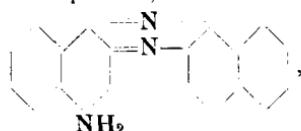


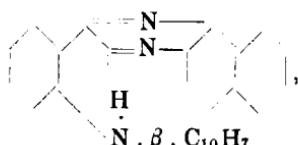
390. O. Fischer und R. Albert: Zur Kenntniss der Naphtazine.  
 (Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)  
 (Eingegangen am 8. August.)

Man kennt bisher mit Sicherheit 2 Naphtazine, welche beiderseits die  $\alpha\beta$ -Stellung der Stickstoffatome besitzen — das zuerst von O. N. Witt aus  $\beta$ -Naphthochinon und  $\alpha\beta$ -Naphtylen-diamin gewonnene, bei  $275^{\circ}$  schmelzende unsymmetrische Azin und zweitens das von P. Mathes (diese Berichte 23, 1329) dargestellte symmetrische Naphtazin vom Schmp.  $242-243^{\circ}$ , welches Mathes aus Benzolazo- $\beta,\beta$ -dinaphtylamin mit Salzsäure erhielt, während es später (diese Berichte 26, 186) von O. Fischer und A. Junk auch aus  $\beta\beta$ -Dinaphtyl- $\alpha$ -Nitroso-amin synthetisiert wurde. Diese Naphtazine sind schwach basische Körper, die charakteristische fluorescirende Lösungen geben. Ein anscheinend drittes Naphtazin, worin ebenfalls wenigstens auf einer Seite des Moleküles  $\alpha\beta$ -Stellung vorhanden sein musste, erhielten O. Fischer und A. Junk bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthylamin auf  $\beta$ -Naphtylamin bei Gegenwart von salzaurem  $\beta$ -Naphtylamin (diese Berichte 26, 184). Dieses sehr schwer lösliche Azin wurde neben dem symmetrischen Azin von Mathes gewonnen. Es bildet orangegelbe, wollige Nadeln vom Schmp.  $296^{\circ}$ . Schwefelsäure löst dasselbe mit grünblauer Farbe; die Lösungen in Benzol fluoresciren grün. Dasselbe ist in Eisessiglösung stärker gefärbt (purpur-violet) als die beiden bekannten Naphtazine. Es wurde damals die Vermuthung ausgesprochen, dass dieses neue Azin  $\alpha\beta\beta\beta$ -Naphtazin sein könne; gleichzeitig aber auch darauf aufmerksam gemacht, dass das Molekül dieses bei  $296^{\circ}$  schmelzenden Azins ein grösseres sein könne. Letzteres hat sich nun als sicher herausgestellt, da das Product als Naphtalidonaphtazin erkannt wurde. Das Molekül desselben ist also um  $\frac{1}{3}$  grösser als früher angenommen wurde. Die Zusammensetzung ist statt  $C_{20}H_{12}N_2$  als  $C_{30}H_{19}N_3$  sichergestellt. Beide Formeln geben nahezu identische prozentige Zahlen, sodass also die Analyse der Base keinen Aufschluss geben konnte. Es gelang aber das Product allerdings erst bei hoher Temperatur in  $\beta$ -Naphtylamin und ein Oxynaphtazin zu spalten, welches bei der Destillation über Zinkstaub das symmetrische  $\alpha\beta$ -Naphtazin vom Schmp.  $242^{\circ}$  lieferte. Dasselbe bei  $296^{\circ}$  schmelzende  $\beta$ -Naphtalido-symm.-Naphtazin wurde auch aus *p*-Amidonaphtazin,



durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphtylamin gewonnen, sodass es also mit

grosser Wahrscheinlichkeit als *p*-Naphtalido-symm.-Naphtazin von folgender Constitution:



zu betrachten ist. Es wurde ferner festgestellt, dass das  $\alpha\beta\beta\beta$ -Naphtazin durchaus verschieden ist von diesem bei  $296^{\circ}$  schmelzenden Körper. Da durch die Arbeiten von P. Friedländer (diese Berichte 27, 764) das  $\beta\beta$ -Naphtylendiamin zugänglich geworden ist, so konnten wir durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphtochinon dieses dritte Naphtazin leicht gewinnen, da wir eine kleine Probe des  $\beta\beta$ -Naphtylendiamins durch die Güte der Farbwerke Höchst erhielten.

1 g  $\beta$ -Naphtochinon liess man, in wenig Eisessig gelöst und mit einer kalten Eisessiglösung von 1 g 2.3-Naphtylendiamin versetzt, 10—12 Stdn. stehen. Die Farbe der Lösung wird braunroth. Man erhitzt noch kurze Zeit und setzt Wasser zu, wobei sich ein dunkel gefärbter Niederschlag abscheidet. Derselbe wurde zunächst mit Alkohol, dann mit Aether ausgekocht und endlich aus siedendem Nitrobenzol in kleinen bräunlich-gelben Nadeln vom Schmp.  $240^{\circ}$  gewonnen. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure rothviolet. Vom symmetrischen Naphtazin, mit welchem er im Schmelzpunkte nahezu übereinstimmt, unterscheidet sich dieses neue Naphtazin durch die gelbgrüne Fluorescens der verdünnten Benzollösung, während bekanntlich das Mathes'sche Azin in Benzollösung prächtig himmelblau fluorescirt; und während die Eisessiglösung des Letzteren schön grün fluorescirt, löst sich das  $\alpha\beta\beta\beta$ -Naphtazin in Eisessig mit schwach gelbrother Farbe ohne Fluorescens.

Leider stand uns nur eine sehr kleine Menge dieses Azins zur Verfügung.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$ .

Procente: N 10.0.

Gef.    "    " 9.9.

Die Base sublimirt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter theilweiser Zersetzung.

Naphtalido-symm.-Naphtazin. Dieses bei  $296^{\circ}$  schmelzende Product, welches nach dem Verfahren von O. Fischer und A. Junk (l. c.) leicht erhältlich ist, reinigt man zweckmässiger, als früher angegeben ist, dadurch, dass man die Schmelze mehrere Male mit Alkohol auskocht und den Rückstand aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Man erhält so schöne, orangefarbige Nadelchen.

Eine nochmalige Analyse der Substanz gab dieselben Zahlen wie früher.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2$ .

Procente: C 85.7, H 4.3, N 10.0.

Ber. für  $C_{30}H_{19}N_3$ .

Procente: C 85.5, H 4.5, N 10.0.

Gef. » » 85.3, » 4.7, » 10.3.

Für das salzaure Salz wurden früher 11 pCt. Chlor gefunden. Dasselbe war dargestellt durch Erhitzen der Base mit alkoholischer Salzsäure unter Druck. Da das Product sich nicht umkristallisiren liess, war seine Zusammensetzung zweifelhaft. Es scheint damals ein Gemenge des einfach und zweifach salzauren Salzes vorgelegen zu haben. Wir stellten dasselbe neuerdings durch Kochen der Base in Xylolösung mit alkoholischer Salzsäure dar und erhielten so einheitlich aussehende, röthlich-gelbe Nadelchen, welche einen Chlorgehalt von 7.3 pCt. ergaben, während sich für  $C_{30}H_{19}N_3HCl$  an Chlor 7.7 pCt. berechnen.

Wichtiger für die Constitution des Körpers ist die Thatsache, dass derselbe trotz seiner grossen Beständigkeit sich unter Bildung von  $\beta$ -Naphtylamin in ein Oxynaphtazin spalten lässt. Zu diesem Zweck wurden je 2 g des Azins mit 10 ccm Eisessig und 10 ccm conc. Salzsäure etwa 8 Stunden unter Druck auf 250° erhitzt. Die violetrothe Lösung war nun in Braungelb übergegangen, während sich eine braune krystallinische Masse abgeschieden hatte. Der Rohrinhalt wurde stark mit Wasser verdünnt und durch Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Dann kochte man die Masse im Dampfstrom aus und filtrirte ab. Aus der braungelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das sehr schwer lösliche Natriumsalz des Oxyazins in prachtvollen, goldglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln aus. Dasselbe ist sehr charakteristisch für das Oxynaphtazin. Versetzt man die kochende Lösung desselben mit Essigsäure, so scheidet sich der Oxykörper in gelben krystallinischen Aggregaten ab, welche in fast allen Lösungsmitteln überaus schwer löslich sind. Jedoch konnte er aus viel siedendem Nitrobenzol, sowie aus Benzoësäureäthyläther in hellgelben wolligen Nadelchen erhalten werden, welche nach dem Trocknen stark elektrisch werden und bei 380° noch nicht schmelzen. Die Lösungen in Benzoësäureäther fluoresciren schön blau. Eisessig löst nur Spuren des Körpers mit gelbrother Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz. Conc. Schwefelsäure löst die Substanz dichroitisch im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden roth. Die Substanz sublimirt nur unvollständig.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{12}N_2O$ .

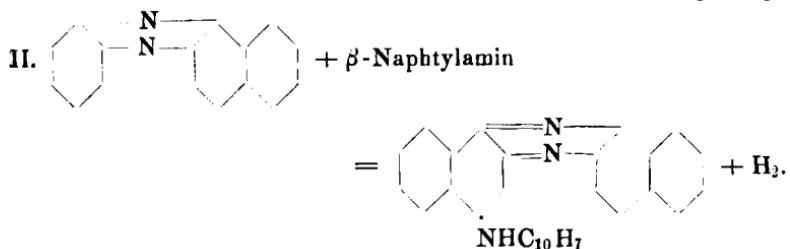
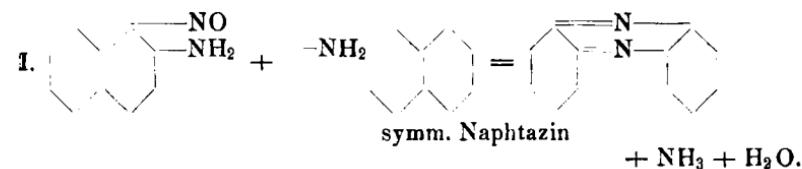
Procente: C 81.1, H 4.05, N 9.46.

Gef. » » 81.2, » 4.1, » 9.8.

Zur Aufklärung der Constitution dieses Oxynaphtazins wurde die Substanz entsauerstofft. Man mischte sie mit 15 Theilen Zink-

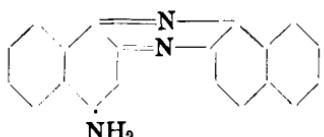
staub und erhitzte sie im Porzellantiegel. Es sublimirten feine gelbe Nadelchen heraus, welche, aus Benzolalkohol umkristallisiert, bei 242 bis 243° schmolzen und die äusserst charakteristischen Reactionen des symm. Naphtazins von Mathes aufwiesen. Damit war nachgewiesen, dass sich die Substanz vom symm. Azin ableitet. Dass ferner die Hydroxyl-Gruppe sehr wahrscheinlich sich in der  $\alpha$ -Stellung befindet, geht aus der im Folgenden beschriebenen Bildungsweise des Körpers aus Nitroso- $\beta$ -Naphtylamin und  $\alpha$ -Naphtylamin hervor.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Naphtalidonaphtazins dürfte demgemäß so zu deuten sein, dass sich aus Nitroso- $\beta$ -naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin zuerst symm. Naphtazin bildet, welches ja auch als Nebenproduct bei der Reaction aufgefunden wurde. Auf dieses wirkt nun im status nascendi ein zweites Molekül  $\beta$ -Naphtylamin weiter ein.



Selbstverständlich wird kein Wasserstoff im freien Zustande abgeschieden, da derselbe entweder von einem 2. Molekül Nitrosonaphtylamin oxydiert wird, oder vom Naphtazin unter immediärer Bildung von Hydronaphtazin fixirt wird.

$\alpha$ -Amido-symm.-Naphtazin. Aus Nitroso- $\beta$ -naphtylamin und  $\alpha$ -Naphtylamin entsteht nach O. Fischer und E. Hepp unter Wasser- und Ammoniakabspaltung das bei 275° schmelzende, von O. N. Witt zuerst dargestellte unsymm.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin. Bei dieser Reaction entsteht jedoch immer ein rother Körper, der nach seinen Eigenschaften zu den Eurhodinen zu rechnen war. Wir haben denselben nunmehr genauer untersucht und als  $\alpha$ -Amido-symm.-Naphtazin von folgender Constitution



erkauft.

Will man diese Substanz als Hauptproduct gewinnen, so ist es zweckmässig, die Reaction bei niederer Temperatur anzustellen. Je 10 g Nitroso- $\beta$ -naphthylamin,  $\alpha$ -Naphthylamin und salzsaurer  $\alpha$ -Naphthylamin wurden, in 500 g Holzgeist gelöst, 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Man destillierte nun den Holzgeist ab, neutralisierte mit Soda und vertrieb das überschüssige  $\alpha$ -Naphthylamin mit Wasserdampf. Der braunrothe Rückstand wurde zunächst mit Alkohol mehrere Male ausgekocht und endlich aus siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Das Product wird so in grünlich schimmernden, hellgelben Nadelchen gewonnen, welche bei ca. 325° schmelzen und bei höherer Temperatur auch ziemlich vollständig sublimieren. Es ist fast unlöslich in Benzol oder Alkohol, ertheilt aber diesen Lösungsmitteln eine lebhafte gelbgrüne Fluorescens. In Eisessig löst sich der Körper gelbroth mit intensiv brauner Fluorescens, in conc. Schwefelsäure blauviolet. Die Salze mit Mineralsäuren sind roth.

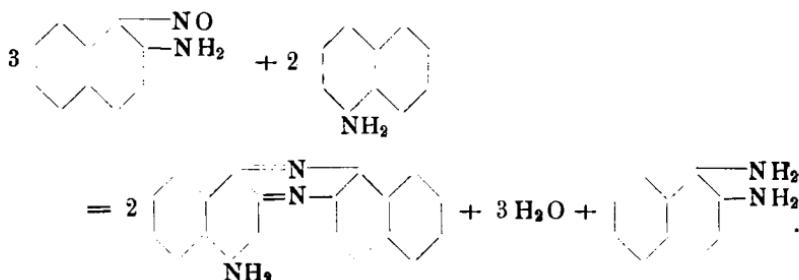
Analyse: Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>.

Procente: C 81.3, H 4.4, N 14.2.

Gef.      »      » 81.5, » 4.5, » 14.5.

Dass die Substanz eine primäre Amidogruppe enthält, ergiebt sich aus ihrer Diazotirbarkeit. Die rothen alkoholischen Lösungen der Salze werden durch Zusatz von salpetriger Säure nach längerem Stehen hellgelb. Ebenso lässt sich die Amidogruppe durch Spalten mit conc. Salzsäure eliminiren und durch Hydroxyl ersetzen. Zu letzterem Zweck wurde die Spaltung genau in derselben Weise ausgeführt, wie vorhin bei der Spaltung des Naphtalidonaphtazins beschrieben. Als Spaltungsproducte wurden Ammoniak und dasselbe Oxynaphtazin erkannt, welches vorhin beschrieben ist. Dasselbe gab nach der Reinigung 9.45 Stickstoff, während sich 9.46 N berechnet. Aus demselben wurde fernerhin durch Sublimation über Zinkstaub das symmetrische Naphtazin vom Schmp. 242—243° erhalten.

Da das Amidonaphtazin aus Nitroso- $\beta$ -naphthylamin und  $\alpha$ -Naphthylamin ohne Ammoniakabspaltung entsteht und ein Derivat des symmetrischen  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins ist, so kann es nur die oben erwähnte Constitution besitzen.



Da ferner, wie erwähnt, das Naphtalidonaphtazin vom Schmp. 296° bei der Spaltung dasselbe Oxynaphtazin giebt, wie das Amidonaphtazin, so folgt daraus, dass auch das Naphtalidoproduct den Substituenten in der  $\alpha$ -Stellung besitzt. Es war daher zu erwarten, dass man bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphtylamin auf das Amidonaphtazin das bei 296° schmelzende Naphtalidoderivat erhalten würde. Dies ist der Fall. Das Amidonaphtazin wurde mit gleichen Theilen  $\beta$ -Naphtylamin und salzaurem  $\beta$ -Naphtylamin gemischt und längere Zeit im Oelbade auf 180° erhitzt. Die Schmelze wurde alkalisch gemacht und das überschüssige Naphtylamin durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Der Rückstand wurde zunächst mit Alkohol, dann mit Benzol ausgekocht, endlich aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert. Es wurden orangefarbige, wollige Nadeln vom Schmp. 296° erhalten, welche sich in Eisessig purpurroth ohne Fluorescens, in conc. Schwefelsäure grünstichig-blau lösten. Dies sind aber die Eigenschaften des aus Nitroso- $\beta$ -naphtylamin und  $\beta$ -Naphtylamin gewonnenen Naphtalidonaphtazins.

Diese Untersuchung ergiebt demnach das interessante Resultat, dass bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtylamin auf Nitroso- $\beta$ -naphtylamin ein  $\alpha$ -Amidoderivat, bei der Einwirkung von  $\beta$ -Naphtylamin auf denselben Nitrosokörper ein  $\alpha$ -Naphtalidoderivat desselben symmetrischen Naphtazins entsteht.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir auch Versuche ange stellt haben, die Molekulargrössen der 3 Naphtazine zu bestimmen. Dies ist jedoch in befriedigender Weise bisher nur beim symmetrischen Naphtazin vom Schmp. 242—243° gelungen. Die beiden anderen Azine gaben wegen ihrer Schwerlöslichkeit keine brauchbaren Resultate.

0.4389 g symmetrisches Naphtazin, in 21.1 g Naphtalin gelöst, gaben eine Depression des Erstarrungspunktes des Naphtalins von 0.525°.

0.7976 g in 21.1 Naphtalin gaben 0.905° Depression.

Ber. M 280; gef. M I. 277, II. 292.

Mittel 284.5.