

getrieben wird. Es wurden so 5.4 g reiner *o*-Toluylaldehyd erhalten, was 45 pCt. der Theorie entspricht.

Ehe wir feste Kohlensäure zur Kühlung verwandten, haben wir mit Eis und darauf mit einer Mischung von Eis und Kochsalz abgekühlt, wobei ebenfalls Aldehyd erhalten wird, jedoch in um so schlechterer Ausbeute, je höher die Temperatur ist.

In analoger Weise haben wir bislang die folgenden Aldehyde dargestellt: Benzaldehyd, *m*-Toluylaldehyd, Anisaldehyd, Phenylacetaldehyd, α -Naphtaldehyd, Campheraldehyd u. a.

Auch in der Fettreihe gelingt die Reaction, indem wir z. B. aus Isobutylbromid in allerdings noch mangelhafter Ausbeute den Isovaleraldehyd erhalten haben, der durch seine Ammoniakverbindung charakterisirt wurde. Wir sind damit beschäftigt, die neue Aldehydsynthese eingehend zu untersuchen und in analoger Weise auch aus den Estern der Homologen der Ameisensäure, sowie mehrbasischer Säuren Ketone zu gewinnen. In letzterer Richtung ist es uns bereits gelungen, aus Methylmagnesiumjodid und Oxalester in allerdings bislang nur sehr geringer Ausbeute Diacetyl zu erhalten, welches durch den Schmelzpunkt seines Dioxims charakterisirt wurde.

Freiburg i. Br., Philosophische Abtheilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums.

699. Jakob Meisenheimer und Klaus Witte: Reduction von 2-Nitronaphtalin.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Ueber die Reduction von 1-Nitronaphtalin liegt eine Anzahl von Untersuchungen¹⁾ vor, durch welche festgestellt ist, dass dieselbe in saurer und neutraler Lösung zu normalen Producten führt, in alkalischer Lösung dagegen sehr wenig glatt verläuft und noch nicht recht aufgeklärte Verbindungen liefert.

Im Gegensatz dazu ist über die Reduction des 2-Nitronaphtalins noch fast nichts bekannt; es existirt darüber in der Literatur nur eine kurze Notiz von den Entdeckern dieses Körpers, E. Lellmann und A. Remy²⁾, dass es durch Zink und Eisessig in 2-Naphtylamin übergeführt wird. Der Grund für diese scheinbare Vernachläss-

¹⁾ Vergl. L. Wacker, Ann. d. Chem. 317, 375 [1901]; 321, 61 [1902].

²⁾ Diese Berichte 19, 236 [1886].

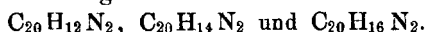
sigung dürfte in der schwierigen Zugänglichkeit des Materials zu suchen sein.

Gelegentlich einer Untersuchung über das Verhalten des 2-Nitronaphtalins gegen methylalkoholisches Kali (vergl. die folgende Abhandlung) erschien es uns wünschenswerth, die Reductionsproducte in alkalischer Lösung kennen zu lernen, um sie mit einigen auf obigem Wege gewonnenen Präparaten vergleichen zu können.

Für die Durchführung unserer Versuche war es sehr wesentlich, dass es uns gelang, durch einige Abänderungen des Verfahrens von T. Sandmeyer ¹⁾ (Anwendung eines noch grösseren Säureüberschusses beim Diazotiren und längeres Stehenlassen mit dem Kupferoxydulgemisch) die Ausbeute von 2-Nitronaphtalin etwa auf den vierfachen Betrag, von 7—8 auf 30—35 pCt., vom angewandten Naphtylamin zu steigern.

Als Reductionsmittel kamen Zinkstaub und Natronlauge, sowie Zinnoxidulnatron in alkoholisch-wässriger Lösung zur Anwendung.

Kocht man eine alkoholische, mit wässriger Natronlauge versetzte Lösung von 2-Nitronaphtalin einige Zeit mit Zinkstaub, so erhält man nach dem Abfiltriren des Letzteren eine schwach gelbliche Lösung, welche bei Luftabschluss auch beim Erkalten nur wenig abscheidet. Leitet man dagegen Luft in die Lösung ein, so färbt sie sich schnell intensiver, und bald beginnt die Abscheidung ziegelrother Blättchen. Der erhaltene Niederschlag ist jedoch nicht einheitlicher Natur, sondern besteht aus einem Gemenge von drei Substanzen, welche sämmtlich sauerstofffrei sind und sich ihrer Zusammensetzung nach nur im Wasserstoffgehalt unterscheiden:



Die Trennung dieser Körper gelingt durch fractionirte Krystallisation nur schwierig und unter grossen Verlusten, leicht und glatt dagegen auf Grund ihres verschiedenen Verhaltens gegen Säuren. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure bleibt nur der Körper $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ungelöst; aus dem Filtrat wird durch Verdünnen mit viel Wasser die Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$ abgeschieden, während endlich die dritte, wasserstoffreichste, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$, durch Uebersättigen der restirenden Flüssigkeit mit Ammoniak gewonnen wird.

Der in Salzsäure unlösliche Bestandtheil $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$ documentirt sich schon durch sein äusseres Aussehen — er bildet prachtvoll rothe, dem Azobenzol sehr ähnliche Krystallblätter — als echter Azokörper. Er erwies sich als identisch mit dem bereits von A. Hantzsch und M. Schmiedel ²⁾ auf anderem Wege gewonnenen 2,2-Azonaphtalin. Den Schmelzpunkt fanden wir einige Grade höher, was sich

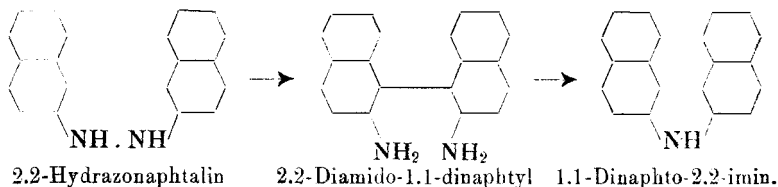
¹⁾ Diese Berichte 20, 1496 [1887].

²⁾ Diese Berichte 30, 82 [1897].

leicht daraus erklärt, dass genannte Autoren ihr Präparat nicht ganz schwefelfrei hatten erhalten können.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure färbt sich 2.2-Azonaphthalin oberflächlich violett, wohl in Folge eintretender Salzbildung, da beim Waschen mit Wasser oder beim Trocknen die ursprüngliche rothe Farbe wiederkehrt¹⁾.

Vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge führt zu farblosem 2.2-Hydrazonaphthalin, welches durch Luftsauerstoff, namentlich in gelöstem Zustande, ausserordentlich leicht rückwärts zur Azoverbindung oxydirt wird. In Berührung mit Mineralsäuren erleidet es sehr rasch eine der »Benzidinumlagerung« entsprechende Veränderung; da die *p*-Stellung zum Hydrazorest besetzt ist, so muss das Zusammengreifen der Naphthalinkerne in *o*-Stellung zu diesem erfolgen, und zwar aller Voraussicht nach an den α -Kohlenstoffatomen. Das entstehende Product, eine ziemlich starke, zweisäurige Base, ist demnach als 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl zu betrachten. Das Chlorhydrat zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Salzsäure, Chlorammonium und das dem Carbazol (dem Dibenzimin) entsprechende, bereits bekannte 1.1-Dinaphto-2.2-imin, welches von H. Walder²⁾ aus dem 2.2-Dioxy-1.1-dinaphtyl durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak im Einschmelzrohr gewonnen worden ist. Die Constitution der Base ist dadurch mit aller Sicherheit erwiesen:



Versuche, durch Diazoreactionen zum 1.1-Dinaphtyl oder dessen entsprechendem Dioxyderivat zu gelangen, führten nur zu amorphen, nicht krystallisirbaren Producten.

Aehnlich wie beim Hydrazobenzol³⁾ wird auch beim 2.2-Hydrazonaphthalin die Bildung des Naphtidins⁴⁾ bereits durch Eisessig

¹⁾ Auch Azobenzol bildet bekanntlich mit Chlor- und Brom-Wasserstoff leicht wieder zerfallende additionelle Verbindungen (vergl. Lehrb. der organ. Chemie von V. Meyer und P. Jacobson, II. Bd., 1. Th., 256).

²⁾ Diese Berichte 15, 2174 [1882].

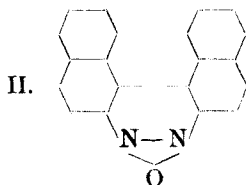
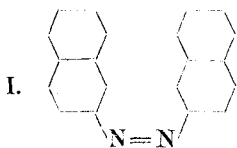
³⁾ B. Rasso und R. Rülke, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 97 [1902]. — F. Sachs und C. Whittaker, diese Berichte 35, 1433 [1902].

⁴⁾ Dieses wird daher direct erhalten, wenn man 2.2-Azonaphthalin mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Auf diese Weise ist es auch bereits von A. Hantzsch und M. Schmiedel (loc. cit.) dargestellt, aber irrthümlicher Weise für 2.2-Hydrazonaphthalin gehalten worden.

bewirkt. Ein besonderes Interesse aber beansprucht diese Umlagerung deshalb, weil sie auch schon beim Erwärmen des 2.2-Hydrazonaphtalins mit Natronlauge eintritt. Es liegt hiermit der erste Fall des Eintretens einer »Benzidinumlagerung« in alkalischer Lösung vor.

Führt man daher die Reduction des 2.2-Azonaphtalins zu dem Hydrazokörper mit Zinkstaub und Alkali nicht sehr vorsichtig aus, d. h. kocht man anstatt einiger Minuten $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, so erhält man bereits beträchtliche Mengen der Naphtidinbase. In Folge dessen findet sich die Letztere auch unter den alkalischen Reduktionsproducten des 2-Nitronaphtalins; sie ist der schon erwähnte, in verdünnter Salzsäure leicht lösliche Körper $C_{20}H_{16}N_2$, der wasserstoffreichste Bestandtheil des ursprünglichen Reduktionsgemenges.

Von diesem bedarf nunmehr nur noch die Substanz von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}N_2$ der Aufklärung. Da sie noch zwei Wasserstoffatome weniger erhält als das 2.2-Azonaphtalin, so muss neben der Reduction der Nitrogruppe eine Oxydation einhergegangen sein, der zwei Kernwasserstoffatome zum Opfer gefallen sind. Dadurch ist ein neuer Sechsring zu Stande gekommen; wie wir gleich zeigen werden, ist die Substanz 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazin von der Formel I:



1.1-Dinaphto-2.2-ortho-diazin

1.1-Dinaphto-2.2-ortho-diazinoxid (s.u.),

dessen niederes Analogon, das Dibenzorthodiazin¹⁾, lange bekannt ist.

Es ist eine schwache, einsäurige, gelbe Base, von der ein rothes, leicht hydrolysirbares Chlorhydrat und ein ziemlich beständiges Platinchloriddoppelsalz dargestellt wurden.

Durch Zinkstaub und Natronlauge wird das Diazin nicht angegriffen; bei längerem Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung dagegen werden unter Ringsprengung vier Wasserstoffatome aufgenommen; es entsteht so 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl (Constitutionsbeweis). Fügt man zu der Lösung in concentrirter Salzsäure eine Zinnchlorürlösung, so fällt sofort ein intensiv orangerother Niederschlag aus, vermuthlich eine chinhydronartige Verbindung, wie sie auch bei der Reduction von

¹⁾ E. Täuber, diese Berichte 24, 3084 [1891].

p-Diazinen beobachtet sind und die sich stets durch lebhaftes Färbung auszeichnen. Bei längerem Erwärmen verwandelte sich der rothe Niederschlag in ein farbloses Pulver, wahrscheinlich eine Dihydroverbindung, die aber schon beim Versuche, sie umzukrystallisiren, in Folge Luftoxydation wieder vollständig in das Diazin überging.

Neben den bisher beschriebenen Körpern findet sich unter den Reductionsproducten des 2-Nitronaphtalins mit Zinkstaub und Natronlauge in nicht unbeträchtlicher Menge 2-Naphtylamin. Ebenso entsteht dieses auch bei der Reduction in neutraler Lösung ziemlich glatt; das 2-Nitronaphtalin weicht also hierin nicht unwesentlich vom Nitrobenzol ab und nähert sich dem 9-Nitroanthracen, welches auch in neutraler Lösung leicht zu 9-Amidoanthracen¹⁾ reducirt wird.

Reducirt man 2-Nitronaphtalin in alkoholisch-wässriger Lösung mit Zinnoxidulnatron in der Kälte, so entstehen im wesentlichen zwei sauerstoffhaltige Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}N_2O$ und $C_{20}H_{14}N_2O$, welche durch Behandlung mit kaltem Aether ziemlich leicht getrennt werden können. Ersterer kann durch weitere Reduction in 1,1-Dinaphto-2,2-orthodiazin übergeführt werden; er ist demnach als 1,1-Dinaphto-2,2-orthodiazinoxid (vergl. oben Formel II²⁾) aufzufassen³⁾.

Der wasserstoffreichere, in Aether leichter lösliche Körper $C_{20}H_{14}N_2O$ liefert bei weiterer Reduction 2,2-Azonaphtalin; er ist dadurch als 2,2-Azoxynaphtalin charakterisirt.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung von 2-Nitro-naphtalin⁴⁾

in grösseren Mengen erwies sich folgendes Verfahren am geeignetsten:

105 g technisches 2-Naphtylamin werden in eine siedende Mischung von 350 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und

¹⁾ O. Dimroth, diese Berichte 34, 220 [1901].

²⁾ Mit dieser Formel soll über die Constitution des Restes N_2O ., ob .N.N. oder .N:N., nichts entschieden sein; wenn wir die Erstere oben wie-

$$\begin{array}{c} \vee \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} || \\ O \end{array}$$

dergeben, folgen wir lediglich der heut zu Tage üblichen Auffassung der Constitution der Azoxykörper.

³⁾ Das entsprechende Analogon der Benzolreihe, das Dibenzorthodiazinoxid, ist gleichfalls von E. Tändler (loc. cit.) erhalten und Diphenylenazonmonoxyd benannt worden.

⁴⁾ Vergl. Sandmeyer, diese Berichte 20, 1496 [1887].

3½ L Wasser unter Umrühren in kleinen Portionen schnell eingetragen. Nachdem fast klare Lösung eingetreten ist, kühlt man behufs feiner Verteilung des auskrystallisirenden Naphtylaminnitrats so schnell als möglich auf 0° ab. Nach dem Erkalten wird in üblicher Weise mit Natriumnitritlösung diazotirt und dann noch soviel Natriumnitrit zugegeben, als zur Abstumpfung der überschüssigen Salpetersäure erforderlich ist, d. h. insgesamt 360 g Natriumnitrit, gelöst in einem Liter Wasser. Bei richtig geleiteter Operation erfolgt dabei wieder fast vollkommene Lösung. Die stark nach salpetriger Säure riechende Flüssigkeit wird alsdann unter gutem Umrühren in das vorher aus 750 g Kupfersulfat genau nach der Sandmeyer'schen Vorschrift bereitete, kalte Kupferoxydulgemisch gegossen, wobei sofort sehr lebhaft Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyden einsetzt. Nach zweitägigem Stehen destillirt man im Dampfströme, bis nichts mehr übergeht. Zur Trennung von etwas gleichzeitig gebildetem Naphtalin erhitzt man das abgesaugte 2-Nitronaphtalin einige Zeit in offener Schale auf dem Wasserbade und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol. Sind grössere Mengen Naphtalin entstanden, so fractionirt man vortheilhaft im Vacuum; das 2-Nitronaphtalin geht dann unter etwa 15 mm Druck bei 160—170° über. Ausbeute 30—35 pCt. vom Naphtylamin.

I. Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge.

In eine siedende Lösung von 10 g 2-Nitronaphtalin in 800 cem Alkohol werden 100 g Zinkstaub eingetragen und alsdann 80 cem 12½-procentiger Natronlauge zugegeben. Man erhält noch eine halbe Stunde in lebhaftem Sieden und filtrirt dann durch ein Faltenfilter vom Zinkstaub ab. In das zunächst fast farblose, sich schnell roth färbende Filtrat leitet man unter gleichzeitigem Kühlen einen kräftigen Luftstrom ein; zur völligen Abscheidung der aus gelbrothen Blättchen bestehenden Fällung lässt man über Nacht stehen und saugt am anderen Morgen ab.

Der aus drei, bis hierher für sich verarbeiteten Portionen vereinigte Niederschlag (ca. 15 g) wird mit wenig verdünnter Salzsäure angerührt und dann 10 Minuten mit 300 cem concentrirter Salzsäure geschüttelt. Es bleibt nur 2.2-Azonaphtalin ungelöst, welches über Glaswolle abgesaugt wird (8—8.5 g). Eine Probe des dunkelroth-braunen Filtrats wird mit verdünnter Salzsäure versetzt; entsteht dabei ein schmutziger Niederschlag, so wird das Ganze in gleicher Weise behandelt. Die event. auf diese Weise gereinigte Lösung wird mit sehr viel Wasser verdünnt. Es fällt 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazin (4.5 g). Aus der restirenden Flüssigkeit wird durch Uebersättigen mit Ammoniak 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl (2 g) ausgefällt.

Das bei der Reduction von 30 g 2-Nitronaphtalin gewonnene, von obigem Niederschlag abgesaugte Filtrat wird stark mit Wasser verdünnt. In Lösung bleiben nur geringe Mengen von 2-Naphtylamin; die Fällung (10–11 g) wird zur Entfernung des beigemengten 2-Naphtylamins mit Wasser ausgekocht, der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure erwärmt und vom Ungelösten filtrirt. Auf dem Filter bleibt wenig 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazin und sehr wenig 2.2-Azonaphtalin, die wie oben getrennt werden; aus dem Filtrat werden durch Ammoniak reichliche Mengen 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl gefällt.

2.2-Azonaphtalin.

Das mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser gut ausgewaschene, scharf getrocknete Rohproduct wird aus Benzol umkrystallisirt.

0.1432 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1373 g Sbst.: 11.8 ccm N (17°, 765 mm).

C₂₀H₁₄N₂. Ber. C 85.11, H 4.97, N 9.93.

Gef. » 85.28, » 5.33, » 10.00.

Leuchtend rothe Blätter von metallisch goldenem Oberflächen-glanz. Schmp. 208°. Ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, besonders in der Wärme, sehr schwer in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Reduction in saurer Lösung zu 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl.

In eine kochende Lösung von 3 g Azonaphtalin in 250 ccm Eisessig trägt man allmählich 2 g Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit entfärbt sich rasch fast vollständig. Das Filtrat vom Zinkstaub wird mit dem 4-fachen Volumen Wasser verdünnt, die weissliche Fällung durch Schütteln zusammengeballt und nach 1/2 Stunde abfiltrirt. 2.5 g vom Schmp. 150–160°. Aus dem Filtrat kann man durch Alkalisiren und Ausschütteln mit Aether noch 0.3 g gewinnen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt rasch auf 191°, die Substanz bleibt aber grau gefärbt. Weiss erhalten wird sie durch Lösen in Benzol und vorsichtiges Wiederausfällen mit Gasolin.

0.1699 g Sbst.: 0.5254 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 10.3 ccm N (12.5°, 751 mm).

C₂₀H₁₆N₂. Ber. C 84.51, H 5.63, N 9.86.

Gef. » 84.84, » 5.76, » 9.78.

Schöne, in ganz reinem Zustande farblose Nadeln vom Schmp. 191°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in Methyl- und Aethyl-Alkohol mit blauer Fluorescenz, nicht

in Wasser, sehr leicht in verdünnter Salzsäure. Das Chlorhydrat krystallisirt aus ziemlich concentrirter Salzsäure in langen, farblosen Nadeln. Zur Analyse wurde das Salz in Wasser gelöst, mit Salpetersäure stark angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

0.2276 g Sbst.: 0.1843 g AgCl.

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 19.89. Gef. Cl 20.03.

1.1-Dinaphto-2.2-imin.

2 g reines Chlorhydrat werden im Reagenrohr im Oelbade 5 Minuten auf 240—250° erhitzt. Bereits gegen 230° entwickeln sich Dämpfe von Salzsäure, die Substanz sintert zusammen; bei weiterem Ansteigen der Temperatur geräth die ganze Masse vorübergehend in stürmisches Aufschäumen. Die erkaltete Schmelze wird in siedendem Alkohol aufgenommen, zur Entfernung des gebildeten Chlorammoniums in Wasser gegossen, der fast weisse Niederschlag abfiltrirt und getrocknet. Ausbeute annähernd quantitativ. Nach halbstündigem Kochen mit Thierkohle krystallisirt das 1.1-Dinaphto-2.2-imin aus der stark eingeeengten alkoholischen Lösung in prachtvollen, fast farblosen Prismen aus.

0.1560 g Sbst.: 0.5155 g CO_2 , 0.0705 g H_2O . — 0.1105 g Sbst.: 4.9 ccm N (11°, 749 mm).

$C_{20}H_{13}N$. Ber. C 89.89, H 4.87, N 5.24.

Gef. » 90.12, » 5.02, » 5.21.

Schmp. 157°. Aeusserst leicht löslich in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser und Gasolin. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure blutroth; auf Zusatz von Salpetersäure schlägt die Farbe in braun um. Durch Versetzen einer heissen Benzollösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel wird das Pikrat¹⁾ in Form schwarzer, stahlblau glänzender Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 217° zeigen.

Die Eigenschaften sind also bis in alle Einzelheiten die von H. Walder¹⁾ angegebenen.

Reduction von 2.2-Azonaphtalin in alkalischer Lösung (2.2-Hydrazonaphtalin).

1 g Azonaphtalin wird in 400 ccm Alkohol kochend gelöst, mit 40 ccm 12-procentiger Natronlauge versetzt, wobei ein Theil wieder ausfällt, und unter Zusatz von Zinkstaub bis zur Entfärbung der Flüssigkeit (2—3 Minuten) gekocht. Man filtrirt unter möglichstem Luftabschluss in Wasser hinein, schüttelt sofort mit Aether, trocknet

¹⁾ Diese Berichte 15, 2174 [1882].

10 Minuten mit Chlorcalcium und destillirt den Aether ab. Der Rückstand wird in wenig siedendem Benzol gelöst; beim Erkalten scheidet sich zuerst zurückgebildetes, rothes 2.2-Azonaphtalin aus; sobald die Krystallisation farbloser Blättchen beginnt, giesst man in einen anderen Kolben über und lässt vollkommen abkühlen. Man erhält so das 2.2-Hydrazonaphtalin in ganz schwach röthlich gefärbten Blättchen vom Schmp. 140—141°.

0.1133 g Sbst.: 0.3523 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 757 mm).

C₂₀H₁₆N₂. Ber. C 84.51, H 5.63, N 9.86.

Gef. » 84.80, » 5.80, » 9.95.

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Gasolin. Wird in Lösung durch den Luftsauerstoff sehr schnell zum Azokörper vom Schmp. 208° oxydirt. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure und verdünnt dann mit Wasser, so scheidet sich nur etwas 2.2-Azonaphtalin aus; aus dem Filtrat davon wird durch Ammoniak 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl in weissen Flocken gefällt. Dieselbe Umlagerung tritt in alkalischer Lösung ein:

Umlagerung des 2.2-Hydrazonaphtalins in 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl in alkalischer Lösung.

0.3 g 2.2-Hydrazonaphtalin werden in Alkohol gelöst und nach Zugabe von 5 ccm verdünnter Natronlauge 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach völligem Erkalten wird von dem durch Luftoxydation entstandenen 2.2-Azonaphtalin (0.17 g) abgesaugt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der gelblichweisse Niederschlag (0.13 g) wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt steigt dabei auf 191°; Mischprobe ergab Identität mit dem auf anderem Wege gewonnenen 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl.

In Folge der Empfindlichkeit des 2.2-Hydrazonaphtalins selbst in alkalischer Lösung wird das Diamin bei der Reduction des 2.2-Azonaphtalins stets, wenn auch bei raschem Arbeiten nur in geringen Mengen, gebildet:

0.5 g ergaben nach zwei Minuten langem Kochen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge in oben gegebenen Mengenverhältnissen und vollständiger Rückoxydation durch Luftsauerstoff 0.48 g Ausgangsmaterial zurück und 0.01 g fast farblose Krystalle vom Schmp. 189—190°, bei einem zweiten Versuche nach fünfviertelstündigem Kochen dagegen nur mehr 0.22 g 2.2-Azonaphtalin und 0.26 g Diamin (Schmp. 190.5°; Mischprobe).

1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazin.

Das Rohproduct (s. o.) wird zunächst am besten einmal aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in grossen, barten, gelben Nadeln vom Schmp. 267—268°.

0.1243 g Sbst.: 0.3905 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1117 g Sbst.: 9.4 ccm N (14°, 762 mm).

C₂₀H₁₂N₂. Ber. C 85.71, H 4.29, N 10.00.

Gef » 85.68, » 4.40, » 9.93.

Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz, leicht in starker Salzsäure mit rother Farbe; beim Verdünnen mit viel Wasser fällt das Diazin wieder aus. Aus der warmen Lösung in wenig Salzsäure scheidet sich beim Erkalten das Chlorhydrat in rothen Nadeln ab, die schon beim längeren Trocknen im Vacuum ihre Salzsäure wieder abgeben. Versetzt man eine auf 80° erwärmte Lösung von 0.3 g Diazin in 200 ccm verdünnter Salzsäure mit Platinchloridlösung, so entsteht ein Platinchloriddoppelsalz, welches beim Erkalten und längeren Stehen sich in gelbrothen, zu Drusen vereinigten Nadeln fast vollständig abscheidet (0.5 g).

0.1620 g Sbst.: 0.0322 g Pt.

2 C₂₀H₁₂N₂.H₂PtCl₆. Ber. Pt 20.06. Gef. Pt 19.77.

In heisser, verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe löslich.

Reductionsversuche.

a) Mit Zinkstaub und Natronlauge: 0.1 g Diazin wurden in alkoholischer Lösung 3½ Stunden mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge gekocht. Die gelbe Lösung entfärbte sich dabei nicht. Durch Füllen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol wurden 0.08 g gelbe Nadeln vom Schmp. 268° zurückgewonnen.

b) Mit Zinkstaub und Eisessig.

In eine Lösung von 0.2 g Diazin in 20 ccm siedendem Eisessig werden 2 g Zinkstaub eingetragen. Nach ¾-stündigem Kochen saugt man vom Zinkstaub ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Der weissliche Niederschlag schmilzt roh bei 160—165°; durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol-Gasolin erhält man schliesslich 2.2-Diamido-1.1-dinaphtyl in farblosen Nadeln vom Schmp. 191° (Mischprobe).

c) Durch Zinnchlorür und Salzsäure.

Fügt man zu einer Lösung des Diazins in kalter concentrirter Salzsäure eine stark salzsaure Zinnchlorürlösung, so fällt sofort ein intensiv orangeroth gefärbter Niederschlag aus. Erwärmt man nach einigem Stehen in der Kälte vorsichtig auf dem Wasserbade (bei raschem Anwärmen ballt sich die Substanz zu einer halb flüssigen

Masse zusammen und wird dann schwierig weiter angegriffen) und kocht schliesslich einige Zeit am Rückflusskühler, so verwandelt sich der Niederschlag allmählich in ein farbloses Pulver. Allein beim Trocknen färbt sich dieses wieder gelb. und beim Versuche, aus Alkohol zu krystallisiren, wird nur unverändertes *o*-Diazin (charakterisirt durch Schmelzpunkt und Krystallform) erhalten. (Vergl. theoret. Theil).

II. Reduction mit Zinnoxidnatron.

In eine Auflösung von 10 g 2-Nitronaphtalin in 1200 ccm Alkohol und 400 ccm Wasser lässt man bei Zimmertemperatur unter stetem Umschütteln eine auf 400 ccm verdünnte Lösung von 26 g Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge eintropfen. Es beginnt sofort die Abscheidung eines gelben Niederschlages, man lässt nach beendetem Eintropfen noch eine Stunde stehen, saugt dann ab und trocknet. Die Fällung besteht neben wechselnden Mengen anorganischer Substanz im wesentlichen aus etwa gleichen Theilen 2.2-Azoxynaphtalin und 1.1-Dinaphto-2.2-orthodiazinoxid, welche durch sehr häufig wiederholtes Ausziehen mit kaltem Aether, in welchem Letzteres fast unlöslich ist, getrennt werden.

2.2-Azoxynaphtalin.

Die vereinigten, tief dunkelroth gefärbten, ätherischen Auszüge werden eingedampft; der Rückstand (3—4 g), ein gelblich-weisses Pulver vom Schmp. 158—160°, wird aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, bildet die Substanz gelbliche, sehr feine Nadelchen, die sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbrother Farbe lösen und bei 167—168° zu einer tief rothen Flüssigkeit schmelzen. Wie die Analysen von Präparaten wiederholter Darstellungen zeigen, ist die Substanz nicht rein, sondern vermuthlich durch etwas 2.2-Azonaphtalin verunreinigt, welches auf keine Weise entfernt werden konnte.

0.1311 g Sbst.: 0.3903 g CO₂, 0.0593 g H₂O. — 0.1328 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 762 mm).

C₂₀H₁₄N₂O. Ber. C 80.54, H 4.70, N 9.40.
Gef. » 81.12, » 5.03, » 9.54.

Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, schwer in Methyl-, Aethyl-Alkohol, Aether.

Reduction zu 2.2-Azonaphtalin.

Eine mit etwas verdünnter Natronlauge versetzte, heisse, alkoholische Lösung von 0.5 g 2.2-Azoxynaphtalin wird 2 Minuten am Rückflusskühler mit 10 g Zinkstaub gekocht. Die rasch entfärbte, vom

Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen und Schütteln mit Luft 0.4 g 2.2-Azonaphtalin in den charakteristischen, flimmernden, gelbrothen Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisiren in dunkelrothen Blättchen vom Schmp. 208° (Mischprobe) erhalten werden.

1.1-Dinaphtho-2.2-orthodiazinoxid.

Der ätherunlösliche Antheil des Reductionsproductes wird mit kochendem Benzol extrahirt und die von anorganischen Substanzen abfiltrirte gelbe Lösung eingedampft. Der Rückstand (4—5 g) wird aus Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt.

0.1408 g Sbst.: 0.4187 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 659 mm).

C₂₀H₁₂N₂O. Ber. C 81.08, H 4.05, N 9.46.

Gef. » 81.10, » 4.31, » 9.37.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 247—248° (Zersetzung).

Reductionen zu 1.1-Dinaphtho-2.2-orthodiazin.

0.5 g 1.1-Dinaphtho-2.2-orthodiazinoxid werden wie beim 2.2-Azoxynaphtalin angegeben, reducirt. Die nach viertelstündigem Sieden noch intensiv gelbe Lösung fällt man mit Wasser, kocht die erhaltene, getrocknete Fällung mit Alkohol aus und dampft nach dem Abfiltriren ungelöster anorganischer Substanz zur Krystallisation ein. Man erhält so 0.35 g bei 267—268° ohne Zersetzung schmelzende gelbe Nadeln des 1.1-Dinaphthyl-2.2-orthodiazins, mit welchen die Mischprobe mit einem auf anderen Wege gewonnenen Präparate angestellt wurde.

700. Jakob Meisenheimer und Klaus Witte: Ueber die **Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf 2-Nitronaphtalin.**

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Nitroanthracen erleidet beim Behandeln mit methylalkoholischem Kali eine eigenthümliche Veränderung¹⁾; es verwandelt sich in eine alkalilösliche Substanz, die durch Mineralsäuren weiterhin in das mit Nitroanthracen isomere Anthrachinonoxim übergeführt wird. Der Umlagerungsprocess vollzieht sich in mehreren, a. a. O. experimentell nachgewiesenen Phasen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 323, 205 ff. [1902].