

0.2231 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 726 mm). — 0.2102 g Sbst.: 15.01 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.72, 7.79.

Die Versuche, aus den Carbonsäuren und den Amiden Anhydride und Imide darzustellen, blieben erfolglos.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

455. F. Kaufler und U. Karrer¹⁾: Über 2,7-Derivate des Naphthalins.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Die räumliche Auffassung der Naphthalinformel läßt voraussehen, daß bei den 2,7-Derivaten eine beträchtliche gegenseitige Beeinflussung der Substituenten stattfindet und gibt die Möglichkeit eines Ringschlusses an. Aus diesem Grunde wurden nachstehende Versuche mit 2,7-Naphthylendiamin, sowie im Anschluß daran mit 2,7-Aminonaphthol und der Aminonaphtholsulfosäure $G(OH:SO_3H:NH_2 \text{ } 1:3:7)$ vorgenommen.

Diazotierung des 2,7-Naphthylendiamins.

Das 2,7-Naphthylendiamin wurde entsprechend den Angaben von Bamberger und Schieffelin²⁾ und Lange³⁾ aus dem 2,7-Dioxynaphthalin durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt.

60 g 2,7-Dioxynaphthalin vom Schmp. 186° wurden mit 400 ccm konzentrierten Ammoniaks 10 Stunden im Autoklaven auf 200—250° erhitzt, die Flüssigkeit sodann abgedampft, der Rückstand mit kalter, verdünnter Salzsäure extrahiert und das Diamin mit Lauge gefällt; erst bei nochmaliger Auflösung und Fällung wurde ein reines Produkt erhalten. Ausbeute 14 g. Das alkalische Filtrat der ersten Fällung lieferte beim Ansäuern mit Essigsäure 1.4 g 2,7-Aminonaphthol.

Der Rückstand der Säureextraktion bestand zur Hälfte aus unangegriffenem Dioxynaphthalin, zur Hälfte aus einem dunklen Harze.

Bei der Diazotierung in wäßriger Lösung tritt immer Bildung von Azokörpern ein, außerdem entwickelt sich Stickstoff. Dagegen gelingt die Diazotierung in Eisessig- oder Alkohollösung, insbesondere beim Bromhydrat.

¹⁾ Vergl. Karrer, Dissertation, Zürich 1907.

²⁾ Diese Berichte **22**, 1384 [1889].

³⁾ Chemiker-Zeitung **1888**, 856.

1 g 2,7-Diamin wird unter gelindem Erwärmen in 30 ccm Eisessig gelöst und mit 3 g Bromwasserstoffsäure von 50 % versetzt, wobei sich das Bromhydrat als weißer Krystallbrei ausscheidet; bei 0° werden 3 g Amylnitrit eingetropft, wodurch sich der Niederschlag alsbald in gelbe, glänzende Nadeln umwandelt, die abfiltriert und mit Äther gewaschen werden.

Noch vorteilhafter ist es, das Diamin in Alkohol zu lösen, da darin das Bromhydrat reichlich löslich ist und sich das Diazoniumbromid rein ausscheidet. Das mit Äther gründlich gewaschene Produkt wird nach einstündigem Stehen im Vakuumexsiccator analysiert; bei längerem Stehen tritt ein Verlust an Stickstoff ein. Die Analyse muß vorsichtig vorgenommen werden, da die Substanz beim Erhitzen und bei Berührung mit konzentrierter Salpetersäure heftig explodiert. Die Analysen stimmen auf ein Dibromhydrat eines einseitig diazotierten Naphthylendiamins, $\text{BrNH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2\text{Br}$.

0.1038 g Sbst.: 12.1 ccm N (19°, 734 mm). — 0.1073 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 735 mm). — 0.1894 g Sbst.: 0.2127 g AgBr. — 0.1370 g Sbst.: 0.1542 g AgBr.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{Br}_2$. Ber. N 12.70, Br 48.33.
Gef. » 12.87, 12.80, » 47.78, 47.90.

Zum weiteren Beweise, daß nur eine Aminogruppe diazotiert worden war, wurde das Diazoniumbromid in eine alkoholisch-alkalische Lösung von β -Naphthol eingetragen. Es schied sich ein gelbbrauner Farbstoff aus, der bis zum Verschwinden des Aschengehaltes mit sehr verdünnter kalter Salzsäure gewaschen, in Pyridin gelöst und mit Alkohol ausgefällt wurde. Aus siedendem Anisol wird ein mikrokristallines Pulver erhalten, das über 300° schmilzt. Der Farbstoff ist wenig löslich in Alkohol, Benzol und Xylol, gut in Anisol und Pyridin. Er ist in verdünnten Alkalien unlöslich, konzentrierte Säuren lösen mit blauvioletter Farbe. Die Analyse stimmt auf ein 7-Amidonaphthalin-2-azo- β -naphthol.

0.1215 g Sbst.: 15.1 ccm N (20°, 728.5 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. N 13.42. Gef. N 13.57.

Die Diazotierung des Chlorhydrates in Eisessig führt ebenfalls zu einem einseitig diazotierten Dichlorhydrat. Jedoch ist dieses noch weniger haltbar als das Bromhydrat, so daß die Analyse bereits einen Verlust von 2 % Stickstoff anzeigte.

Durch Kupplung dieses Chlorhydrates mit Dimethylanilin in alkoholischer oder essigsaurer, wäßriger Lösung wird ein dunkelrotbrauner Farbstoff erhalten, der aus Pyridin in glänzenden Blättchen vom Schmp. 259–260° kristallisiert und als 7-Amidonaphthalin-2-azodimethylanilin zu bezeichnen ist.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_7$. Ber. N 19.3. Gef. N 19.4.

Der Farbstoff ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Benzol und Alkohol, gut löslich in Pyridin und Anisol. Konzentrierte Säuren lösen mit stark violettroter Farbe.

Ringschlußversuche mit 2,7-Naphthylendiamin.

Die Kondensation mit Phosgen in Benzollösung ergab einen grauen Körper, der in sämtlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme der konzentrierten Schwefelsäure unlöslich war; die Analyse des durch Waschen einigermaßen gereinigten Körpers stimmte annähernd auf den Eintritt zweier Carbonylgruppen. Ebenso wurde beim Zusammenschmelzen mit Bernsteinsäure ein vollständig unlösliches Produkt von der angenäherten Zusammensetzung eines Disuccinylderivates erhalten. Die Kondensation mit Oxalsäureester und Bernsteinsäureester führte zu Produkten, die sich bei den Reinigungsversuchen zersetzten. Mit Schwefelkohlenstoff, der in der Diphenylreihe cyclische Thioharnstoffe liefert, wurde ein Kondensationsprodukt erhalten, das in Pyridin leicht löslich, sonst überall unlöslich war und dessen Analyse auf ein Gemisch verschiedener, auch sauerstoffhaltiger Körper deutete.

Dagegen gelang es, ein cyclisches Derivat einer Dicarbonsäure nach dem Verfahren von Koller¹⁾ durch Erhitzen von 2,7-Naphthylendiamin mit der äquivalenten Menge Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Wasser zu erhalten.

1.5 g 2,7-Naphthylendiamin, 1.4 g Phthalsäureanhydrid und 100 ccm Wasser wurden am Rückflußkühler erhitzt. Bei 60° trat klare Lösung ein, beim weiteren Erhitzen schied sich ein öliges Produkt aus, das allmählich zu einem grauen Pulver zerfiel; nach zweitägigem Kochen wurde die Substanz mit verdünnter Säure und Alkali gewaschen; das Rohprodukt hatte den Schmp. 196°, durch dreimalige Krystallisation aus Dimethylanilin wurde der konstante Schmp. 215° erreicht. Die Analyse beweist, daß ein Monophthalyl-naphthylendiamin vorliegt.

0.1494 g Sbst.: 0.4099 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.1025 g Sbst.: 8.9 ccm N (17° 724 mm).

C₁₈H₁₂O₂N₂. Ber. C 75.00, H 4.16, N 9.65.

Gef. » 74.89, » 4.19, » 9.40.

Die Substanz bildet gelbliche Körner, die in Dimethylanilin leicht löslich sind, weniger in Nitrobenzol und Chinolin; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Säuren und Alkalien ist die Substanz unlöslich; es beweist das Ausbleiben einer Reaktion beim Behandeln mit Säure und Nitrit und darauffolgendem Zusatz von alkalischer R-Salzlösung die Abwesenheit einer freien Aminogruppe.

¹⁾ Diese Berichte 37, 2880 [1904].

Zur Molekulargewichtsbestimmung konnte nur Dimethylanilin verwendet werden, dessen Konstante vorher bestimmt werden mußte.

Das käufliche Dimethylanilin wurde durch dreimalige Fraktionierung gereinigt. Bei den Bestimmungen wurden je 0.25 g¹⁾ für die im Kühler kondensierte Menge des Lösungsmittels in Abzug gebracht. Die Korrektur für die Veränderung des Quecksilbervolumens²⁾ wurde nicht vorgenommen, da sich die betreffenden Zusatzglieder bei Eichung und Bestimmung aufheben.

Bestimmung der Siedekonstante des Dimethylanilins.

Anthrachinon: Mol.-Gew. = 208.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	K
23.34 g	0.4107 g	0.425	50.15
»	0.7816 »	0.792	49.11
»	1.1136 »	1.118	48.66

Triphenylmethan: Mol.-Gew. = 144.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	K
21.50 g	0.2928 g	0.272	48.73
»	0.5782 »	0.528	47.90
»	0.9297 »	0.838	47.30

Benzidin: Mol.-Gew. = 184.

Lösungsmittel	Substanz	Δ	K
22.80 g	0.2426 g	0.273	47.20
»	0.5041 »	0.582	48.43
»	0.8349 »	0.950	47.74.

Das Mittel aus diesen Werten ergibt als Siedekonstante des Dimethylanilins $K = 48.4$, unter Berücksichtigung der Volumkorrektur erhält man 50.8. Mangels einer exakten Bestimmung der molekularen Verdampfungswärme ließ sich der theoretische Wert der Siedekonstante nicht berechnen. Eine angenäherte Berechnung läßt sich auf Grund der Formel von Nernst³⁾ durchführen. $K = \frac{M \cdot T}{\log T} \cdot 0.00235$, M = Molekulargewicht = 121, T (absolute Siedetemperatur) ist für den hiesigen durchschnittlichen Luftdruck = 463°, somit ergibt sich für K der Wert 49.4.

Eine andere Berechnung, die vom speziellen Wert der Nernstschen Konstanten unabhängig ist, ergibt sich aus dem Vergleich zweier Lösungsmittel, wenn für eines derselben die Siedekonstante bekannt ist; natürlich wird man hierzu möglichst ähnliche Substanzen wählen. Man erhält die Relation

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{M_1 T_1}{M_2 T_2} \cdot \frac{\log T_2}{\log T_1}$$

für Substanzen, deren Siedepunkte nicht mehr als 30° differieren, wird $\frac{\log T_2}{\log T_1}$ praktisch gleich 1, d. h. sogar die sonst oft ganz unbrauchbare Formel von Trouton gibt nach der Vergleichungsmethode richtige Werte.

¹⁾ Biltz, Molekulargewichtsbestimmung.

²⁾ Luther-Ostwald, Physikochemische Meßmethoden.

³⁾ Nachrichten der Kgl. Ges. d. Wiss., Göttingen 1906 S. 1.

Man erhält so durch Vergleich mit Nitrobenzol ($K = 50.2$, $M = 123$, $T = 485$) für Dimethylanilin den Wert 47.7, durch Vergleich mit Chinolin ($K = 56.2$, $M = 129$, $T = 512$) für Dimethylanilin 48.5.

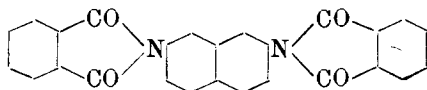
Molekulargewichtsbestimmung des Phthalyl-naphthylendiamins.

Dimethylanilin	Substanz	d	M	K
22.85 g	0.2236 g	0.168	282	48.4
22.85 »	0.4603 »	0.347	281	—
22.85 »	0.7127 »	0.506	298	—
21.40 »	0.2198 »	0.160	311	—
21.40 »	0.4230 »	0.300	312	—

$C_{18}H_{12}O_2N_2$. Ber. 288. Gef. im Mittel 297.

Es ist somit die monomolekulare Form erwiesen.

Weiterhin wurde zum Vergleich das Diphthalylderivat von der Formel



analog, wie Bandrowsky¹⁾ und Gabriel²⁾ zum Diphthalylbenzidin gelangt waren.

Das 2,7-Naphthylendiamin wird mit einem kleinen Überschuß von Phthalsäureanhydrid unter Umrühren langsam auf 250° erhitzt und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis kein Wasser mehr entwich. Die fein gepulverte Schmelze wurde mit kaltem, verdünntem Ammoniak gewaschen und aus Nitrobenzol und Anisol krystallisiert, wobei der konstante Schmp. 306° erreicht wurde.

0.1191 g Sbst.: 0.3265 g CO_2 , 0.0393 g H_2O . — 0.1292 g Sbst.: 0.3518 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.1024 g Sbst.: 6.3 ccm N (16° , 727.3 mm).

$C_{26}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 74.61, H 3.38, N 6.70.

Gef. » 74.77, 74.26, » 3.70, 4.10, » 6.86.

Das Produkt bildet, entsprechend dem analogen Benzidinderivat, grünlichgelbe, glänzende Blättchen. Es ist wesentlich löslicher als das Monophthalylderivat, so löst es sich in Pyridin, Anisol, weniger in Xylol und hochsiedendem Ligroin. Es ist in Säuren und Alkalien unlöslich. Die so verschiedenen Löslichkeitseigenschaften beweisen ebenfalls, daß Mono- und Diderivat eine verschiedene Konstitution haben, sonst sollte das Monoderivat leichter löslich sein als das Diderivat.

Ferner wurden Versuche unternommen, mittels der Azogruppe eine Verbindung der Kerne des Naphthalins herbeizuführen; für den

¹⁾ Diese Berichte 17, 1181 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 11, 2262 [1878].

aus der Diazo-G-Säure beim Alkalisieren erhaltenen Farbstoff ist ja von Täuber und Walden¹⁾ eine derartige Formel zur Diskussion gestellt worden.

Diazotierung des 2.7-Aminonaphthols.

Aus dem technischen Aminonaphthol von Sandoz wurde durch Extraktion mit siedendem Anisol rein weißes Aminonaphthol gewonnen.

Die Diazotierung läßt sich hier auch in wäßriger Lösung gut durchführen, das Produkt aus alkoholischer Lösung scheint aber etwas reiner zu sein.

3 g 2.7-Aminonaphthol wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, mit 2 g konzentrierter Salzsäure versetzt und mit 4.5 g Amylnitrit diazotiert; es scheidet sich das in Alkohol fast unlösliche Diazoniumchlorid aus, das mit Alkohol und Äther gründlich gewaschen wird. Zur Charakterisierung wurde das Kupplungsprodukt mit Dimethylanilin in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure dargestellt. Es scheidet sich ein braunroter Farbstoff ab, der in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin leicht löslich ist, weniger in Nitrobenzol und Anisol. Säuren lösen rot, Alkalien gelb. Die Reinigung erfolgt durch Lösen in Pyridin und Fällen mit Alkohol.

Es liegt in der Substanz das 7-Oxynaphthalin-2-azodimethylanilin vor.

0.1373 g Sbst.: 18.6 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{18}H_{17}ON_3$. Ber. N 14.44. Gef. N 14.70.

Da die Möglichkeit vorlag, daß bei der Kupplung des 2.7-Diazonaphthols mit sich selbst ein Ringschluß stattfindet, wurde diese Reaktion untersucht. Es zeigte sich aber, daß der entstehende Azokörper, der nur sehr schwer zu reinigen ist, dimolekular ist.

Das in der beschriebenen Weise bereitete Diazoniumchlorid aus 2.7-Aminonaphthol wurde in verdünnte Sodalösung eingetragen, der sich ausscheidende rotbraune Körper wurde nach einiger Zeit filtriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und mehrfach aus Pyridin mit Alkohol ausgefällt.

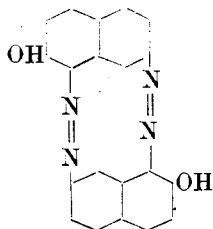
Der Farbstoff bildet amorphe, rote Flocken, die über 330° schmelzen, in Pyridin, Nitrobenzol und Anisol leicht, in Toluol und Xylol schwer löslich sind, sich in Alkalien einigermmaßen leicht lösen, nicht aber in Säuren.

0.1319 g Sbst.: 0.3398 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.1444 g Sbst.: 0.3701 g CO_2 , 0.0531 g H_2O . — 0.1097 g Sbst.: 17.4 ccm N (26°, 725.5 mm). — 0.0785 g Sbst.: 12.2 ccm N (25°, 725 mm).

¹⁾ Diese Berichte **29**, 2268 [1896].

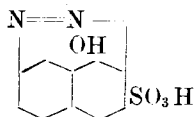
0.5359 g erhöhten den Siedepunkt von 21.4 g Pyridin von 0.194°. $K=28$.
 $C_{20}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 70.55, H 3.56, N 16.47, M 340.
 Gef. » 70.26, 69.90, » 4.36, 4.12, » 16.73, 16.43, » 301.

Die Substanz enthält also zwei Naphthalinkerne, und es kommt ihr aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Formel zu:



Der Versuch, diazotiertes 2.7-Naphthylendiamin mit sich selbst zu koppeln, ergab unentwirrbare Gemische wechselnder Bruttozusammensetzung, in denen anscheinend ein teilweiser Ersatz von Aminogruppen durch Hydroxyl eingetreten war, da die Produkte immer sauerstoffhaltig waren.

Mit Rücksicht auf den Befund beim 2-Amino-7-Naphthol wurde noch angestrebt, die Molekulargröße des von Täuber und Walden beschriebenen Farbstoffes zu bestimmen, der aus Diazo-G-Säure beim Alkalisieren entsteht, und dem sie die Formel



zuschreiben. Wir können die experimentellen Angaben der genannten Autoren in jeder Weise bestätigen. Die Analyse der freien Säure stimmte auf die Formel $(C_{10}H_6N_2O_4S)_x$.

0.1202 g Sbst.: 0.2110 g CO_2 , 0.0271 g H_2O . — 0.1324 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{10}H_6O_4N_2S$. Ber. C 47.97, H 2.42, N 11.20.
 Gef. » 47.87, » 2.53, » 10.87.

Das Natriumsalz wurde durch Auflösen in Natronlauge, Filtrieren und Versetzen des eingeeengten Filtrats mit Alkohol gewonnen.

0.1140 g Sst.: 10.2 ccm N (16°, 733 mm). — 0.1062 g Sst.: 0.0276 g Na_2SO_4 . — 0.1395 g Sbst.: 0.0365 g Na_2SO_4 .

$C_{10}H_5O_4N_2SNa$. Ber. N 10.29, Na 8.42.
 Gef. » 10.00, » 8.48, 8.45.

Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes ergab beim Versetzen mit Bariumchlorid ein in Wasser fast unlösliches Bariumsalz, das durch Dekantieren mit heißem Wasser gereinigt wurde.

0.1370 g Sbst.: 0.0524 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_5O_4N_2S)_2Ba$. Ber. Ba 21.62. Gef. Ba 22.51

Die Löslichkeitseigenschaften der Säure und der Salze vereitelten die Bestimmung des Molekulargewichtes; immerhin spricht die Schwerlöslichkeit des Bariumsalzes eher für eine Disulfosäure, also für ein

Produkt ähnlicher Konstitution wie das aus dem 2.7-Aminonaphthol erhaltene; auch die Tendenz des Natriumsalzes, kolloidale Lösungen zu geben, erinnert an die Tetrazofarbstoffe. Es ist aber wohl hier die dimolekulare Formel als die wahrscheinlichere zu bezeichnen.

Die Reduktion, die nach dem D.R.-P. 92012 zu der 2.7-Diamino-1-Naphthol-3-Sulfosäure führt, ist mit Natriumhydrosulfit¹⁾ besonders bequem auszuführen. Man reduziert in wäßriger, neutraler Lösung unter Erwärmen; die klare, gelbe Lösung scheidet beim Erkalten kleine, gelbliche Krystalle aus, die schwer in Säuren, leicht in Alkalien löslich sind; die alkalischen Lösungen oxydieren sich leicht an der Luft. In Wasser ist die Substanz fast unlöslich.

0.1310 g Sbst.: 13.5 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.24

Zürich, Chem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums.

456. F. Kaufler und E. Bräuer:

Zur Kenntnis der Peridervivate des Naphthalins²⁾.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Über die gegenseitige Beeinflussung von Substituenten in der 1.8-Stellung liegt mit Ausnahme der bekannten Ringschließungen relativ wenig Material vor; genau untersucht ist nur die Verbindung, die eine Sulfogruppe gegenüber dem Eintritt eines Azokomplexes ausübt; so entsteht nach Gattermann und Schulze³⁾ aus 1-Naphthol-5-Sulfosäure beim Kuppeln mit Diazoniumverbindungen nicht die zu erwartende *p*-(4)-Azoverbindung, sondern die Azogruppe tritt in die *o*-(2)-Stellung zum Hydroxyl; ferner ist bekannt, daß die 2-Naphthol-8-sulfosäure wesentlich langsamer kuppelt als die 2-Naphthol-6-Sulfosäure. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß geprüft, den die Nitrogruppe gegenüber einem in Peristellung eintretenden Azorest ausübt.

Zu diesem Zweck wurde das bisher noch nicht beschriebene 1-Nitro-5-Naphthol dargestellt. Als Kupplungskomponente wurde diazotiertes *p*-Nitranilin verwendet. Es erwies sich, daß die Nitrogruppe ähnlich, aber viel schwächer wirkt als die Sulfogruppe; die Bildung des *p*-Azoderivates wird nicht vollständig verhindert, sondern nur

¹⁾ Grandmougin, diese Berichte **39**, 2494 [1906].

²⁾ Vergl. Bräuer, Dissertation, Zürich 1907.

³⁾ Diese Berichte **30**, 50 [1897].