

# Additionsverbindungen gewisser aromatischer Amine mit Phenolen

von

**Josef Dollinger.**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1910.)

In einer Arbeit »Über die Ursachen der Entfärbung von gefärbten Flüssigkeiten durch verschiedene Kohlen« von F. Glassner und W. Suida<sup>1</sup> gelangten die Verfasser zu dem Schlusse, daß das Entfärbungsvermögen der bei den Versuchen verwendeten Rußsorten auf der Anwesenheit phenolartiger Verbindungen beruhe; zur Unterstützung dieser Annahme wurde in der zitierten Arbeit gezeigt, daß eine Reihe von Phenolen basische Farbstoffe, wie Fuchsin, Krystallviolett, Methylenblau und Chrysoidin, teils in Form von Krystallen, teils sogar in Form quantitativer Fällungen zu addieren vermögen. Herr Prof. Suida veranlaßte mich nun, solche Additionsverbindungen basischer Farbstoffe mit Phenolen durch Vereinigung der heißen gesättigten Lösungen beider Komponenten herzustellen und zu untersuchen, in welchem stöchiometrischen Verhältnis diese Additionen vor sich gehen. In der vorliegenden Arbeit wird nun gewissermaßen als Einleitung zu dieser Aufgabe über Additionsverbindungen aromatischer Amine mit Phenolen berichtet.

In der Literatur sind solche Körper schon ziemlich zahlreich vertreten. Dale und Schorlemmer<sup>2</sup> fanden bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aurin, daß dasselbe von den Amidobasen mittels verdünnter Säuren

---

<sup>1</sup> Ann. Chem., 361, 353.

<sup>2</sup> Chem. Soc. J., 43, 185.

sehr schwer zu trennen sei, und sie erhielten als Bestätigung ihrer Annahme, daß das Aurin mit den Amidobasen Verbindungen eingehe, ein wohl krystallisiertes Salz des Aurins und Rosanilins durch Erhitzen äquimolekularer Mengen beider Körper in Alkohol und Eindampfen der Lösung. Sie stellten ferner eine Verbindung von Phenol und Anilin durch Erhitzen der berechneten Mengen dar.<sup>1</sup> Dyson<sup>2</sup> erhielt dieselbe Verbindung, ferner Additionsprodukte von *p*-Toluidin + Phenol,  $\alpha$ -Naphthylamin + Phenol, Anilin +  $\beta$ -Naphthol, *p*-Toluidin +  $\beta$ -Naphthol im Verhältnis 1 : 1 auf dieselbe Weise, endlich Verbindungen von Rosanilin + Phenol und von Anilin + Aurin (1 : 1) durch Auflösen der Komponenten in Alkohol und Eindampfen der Lösung. Hebebrand<sup>3</sup> stellte Verbindungen des Hydrochinons und Toluhydrochinons mit Anilin und *p*-Toluidin durch Kochen der wässerigen Lösungen dar. Lumière und Seyewetz<sup>4</sup> erhielten eine Additionsverbindung aus *p*-Phenylen-diamin und Hydrochinon, die als Entwickler unter dem Namen »Hydramin« verwendet wird. Philip<sup>5</sup> hat nachgewiesen, daß die Gemische äquimolekularer Mengen von *p*-Toluidin + Phenol, *p*-Toluidin +  $\alpha$ -Naphthol,  $\alpha$ -Naphthylamin + Phenol wirkliche Verbindungen sind. Philip und Smith<sup>6</sup> fanden aus der Untersuchung der Gefrierpunktskurven der binären Gemische, daß Brenzkatechin und Resorcin mit *p*-Toluidin Verbindungen sowohl im Verhältnis 1 : 1, als auch im Verhältnis 1 : 2 in gewissen Fällen zu bilden im stande sind. Auch für  $\alpha$ -Naphthylamin konnte aus der Kurve eine Andeutung für die Bildung einer Verbindung gewonnen werden. Kremann<sup>7</sup> hat darauf hingewiesen, daß die Bildung von Additionsverbindungen mit Aminen eine allgemeine Eigenschaft der Phenole ist und Verbindungen der drei Kresole mit Anilin, von Phenol mit *o*- und

---

<sup>1</sup> Vgl. auch Schreinemaker, Z. f. physiol. Chem., 29, 581.

<sup>2</sup> Chem. Soc. J., 43, 466.

<sup>3</sup> Ber., 15, 1974.

<sup>4</sup> Mon. scient. [4], 13, I, 168; vgl. auch Bull. soc. franç. de Photogr., 1899, 31.

<sup>5</sup> Proc. Chem. Soc., 19, 143.

<sup>6</sup> Proc. Chem. Soc., 21., 255; Chem. Soc. J. 87, 1735.

<sup>7</sup> Monatsh. Chem., 27, 91.

*p*-Toluidin, *m*-Xylidin und  $\beta$ -Naphthylamin durch Aufnahme der Erstarrungskurven gefunden. Die Existenz von Verbindungen zwischen *m*- und *p*-Nitrophenol mit Anilin und Harnstoff, von Phenol und Harnstoff, Brenzkatechin und Anilin und wahrscheinlich auch von Resorcin und Anilin,<sup>1</sup> endlich von 2, 4-Dinitrophenol und Anilin<sup>2</sup> wurde auf dieselbe Weise konstatiert. Auch die Pikrate gehören in diese Klasse von Körpern. Schließlich sei noch auf die Arbeit von Gibbs,<sup>3</sup> in der unter anderem auch über Phenolverbindungen des Methylamins berichtet wird, hingewiesen.

### Allgemeines.

Die im folgenden beschriebenen Additionsprodukte des Hydrochinons,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthols mit Benzidin, *o*-Tolidin, *o*-Dianisidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin wurden sämtlich durch Vereinigung der heiß gesättigten wässerigen Lösung der Komponenten erhalten. Die Verbindungen sind alle schwer, fast unlöslich in Wasser und krystallisieren daher beim Erkalten aus. Sie werden auf diese Weise mit Ausnahme der Hydrochinonverbindungen des Tolidins und Dianisidins, die auf einem Umwege gereinigt werden mußten, in sehr reinem Zustand und in guter, die Verbindungen I und II in quantitativer Ausbeute erhalten. Die Substanzen werden sämtlich durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in ihre Komponenten zerlegt. Sie enthalten gleich viel Amido- und Hydroxylgruppen mit einer einzigen Ausnahme (Verbindung IV: zwei Amido- auf eine Hydroxylgruppe). Durch Anfärben mit Krystallviolett und Krystallponceaufarbsäure wurde gefunden, daß den Körpern I und II ausgesprochen basischer, der Verbindung X ausgesprochen saurer und den Verbindungen III, IV, V, VI und IX amphoterer Charakter zukommt. Die Substanzen VII und VIII werden beim Schütteln mit der Farbsäurelösung offenbar zerlegt, da trotz sorgfältigsten Auswaschens neben ungefärbten auch gefärbte Krystalle zurückblieben; durch Krystallviolett

<sup>1</sup> Kremann und Rodinis, Monatsh. Chem., 27, 125; vgl. 29, 891.

<sup>2</sup> Kremann, daselbst, 27, 627.

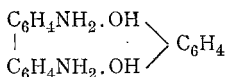
<sup>3</sup> Amer. Chem. Soc. J., 28, 1395.

werden beide angefärbt. Die bei den Anfärbungsversuchen erhaltenen Resultate sind anhangsweise in einer Tabelle zusammengestellt. Mit zehnpromzentiger Eisenchloridlösung wurden charakteristische Färbungen und Fällungsreaktionen erhalten; die von den Reaktionen der einzelnen Komponenten meist vollständig verschieden und sehr empfindlich sind. Die Versuche wurden auf folgende Weise ausgeführt: eine geringe Menge der Substanz wurde in einer Eprouvette durch längeres Kochen mit Wasser so gut wie möglich in Lösung gebracht und dann abgekühlt, wobei der größte Teil der in Lösung gegangenen Substanz wieder auskrystallisierte. Nun wurde filtriert und das Filtrat, also eine äußerst verdünnte Lösung des Körpers, zuerst mit einem Tropfen, dann mit einem Überschuß der Eisenchloridlösung versetzt und schließlich die Flüssigkeit gekocht (siehe Tabellen II und III).

### Experimentelles.

Als Ausgangsmaterialien wurden benutzt: Hydrochinon, chemisch rein, käuflich, Schmelzpunkt 169°;  $\alpha$ -Naphthol, durch mehrmaliges Umkrystallisieren des technischen Produktes aus Wasser gereinigt, Schmelzpunkt 94°;  $\beta$ -Naphthol, auf dieselbe Weise gereinigt, Schmelzpunkt 122°; Benzidin, auf dieselbe Weise gereinigt, Schmelzpunkt 123°; *o*-Tolidin, *o*-Dianisidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin wurden durch mehrmaliges Lösen und Fällern mit verdünnter Salzsäure, beziehungsweise Ammoniak des technischen Produktes und folgendes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten; Schmelzpunkte waren 128°, beziehungsweise 135°, 51° und 111°.

#### I. Benzidin—Hydrochinon (1:1).



3·68 g Benzidin wurden in 2 l kochenden Wassers gelöst, die Flüssigkeit filtriert und mit einer Lösung von 2·2 g Hydrochinon in wenig heißem Wasser vereinigt. Das Reaktionsprodukt fällt fast sofort aus; es färbt sich beim Abkühlen dunkel. Rein und

farblos kann es erhalten werden, wenn man die kalte alkoholische Lösung des Benzidins in die alkoholische Lösung des Hydrochinons unter gutem Rühren eintropfen läßt. Nach kurzer Zeit fällt der Körper in Form von farblosen, seiden-glänzenden Kryställchen aus. Da derselbe in Alkohol merklich löslich ist, so kann die Ausbeute wesentlich erhöht werden, wenn man nach erfolgter Reaktion mit kaltem Wasser unter fortgesetztem Rühren auf das mehrfache Volumen verdünnt. Das Produkt wird hierauf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle repräsentieren sich unter dem Mikroskop als rhombische Platten; sie schmelzen bei  $230^{\circ}$  unter Zersetzung und färben sich nach längerem Aufbewahren und auch beim Erhitzen dunkel. Der Körper ist sehr schwer löslich im Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in Aceton, Essigäther und Eisessig. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0·1119 g Substanz gaben 0·3002 g  $\text{CO}_2$  und 0·0630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·2410 g Substanz gaben  $19\cdot3\text{ cm}^3$  N bei  $11^{\circ}$  und 745 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C .....	73·5	73·2
H .....	6·1	6·3
N .....	9·5	9·4
O .....	10·9	—

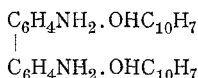
Auch bei Anwendung eines Überschusses der einen oder anderen Komponente entsteht derselbe Körper, wovon sich der Verfasser durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der Löslichkeitsverhältnisse und des N-Gehaltes überzeugte.

Brenzkatechin und Resorcin geben mit Benzidin keine schwer löslichen Additionsprodukte.

Da, wie bereits erwähnt, die beschriebene Verbindung quantitativ gebildet wird, untersuchte ich, ob und mit welcher Genauigkeit das Hydrochinon in seiner Lösung mittelst der Benzidinverbindung bestimmbar ist. 2g Benzidin wurden in kochendem Wasser gelöst und zu einer Lösung von 1·1g

Hydrochinon zufließen gelassen; das Produkt wurde nach einer Stunde auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, samt diesem über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Gewichtszunahme betrug 2·87 g statt der berechneten von 2·942 g, was einer Genauigkeit der Bestimmung von 97·6% entspricht.

## II. Benzidin— $\beta$ -Naphthol (1:2).



1·84 g Benzidin und 2·88 g  $\beta$ -Naphthol wurden in je 1 l kochenden Wassers gelöst und die Lösungen vereinigt. Das Produkt entsteht fast sofort in Form farbloser, schön irisierender Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erscheinen. Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 177°, ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, in Benzol ist er schwer, in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig sehr leicht löslich. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0·1650 g Substanz gaben 0·4902 g CO<sub>2</sub> und 0·0880 g H<sub>2</sub>O.

0·2151 g Substanz gaben 10·6 cm<sup>3</sup> N bei 13° und 765 mm Druck.

In 100 Teilen:

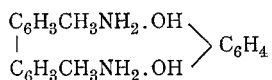
	Berechnet für <u>C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	<u>Gefunden</u>
C .....	81·4	81·0
H .....	5·9	5·98
N .....	5·9	5·9
O .....	6·8	—

Eine entsprechende Verbindung im Verhältnis 1:1 herzustellen, gelang nicht; das Reaktionsprodukt war ein Gemisch des beschriebenen Körpers mit Benzidin.

Auch hier gelingt es, das  $\beta$ -Naphthol in einer Lösung annähernd mit Hilfe der Benzidinverbindung zu bestimmen. Da  $\alpha$ -Naphthol die beschriebene Reaktion nicht gibt, so versuchte ich, aus einem Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol letzteres unter Anwendung eines Überschusses von Benzidin abzu-

scheiden. Je 1 g  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol wurden zusammen in 1.5 l Wasser heiß gelöst und darauf eine heiße Lösung von 2.1537 g Benzidin in 2 l Wasser einwirken gelassen. Nach einstündigem Stehen wurde der noch heiße Kolbeninhalt durch ein gewogenes und getrocknetes Filter filtriert. Durch das Filtrieren in der Wärme und die Anwendung der relativ großen Wassermengen wurde ein vorzeitiges Auskrystallisieren des überschüssigen Benzidins und des  $\alpha$ -Naphthols verhindert. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde die Gewichtszunahme des Filters bestimmt; sie betrug 1.594 g statt der berechneten 1.6391 g, was einer Genauigkeit der Bestimmung 97.26% entspricht. Wie früher wurde auch hier das Reaktionsprodukt durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des N-Gehaltes als reine Additionsverbindung identifiziert.

### III. *o*-Tolidin—Hydrochinon (1 : 1).



2.1 g Tolidin in 2 l Wasser und 1.1 g Hydrochinon in wenig heißem Wasser gelöst, wurden vereinigt. Das Produkt krystallisiert nach einigen Stunden in Form farbloser Nadeln, die zu Büscheln vereinigt waren, aus. Leider läßt es sich in dieser Form nicht gewinnen, da gleichzeitig dunkelbraun gefärbte Zersetzungsprodukte entstehen, von denen es mechanisch nicht zu trennen ist. Auch ein Umkrystallisieren aus einem geeigneten Lösungsmittel, in dem die Zersetzungsprodukte unlöslich waren (Tetrachlorkohlenstoff) mißlang, da der Körper beim Kochen zersetzt wird. Es gelang schließlich, die Verbindung unter Vermeidung größerer Wärme, wenn auch in einer unscheinbareren als der ursprünglichen Form, auf folgende Weise rein zu erhalten:

Das Reaktionsgemisch wurde in einem Scheidetrichter mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung von den unlöslichen Verunreinigungen abfiltriert und hierauf der Äther langsam abdestilliert. Der dunkel gefärbte Rückstand wurde bei gelinder Wärme in Benzol gelöst und der Körper mit Petroläther aus der filtrierten Lösung gefällt. Dieses Lösen und Fällern wurde

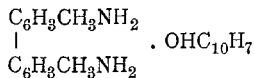
einige Male wiederholt und die Verbindung endlich in Form mikroskopischer Nadelchen von rötlicher Farbe erhalten. Sie beginnt bei  $140^\circ$  zu sintern und sich dunkel zu färben und schmilzt bei  $158^\circ$ . Der Körper ist sehr schwer in Wasser und Petroläther, wenig in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Toluol, leicht in Benzol und Chloroform und sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther und Eisessig löslich. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·1431 g Substanz gaben 0·3888 g  $\text{CO}_2$  und 0·0907 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1744 g Substanz gaben  $13\cdot2\text{ cm}^3$  N bei  $13^\circ$  und 744 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C .....	74·5	74·1
H .....	6·8	6·98
N .....	8·7	8·84
O .....	10·0	—

#### IV. Tolidin— $\alpha$ -Naphthol (1:1).



Die heißen Lösungen von 2·1 g Tolidin und 1·44 g  $\alpha$ -Naphthol wurden vereinigt, über Nacht stehen gelassen, das Produkt dann abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Dasselbe bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne, rötlich gefärbte Nadelchen, die bei  $99^\circ$  schmelzen und in Wasser und Petroläther sehr schwer, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ziemlich löslich sind. Das über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Produkt ergab folgende Analysenzahlen:

0·1343 g Substanz gaben 0·3970 g  $\text{CO}_2$  und 0·0817 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

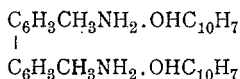
0·2012 g Substanz gaben  $13\cdot4\text{ cm}^3$  N bei  $20^\circ$  und 760 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für	
	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C .....	80·9	80·62
H .....	6·7	6·8
N .....	7·9	7·7
O .....	4·5	—



Eine entsprechende Verbindung im Verhältnis 1:2 herzustellen, gelang nicht; das Reaktionsprodukt war ein Gemisch des beschriebenen Körpers mit  $\alpha$ -Naphthol.

### V. Tolidin— $\beta$ -Naphthol (1 : 2).



Die Verbindung wurde analog wie der Körper IV aus 2·1 g Tolidin und 2·88 g  $\beta$ -Naphthol erhalten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung farblose glänzende Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln erscheinen und sich nach längerem Aufbewahren grau färben. Die Verbindung schmilzt bei 96°, ist in Wasser und Petroläther sehr schwer, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ziemlich, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Essigäther und Eisessig sehr leicht löslich. Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0·1214 g Substanz gaben 0·3604 g CO<sub>2</sub> und 0·072 g H<sub>2</sub>O.

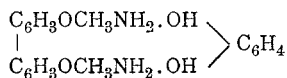
0·2227 g Substanz gaben 10·3 cm<sup>3</sup> N bei 14° und 743 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	Gefunden
C .....	81·5	80·97
H .....	6·5	6·6
N .....	5·6	5·4
O .....	6·4	—

Eine analoge Verbindung im Verhältnis 1:1 herzustellen, gelang nicht.

### VI. Dianisidin—Hydrochinon (1 : 1).



Die Lösungen von 2·4 g Dianisidin in 2 l und von 1·1 g Hydrochinon in 20 cm<sup>3</sup> heißen Wassers wurden vereinigt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisiert die Verbindung in

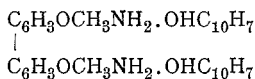
großen Krystallaggregaten aus, ist aber durch gleichzeitig entstandene, dunkelbraun gefärbte Zersetzungsprodukte verunreinigt. Der bei der Reinigung der Verbindung III eingeschlagene Weg bewährte sich auch hier als der zweckmäßigste. Nach mehrmaliger Fällung der Benzollösung mit Petroläther wurde die Substanz schließlich in Form farnkrautähnlicher Krystallaggregate von blaßlila Farbe erhalten. Sie schwärzt sich bei zirka 150° und schmilzt unter Zersetzung bei 157°, ist unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich löslich in Benzol und warmem Toluol, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Chloroform und sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Methylalkohol, Essigäther und Eisessig. Die zuerst an der Luft, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Analysenresultate:

0·1440 g Substanz gaben 0·3560 g CO<sub>2</sub> und 0·0842 g H<sub>2</sub>O.

0·2091 g Substanz gaben 14 cm<sup>3</sup> N bei 12° und 754 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden
C .....	67·8	67·43
H .....	6·2	6·4
N .....	7·9	7·96
O .....	18·1	—

### VII. Dianisidin—β-Naphthol (1 : 2).



Die Verbindung wurde analog wie die bereits beschriebenen Körper aus den Lösungen von 2·4 g Dianisidin in 2 l und von 2·88 g β-Naphthol in 1 l Wasser erhalten. Das Produkt krystallisiert in schönen langen, rötlich gefärbten Nadeln, schmilzt bei 96°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig, leicht in Chloroform und Toluol, ziemlich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig in Wasser und ist unlöslich in Petroläther. Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:

0·1436 g Substanz gaben 0·4012 g CO<sub>2</sub> und 0·0812 g H<sub>2</sub>O.

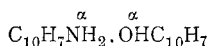
0·2403 g Substanz gaben 11·4 cm<sup>3</sup> N bei 17° und 746 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{34}H_{32}N_2O_4$	Gefunden
C .....	76·7	76·2
H .....	6·0	6·2
N .....	5·3	5·4
O .....	12·0	—

Dianidisin gibt mit  $\beta$ -Naphthol im Verhältnis 1:1 keine und mit  $\alpha$ -Naphthol weder in diesem, noch im Verhältnis 1:2 eine Verbindung.

### VIII. $\alpha$ -Naphthylamin— $\alpha$ -Naphthol (1:1).



Die Verbindung wurde analog wie die bisher beschriebenen Körper aus 2·86 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 2 l und 2·88 g  $\alpha$ -Naphthol in 1 l Wasser hergestellt. Das Additionsprodukt scheidet sich über Nacht in Form von schönen, langen, blaßlila gefärbten Nadeln ab. Dieselben schmelzen bei 60°, lösen sich sehr leicht in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und sind unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt. Der Elementaranalyse unterworfen, lieferte der Körper folgende Resultate:

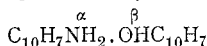
0·1503 g Substanz gaben 0·4581 g  $CO_2$  und 0·0838 g  $H_2O$ .

0·2203 g Substanz gaben 9·0  $cm^3$  N bei 12° und 754  $mm$  Druck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$	Gefunden
C .....	83·6	83·07
H .....	5·9	6·1
N .....	4·9	4·86
O .....	5·6	—

### IX. $\alpha$ -Naphthylamin— $\beta$ -Naphthol (1:1).



Der Körper wurde den bereits beschriebenen analog aus 2·86 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 2 l und 2·88 g  $\beta$ -Naphthol in 1 l Wasser dargestellt. Nach mehrstündigem Stehen krystallisiert

das Produkt aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, glänzende, rosa gefärbte Schüppchen, die bei 73 bis 74° schmelzen und in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther und Eisessig sehr leicht, in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol ziemlich, in Petroläther wenig und in Wasser fast unlöslich sind. Analysenresultate:

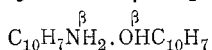
0·1536 g Substanz gaben 0·4697 g CO<sub>2</sub> und 0·0845 g H<sub>2</sub>O.

0·2565 g Substanz gaben 10·4 cm<sup>3</sup> N bei 13° und 758 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für <u>C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO</u>	Gefunden
C .....	83·6	83·4
H .....	5·9	6·05
N .....	4·9	4·83
O .....	5·6	—

α-Naphthylamin gibt weder mit α-, noch mit β-Naphthol andere Verbindungen als die beschriebenen im Verhältnis 1:1.

#### X. β-Naphthylamin—β-Naphthol (1:1).



Der Körper entsteht aus den vereinigten Lösungen von 2·86 g β-Naphthylamin in 1 l und 2·88 g β-Naphthol in 1 l Wasser. Er bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose Schüppchen, die sich nach längerem Aufbewahren rötlich färben. Die Verbindung schmilzt bei 125 bis 126° und ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, löslich in Toluol, leicht löslich in Chloroform und in heißem Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Essigäther und Eisessig. Ergebnisse der Elementaranalyse:

0·1626 g Substanz gaben 0·4970 g CO<sub>2</sub> und 0·0884 g H<sub>2</sub>O.

0·2558 g Substanz gaben 10·6 cm<sup>3</sup> N bei 15° und 758 mm Druck.

In 100 Teilen:	Berechnet für <u>C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO</u>	Gefunden
C .....	83·6	83·36
H .....	5·9	5·98
N .....	4·9	4·9
O .....	5·6	—

$\beta$ -Naphthylamin gibt mit  $\alpha$ -Naphthol und auch, ebenso wie  $\alpha$ -Naphthylamin, mit Hydrochinon kein schwer lösliches Additionsprodukt.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Anfärbungsversuche mit Krystallviolett und Krystallponceaufarbsäure zusammengestellt.

Tabelle I.

Verbindung	Krystallviolett	Krystallponceaufarbsäure	Verbindung	Krystallviolett	Krystallponceaufarbsäure
I	—	+	VI	+	+
II	—	+	VII	+	1
III	+	+	VIII	+	1
IV	+	+	IX	+	+
V	+	+	X	+	—

Die Tabellen II und III enthalten die Farb- und Fällungsreaktionen, welche die beschriebenen zehn Verbindungen und ihre Komponenten mit zehnpromzentiger Eisenchloridlösung liefern.

Tabelle II.

Verbindung	+ 1 Tropfen $\text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_3$ im Überschuß	beim Erhitzen
Hydrochinon ..	blaugrün	braun bis gelb	braune Lösung
$\alpha$ -Naphthol . . . .	violett	weißer Niederschl.	schmutzfarb. Niederschl.
$\beta$ -Naphthol . . . .	blaugrün	gelb, Trübung	brauner Niederschl.
Benzidin . . . . .	dunkelgrün	gelb	schmutzfarb. Niederschl.
Tolidin . . . . .	purpurrot	unverändert	dunkelbraune Lösung
Dianisidin . . . . .	gelb	dunkelrot	unverändert
$\alpha$ -Naphthylamin	braun	blauviolett	rotviolett, rotbraun, dunkelbrauner Niederschl.
$\beta$ -Naphthylamin	keine Reaktion	keine Reaktion	schmutzfarb. Niederschl.

<sup>1</sup> Bei den Verbindungen VII und VIII zeigte sich die eingangs erwähnte Erscheinung. Es werden offenbar die Substanzen beim Schütteln mit der Farbsäurelösung zerlegt, da trotz sorgfältigsten Auswaschens neben ungefärbten auch gefärbte Krystalle zurückblieben.

Tabelle III.

Verbindung	+ 1 Tropfen $\text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_3$ im Überschuß	beim Erhitzen
I	—	—	rotbraun, dunkler Niederschlag
II	gelbgrün	grün	braun, schwarzer Niederschlag
III	grün	orangerot	gelbbrauner Niederschlag
IV	braun	rot	gelbbrauner Niederschlag
V	blaugrün	dunkelbraun	schmutziggrüner Niederschlag
VI	gelb	purpurn	gelber Niederschlag
VII	blaugrün	purpurn	dunkel gefärbter Niederschlag
VIII	weißer Niederschlag	graublau	—
IX	grün	—	blauer flockiger Niederschlag
X	gelbgrün	gelb	grüner Niederschlag

Die hiermit begonnene Arbeit soll fortgesetzt und auf ein Studium der Einwirkung von Phenolen auf basische Farbstoffe ausgedehnt werden.

Schließlich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Suida für die mir erteilten Anregungen und Ratschläge ergebenst zu danken.