secunde sollen ungefähr 1 bis 2 Gasblasen entweichen und soll die Gasentwicklung eine möglichst continuirliche sein, da sonst durch Luftzutritt secundäre Zersetzungen eintreten können, welche die Reinheit des Productes beeinträchtigen können.

#### **Tetramethyldiamidoazonaphthalin $\alpha$ .**

Das für diese Reaction benützte  $\alpha$ -Dimethylnaphthylamin wurde nach Hantzsch<sup>1</sup> durch Erhitzen von salzsaurem Naphthylamin mit Methylalkohol unter Druck bei 170—180° dargestellt. Das nach dem Übersättigen mit Lauge erhaltene Öl fluorescirt violett und zeigte den constanten Siedepunkt 272°. Leitet man nun in die alkoholische Lösung dieser Base Stickoxyd, so färbt sich die Lösung Anfangs röthlich, nach einigen Tagen roth und man bemerkt deutlich die Absorption des Gases, welche durch häufiges Schütteln sehr gefördert wird. Nach 2—3 Wochen beginnt eine ölige Ausscheidung, die nach Zusatz von Alkohol nach kurzer Zeit fest wird. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Weingeist und leitet in das Filtrat neuerdings Gas ein, wo dann bald wieder eine Ausscheidung beobachtet wird. Das zuerst erhaltene Product stellt eine braunrothe, dichroitische, krystallinische Substanz vor; der später erhaltene Niederschlag ist weniger roth gefärbt, das Endproduct schliesslich schwarz.

<sup>1</sup> Berichte, 13.

Herr Dr. Hlawatsch am mineralogischen Institute der Wiener Universität (Prof. Schrauf) war so gefällig, die Verbindung mikroskopisch zu untersuchen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen: »Das Azylin zeigt Körner mit geflossenen Flächen und von rother Farbe. Messungen daran vorzunehmen liess die Ausbildung der Krystalle nicht zu. Zudem sind noch andere Substanzen, so offenbar die unten besprochene Äthylverbindung,<sup>1</sup> ferner lange undurchsichtige Nadeln beigemengt.«

Das Azylin wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem Lösungsmittel es sehr schwer löslich ist, so dass es vortheilhafter ist, grössere Mengen in Chloroform zu lösen und mit Alkohol zu fällen. Mit Salzsäure entsteht eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Wasser kirschroth wird. Bei 140° sintert die Substanz, im Capillarröhrchen erhitzt, zusammen, um bei 145° zu einer rothbraunen Flüssigkeit zu schmelzen.

0·1890 g gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·543 g Kohlensäure und 0·1148 g Wasser.

0·3199 g gaben bei 21° und 750 mm Barometerstand 42·5 cm<sup>3</sup> feuchtes Stickgas.

|             | Gefunden | Berechnet<br>für C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> |
|-------------|----------|---|
| C . . . . . | 78·39    | 78·23   |
| H . . . . . | 6·74     | 6·52  |
| N . . . . . | 15·23    | 15·21   |

Da mit Mineralsäuren keine Salze zu erzielen sind, da diese durch Wasser bereits zersetzt werden, so wurde die Darstellung des pikrinsauren Salzes versucht.

Pikrat. Durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure fällt die Verbindung in feinen gelbbraunen Nadelchen, die in Alkohol, Benzol etc. in Kochhitze sehr wenig löslich sind.

Im Capillarröhrchen beginnen dieselben bei 158° zu schmelzen und zersetzen sich bei 180° unter stürmischem Aufbrausen.

<sup>1</sup> Es ist nicht ausgeschlossen, dass der verwendete Methylalkohol kleine Mengen Äthylalkohol enthält.

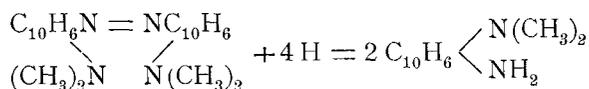
0·137 g lieferten 0·261 g Kohlensäure und 0·0514 g Wasser.

|             | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{24}H_{24}N_4 \cdot 2 C_6H_5(NO_2)_3OH$ |
|-------------|----------|---|
| C . . . . . | 52·56    | 52·3  |
| H . . . . . | 4·16     | 3·64  |

### Reduction des Tetramethyldiamidoazonaphthalin ( $\alpha$ ).

Die relative Stellung des Restes  $N(CH_3)_2$  zum Azostickstoff in dem oben genannten Derivate ist nicht bekannt. Wenn es nun nach den Untersuchungen von Lippmann und Fleissner bewiesen ist, dass in den analogen Phenylderivaten diese beiden Reste in der Parastellung 1, 4 stehen<sup>1</sup> und der Analogieschluss hier erlaubt war, so war es doch wünschenswerth, hiefür den Beweis exact zu führen.

Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand sollte sich das Azylin nach folgender Gleichung spalten:



in zwei Moleküle Amidodimethylnaphthylamin. Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung ist von Paul Friedländer und P. Welmans<sup>2</sup> nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt worden durch Reduction der correspondirenden Nitroverbindung und durch Spaltung der Azokörper, welche sich durch Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf essigsäures Dimethylnaphthylamin bilden. Diese Amidoverbindung wird mit gutem Rechte von Friedländer und Welmans als Paraverbindung angesehen. War nun dies durch Reduction erhaltene Product mit dem hier angeführten identisch, so folgt hieraus zweifellos die Parastellung der beiden Substituenten im Azylin.

Das Azylin wurde in stark salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür versetzt, wobei bald vollständige Entfärbung der Lösung eintrat, und ein farbloses Zinndoppelsalz gefällt wurde. Dieses

<sup>1</sup> Monatshefte, 1883.

<sup>2</sup> Berichte, 1888, S. 3123.

wurde von der überschüssiges Chlorür enthaltenden Lösung abgetrennt, durch Schwefelwasserstoff entzinnt und die Lösung eingengt. Durch Fällen mit Lauge, Extrahiren mit Äther wurde ein gelbliches Öl erhalten, das sich an der Luft ziemlich bald dunkel färbte und zersetzte. Zum Zwecke der Identificirung wurde dasselbe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das entsprechende Acetylderivat verwandelt, welches sich schwer in Äther, leichter in Alkohol löst und aus ersterem Mittel in Form von weissen Blättchen erhalten wurde, die scharf bei 194° schmelzen und sich mit dem von Friedländer und Welmans erhaltenen Präparat identificiren liessen.

0·1507 g gaben 0·4087 g Kohlensäure und 0·1008 g Wasser.

|             | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{10}H_6NHC_2H_5ON(CH_3)_2$ |
|-------------|----------|--|
| C . . . . . | 73·94    | 73·63  |
| H . . . . . | 7·43     | 7·03   |

Nitroderivat. Da Salpetersäure heftig auf das Azylin einwirkt und selbst verdünnte Säure den grössten Theil in der Wärme oxydirt, so wurde die Substanz in concentrirte, auf 0° abgekühlte Säure eingetragen. Nach Verdünnen mit Wasser fällt ein rothbrauner flockiger Niederschlag, der nach vollständigem Auswaschen und Trocknen kleine, glänzende, braune Nadelchen vorstellt, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln Alkohol, Benzol, Xylol, Chloroform, Essigsäure etc. schwer löslich sind. Dieselben schmelzen im Capillarrohr unter Zersetzung.

Der Analyse nach wäre diese Verbindung als ein Gemenge von Mononitro- und Dinitrodimethylnaphthylamin zu betrachten, das durch Umkrystallisiren schwer zu trennen ist.

0·1846 g lieferten 0·4233 g Kohlensäure und 0·0715 g Wasser.

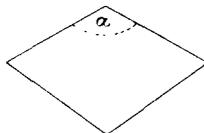
|             | Gefunden | Berechnet für   |   |
|-------------|----------|---|---|
|             |          | $C_{10}H_6 \begin{cases} NO_2 \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$ | $C_{10}H_5 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$ |
| C . . . . . | 62·53    | 66·66   | 55·17   |
| H . . . . . | 4·31     | 5·55  | 4·21  |

**Tetraäthyldiamidoazonaphthalin.**

Das für diese Reaction benöthigte  $\alpha$ -Diäthyl-naphthylamin wurde zuerst nach den Angaben von Smith durch Einwirkung von Bromäthyl auf alkoholisches Naphthylamin bei  $120^\circ$  darzustellen versucht, allein mit negativem Erfolg. Erst nach den Angaben von Paul Friedländer und Welmans<sup>1</sup> gelang es, durch Einwirkung des Alkyljodids auf  $\alpha$ -Naphthylamin und einer concentrirten Kalilauge unter Druck bei  $120^\circ$  ein wasserhelles, bei  $284^\circ$  C. siedendes Präparat, das reine Diäthyl-naphthylamin zu erzielen.

Beim Einleiten von Stickoxyd in eine alkoholische Lösung der Base macht man ähnliche Erfahrungen wie bei der Methyl-Verbindung. Die ersten Niederschläge sind roth gefärbt, die späteren dunkeln rasch nach und sind in Alkohol noch schwerer löslich wie das oben erwähnte Azylin.

Herr Dr. Hlawatsch theilt mir über diese aus Alkohol erhaltenen Krystalle Folgendes mit: »Dieselben zeigen wesentlich rhombischen Querschnitt des Prismas bei tafelförmiger Entwicklung. Das



stumpfe Eck  $\alpha$  weist den Normalwinkel  $49^\circ 20'$  auf. Hie und da finden sich auch Krystalle mit einer Abstumpfung des spitzen Eckes. Die Tafeln sind jedoch nicht oben und unten von ebenen Flächen abgeschlossen, sondern scheinen auf beiden Seiten geschlossene Pyramidenflächen zu besitzen, deren Winkel nicht messbar sind. Die Auslöschung der Krystalle scheint parallel den Diagonalen zu sein, was auf einen trisymmetrischen oder monosymmetrischen Bau schliessen lässt; eine genaue Messung ist der gerundeten Oberfläche halber undurchführbar. Die rothgelben Krystalle besitzen einen ausgesprochenen Dichroismus, der sich in einer stärkeren Absorption der Strahlen, welche parallel der längeren Diagonale des Rhombus schwingen, kund gibt.«

Mit Salzsäure entsteht eine blaue Färbung, auf Zusatz von Wasser verschwindet dieselbe unter Abscheidung der Base.

<sup>1</sup> Berichte, 1888.

diese bald roth und gibt mit Salzsäure eine ähnliche Reaction wie die vorher beschriebenen Azyline. Der Process ist indessen sehr träge und es erfolgt erst nach mehreren Wochen eine Ausscheidung. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen bleibt ein dunkelvioletter, anscheinend krystallinischer Niederschlag zurück, der in Alkohol, Chloroform, Benzol etc. unlöslich ist und deshalb nicht umkrystallisirt werden konnte. Die erste erhaltene Fraction ergab gereinigt bei der Analyse C 75·50, H 4·84, während die Verbindung  $C_{32}H_{40}N_4$  C 80·0, H 8·3 verlangt. Es müssen wahrscheinlich sauerstoffhaltige Körper entstanden sein, welche das Azylin verunreinigen und die durch Krystallisation nicht getrennt werden konnten. Ähnliche Fractionen ergeben sich bei der langen Einwirkung des Stickoxydes auf die Methyl- wie Äthylverbindungen. Vielleicht gelingt es noch, der Schwierigkeiten der Reinigung dieser Verbindungen Herr zu werden!

Versuche über die Darstellung der Azyline aus tertiären  $\beta$ -Naphtylaminen sind noch nicht abgeschlossen.

---