Neue Darstellungsweisen des asymmetrischen α - β -Naph tazins;

von

Fritz Reitzenstein und Franz Andre.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

Über Naphtazine liegt bereits eine ziemlich bedeutende Literatur vor. — Durch Destillation von α -Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk erhielt Laurent¹⁾ einen Körper, den er „Naphtase“ nannte. Derselbe Körper wurde von Doerr²⁾ durch Destillation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub und von Schichuzky³⁾ durch Destillation von α -Naphtylamin mit Bleioxyd erhalten. Durch Kondensation von β -Naphtochinon mit Orthonaphtylendiamin gewann Witt⁴⁾ eine Verbindung, die mit der vorhin genannten Laurentschen Naphtase identisch war und sich als ein Azin und zwar als unsymmetrisches α - β -Naphtazin erwies:

Das gleiche Naphtazin erzielte Hauff⁵⁾ durch Spaltung von β -Naphtylsemicarbazid mit Salzsäure:

Dabei ist 10 stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° notwendig. Matthes⁶⁾ erhielt aus Benzolazo- α - β -dinaph-

¹⁾ Laurent, Ber. 19, 2794; Ann. Chem. 9, 384.

²⁾ Doerr, Ber. 3, 291; 10, 772.

³⁾ Schichuzky, Ber. 7, 1454.

⁴⁾ Witt, Ann. Chem. 237, 340; Ber. 19, 2794; 29, 209.

⁵⁾ Hauff, Ann. Chem. 253, 29.

⁶⁾ Matthes, Ber. 23, 1329, 1333.

tylamin durch Spalten mit Salzsäure wiederum das Wittsche Naphtazin.

Zum gleichen Produkt wurden Otto Fischer und E. Hepp¹⁾ durch Einwirkung von α -Nitroso- β -naphtylamin auf α -Naphtylamin unter Zusatz von salzsaurem α -Naphtylamin geführt.

Diese Reaktion wurde in eingehender Weise von O. Fischer und A. Junk²⁾ untersucht.

F. Ullmann und J. S. Ankersmit³⁾ stellten durch Verschmelzen von β -Naphtol mit Orthoaminoazokörpern Naphtazine dar. So erhielten sie aus β -Naphtol und Benzolazo- β -naphtylamin symmetrisches α - β -Naphtazin:

das identisch war mit einem von P. Matthes⁴⁾, sowie von O. Fischer und Junk⁵⁾ auf andere Weise erhaltenen Produkt. O. Fischer erhielt es nämlich aus β - β -Dinaphtylnitrosamin mittels Eisessig bei 60°—70°.

Diese Darstellungsweisen sind mehr oder weniger umständlich. Etwas einfacher gestaltet sich das Verfahren von Claus und Jaeck⁶⁾, wonach β -Naphtylamin bei 40°—50° mit Chlorkalk behandelt wurde. Ob sich das Verfahren in der Technik behauptet hat, vermögen wir nicht zu sagen. W. Meigen und W. Normann⁷⁾ wiesen jedenfalls später darauf hin, daß auf diese Weise leicht chlorhaltige Produkte erhalten werden.

Die Höchster Farbwerke⁸⁾ ließen sich dann ein Verfahren

¹⁾ O. Fischer u. E. Hepp, Ann. Chem. 255, 147.

²⁾ O. Fischer u. A. Junk, Ber. 26, 183.

³⁾ F. Ullmann u. Ankersmit, Ber. 38, 1811; D.R.P. 157861; Friedländer VIII, S. 517.

⁴⁾ Matthes, Ber. 23, 1333.

⁵⁾ O. Fischer u. A. Junk, Ber. 26, 186.

⁶⁾ D.R.P. 78748; Friedländer IV, S. 372.

⁷⁾ W. Meigen u. W. Normann, Ber. 33, 2711.

⁸⁾ D.R.P. 165326; Friedländer VIII, S. 518.

patentieren, wonach schmelzende Alkalien mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln auf β -Naphtylamin einwirken. Das Verfahren soll einfacher und billiger, das Produkt reiner als das nach dem Claus-Jaeckschen Verfahren gewonnene sein.

J. Meisenheimer und Cl. Witte¹⁾ gelangten durch 7 $\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen von β -Naphtochinon-2-oximdimethylacetal mit konzentriertem methylalkoholischen Kali auf 55° und nachfolgendes Destillieren über Eisenfeile oder Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zum 1,2-Naphtazin.

Theoretisch sind 4 isomere Naphtazine möglich:

I.

Naphtase von Laurent.
Wittches Naphtazin.

II.

symmetrisches
 α - β -Naphtazin.

III.

α - β - β -Naphtazin oder
lin. ang. Naphtazin.²⁾

IV.

lineares Naphtazin, wenn überhaupt existenzfähig, äußerst unbeständig. Hinsberg.³⁾

Für die Darstellung des asymmetrischen α - β -Naphtazins fanden wir ein einfaches Verfahren, dessen Verlauf der folgende ist:

β -Naphtylamin wird in kaltem Pyridin gelöst (es löst sich darin leicht). Zu dieser Lösung wird eine solche von Schwefelchlorür in Pyridin gegeben:

¹⁾ J. Meisenheimer u. Cl. Witte, Ber. 36, 4172.

²⁾ O. Fischer u. B. Albert, Ber. 29, 2087.

³⁾ Hinsberg, Ann. Chem. 319, 264.

Dabei ist nur Wasserkühlung nötig. Der Mißstand dieses einfachen Verfahrens beruht nur darin, daß die Reinigung des Rohproduktes etwas schwierig ist; denn derartige Verbindungen sind nur schwer schwefelfrei zu erhalten, ein Übelstand, auf den Hantzsch und Schmiedel¹⁾ beim α - α -, bzw. β - β -Azonaphtalin, die sie aus den betreffenden Naphtalin-syn-diazosulfonaten durch Zersetzung darstellten, hingewiesen haben.

Ein befriedigendes Resultat erhielten wir schließlich bei Anwendung der von Fromm und Höller²⁾ gegebenen Vorschrift durch Stehenlassen der Verbindung mit farblosem Schwefelammonium.

Bis zum analysenreinen Produkt war allerdings die Substanz erheblich zusammengeschmolzen, aber Analyse, chemische und physikalische Eigenschaften bekundeten evident die Bildung des asymmetrischen α - β -Naphtazins.

Aus der obigen Reaktionsgleichung ist schon ersichtlich, daß das entstehende Produkt stark mit fein verteiltem Schwefel durchmengt sein muß. Außerdem zersetzt sich überschüssiges Schwefelchlorür mit Wasser im Sinne folgender Gleichung:

Die Schwierigkeit, den sich bei der Reaktion anhäufenden Schwefel zu entfernen, wurde bereits betont.

Unter Berücksichtigung dieses Mißstandes wurde erwogen, ob nicht Sulfurylchlorid besser zum Ziele führen würde, da bei dessen Anwendung statt des lästigen Schwefels Schwefeldioxyd während der Reaktion entsteht. Außerdem zersetzt sich das Sulfurylchlorid bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure und Salzsäure, die keinerlei nachteilige Wirkungen in diesem Falle ausüben:

In der Tat entsprach das Resultat vollkommen der ge-

¹⁾ Hantzsch u. Schmiedel, Ber. **30**, 82.

²⁾ Fromm u. Höller, Ber. **40**, 2981.

hegten Erwartung, denn die Kondensation konnte in fast theoretischer Ausbeute durchgeführt werden:

Durch eingehende Untersuchung wurde festgestellt, daß Isomere unter diesen Bedingungen nicht entstehen.

Das nach dem neuen Verfahren gewonnene asymmetrische α - β -Naphtazin wurde nach dem D. R. P. 166363¹⁾ nitriert. Der Schmelzpunkt des Nitroproduktes wurde im Thieleschen Block zu 330°—332° ermittelt, während sich in der Patentschrift nur die Bemerkung findet, daß das Dinitrodinaphtazin „über 300°“ schmilzt.

Das Nitronaphtazin wurde mittels Schwefelnatrium zum entsprechenden Naphtenrhodin reduziert.²⁾

Die gleiche Reaktion, d. h. die Einwirkung von Sulfurylchlorid als Kondensationsmittel, wurde auch auf α -Naphtylamin übertragen; doch ist hier eine endgültige Entscheidung über die Natur des gebildeten Reaktionsproduktes noch nicht zu treffen.

Dagegen führte die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf in Pyridin gelöstes β -Acetnaphtalin in fast theoretischer Ausbeute zum α -Chlor- β -acetnaphtalid.³⁾ Dieselbe Verbindung erhielt Cleve⁴⁾ durch Einleiten von Chlor in Acet- β -naphtylamin, das in verdünntem Eisessig gelöst war. Zur weiteren Identifizierung wurde dieses Produkt verseift und das Monochlor- β -naphtylamin vom Schmp. 59° gewonnen. Des weiteren wurde das Monochlor- β -naphtylamin durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die schwefelsaure Suspension des α -Chlornaphtalins als gelbes Öl gewonnen.

Das Rohnaphtazin, das wir aus β -Naphtylamin und Sulfurylchlorid unter Vermittelung von Pyridin erhielten, zeigt die überaus charakteristische Reaktion, sich in konzentrierter

¹⁾ Friedländer, VIII, S. 518.

²⁾ D. R. P. 166363; Friedländer VIII, S. 518.

³⁾ Wenghöfer, dies. Journ. [2] 16, 456, erhielt aus Acetanilid mit Sulfurylchlorid Mono- und Dichloracetanilid.

⁴⁾ Cleve, Ber. 20, 989.

Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe zu lösen, in ausgezeichneter Weise.

Um eine rasche und bequeme Reinigung herbeizuführen, wurde das Rohprodukt über eine Schicht von ausgeglühtem Seesand sublimiert. Die gleichen Dienste leistete gebrannter Kalk. Da das Rohazin bereits fertig gebildet vorlag, so konnte dem Calciumoxyd nunmehr die Wirkung eines Filters zukommen, da ja mit dem Seesand allein der gleiche Effekt erzielt wird. Schon Witt¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß die von verschiedenen Experimentatoren behufs Bildung von Naphtazinen dem Nitronaphtalin zugesetzten anorganischen Substanzen einfach zur Überhitzung des Nitronaphtalins und zur Verhinderung allzurachen Verdampfens dienen.

Um einen Maßstab für die Reinheit des gewonnenen Naphtazins zu erhalten, versuchten wir, dasselbe aus β -Naphthylamin durch Sublimation mit Magnesiumsuperoxyd (5 proz.), sowie mit Baryumsuperoxyd zu gewinnen. Mit Hilfe fünfprozent. Magnesiumsuperoxyds erhält man in der Tat ein sehr reines asymmetrisches α - β -Naphtazin, doch erscheint in Betracht des in ziemlicher Menge unverändert zurückerhaltenen β -Naphthylamins das Magnesiumsuperoxyd ein zu gelind wirkendes Oxydationsmittel zu sein.

Weit energischer wirkt das kräftigere Baryumsuperoxyd. Im Gegenteil ist man hier veranlaßt, die gesteigerte Reaktionsfähigkeit dieses Oxydationsmittels durch Zusatz von Calciumoxyd oder Magnesiumsuperoxyd zu hemmen. Auch auf diesem Wege erhält man asymmetrisches α - β -Naphtazin. Die Sublimation des β -Acetnaphtalids mittels Calciumoxyd führte gleichfalls zum α - β -Naphtazin.

Das Verhalten des Naphtazins gegen konz. Salzsäure konnte förderlich zur Reinigung des Rohnaphtazins herangezogen werden. Die Azine sind schwache Basen; beim Auflösen von Phenazin in kochender Salzsäure entsteht ein Hydrochlorid, $C_{12}H_{13}N_2 \cdot HCl$, das an heißes Wasser Salzsäure abgibt. Während nun Phenazin und Methylphenazin noch in verdünnten Säuren löslich sind, lösen sich die Naphtazine nur noch in konzentrierten Säuren und werden von Wasser

¹⁾ Witt, Ber. 19, 2796.

wieder ausgefällt. Die Salze können nur in alkoholischer Lösung rein erhalten werden¹⁾ (s. exp. Teil).

Ludwig Kalb²⁾ hat vor einigen Jahren Benzidin in indifferenten Lösung oxydiert. Unter den gewonnenen Nebenprodukten vermutet er Derivate eines Azins der Diphenylreihe:

Der Umstand, daß aus β -Naphthylamin in Pyridinlösung durch Sulfurylchlorid Naphtazin gebildet wird, führte dazu, die gleiche Reaktion auf das Benzidin auszudehnen, um das von L. Kalb vermutete Azin zu gewinnen. Der bis jetzt erhaltene Körper ist indessen, wie die Analyse dartut, stark chlorhaltig, so daß die Bildung eines chlorierten Benzidins, z. B. eines 3—3' Dichlorbenzidins³⁾ vom Schmp. 132°—133° nicht von der Hand zu weisen ist. Die Reinigung des so erhaltenen Körpers (Schmp. 126°), der sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst, muß noch fortgesetzt werden. Auf Grund des gegenwärtigen Standes der Untersuchung muß das definitive Urteil über die Natur des gebildeten Reaktionsproduktes noch unentschieden gelassen werden.

Dagegen scheint die Sublimation mit Baryumsuperoxyd, das mit gebranntem Kalk verdünnt war, zu einem azinartigen Produkt zu führen (s. exp. T.). Es wurde ein rotgelbes Sublimat erzeugt, das sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe löst und vielleicht dem von L. Kalb⁴⁾ durch Oxydation des Benzidins in indifferenten Lösung erhaltenen Nebenprodukt entspricht.

Zur weiteren Orientierung haben wir die spektroskopische Untersuchung herangezogen und zunächst Phenazin selbst in

¹⁾ Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. d. org. Ch., V. T., S. 1074.

²⁾ Inaug.-Diss. von L. Kalb, München 1905, S. 31.

³⁾ D. R. P. 94410.

⁴⁾ L. Kalb, Dissert., München 1905, S. 64.

konz. Schwefelsäure gemessen. Alsdann wurde Naphtazin verschiedener Herkunft:

- I. aus β -Naphtylamin und Chlorschwefel,
- II. aus β -Naphtylamin und Sulfurylchlorid,
- III. durch Sublimation von β -Naphtylamin mit Calciumoxyd, Baryum- und Magnesiumsuperoxyd,
- IV. aus β -Naphtylamin und Kaliumhydroxyd¹⁾

in schwefelsaurer Lösung spektroskopisch untersucht und die Identität der Produkte festgestellt.

Die Methode der Einwirkung von Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Amine in Pyridinlösung verspricht in theoretischer und vielleicht auch in technischer Hinsicht Erfreuliches.

Es mögen einige Versuche, die noch ihrer völligen Erledigung harren, hier wenigstens angedeutet werden.

Es besteht die Absicht, durch das β -Amidoanthracen (Anthramin) zum Anthrazin des Indanthrens, der Muttersubstanz des Farbstoffs, nämlich zum 1,2,2',1'-Anthrazin zu gelangen:

wie es Scholl²⁾ durch Destillation des Indanthrens mit Zinkstaub erhalten hat. Durch die Patente (Engl. Pat. 3513) und (Franz. Pat. 440129) ist in neuester Zeit das Anthramin leicht zugänglich geworden.

Ferner sollen Schwefelchlorür und Sulfurylchlorid auf Diaminoacridin³⁾

¹⁾ D. R. P. 165 226; Friedländer VIII, S. 518.

²⁾ Scholl, Ber. 36, 3418.

³⁾ D. R. P. 230 412.

zur Wirkung gelangen, um event. einen indanthrenartigen Acridinkörper von folgender Konstitution zu gewinnen:

β -Amidophenanthren könnte ein asymmetrisches α - β -Naphthazin mit anellierten Benzolkernen liefern:

Endlich würde das 2,7-Naphtylendiamin¹⁾ einen interessanten Körper, das Eurhodin eines asymmetrischen Doppelnaphthazins ergeben können:

¹⁾ D. R. P. 45788; Friedländer II, S. 277.

Aus äußeren Gründen mußte die Arbeit abgebrochen werden, doch wird die Untersuchung weiter fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

Kondensation von β -Naphthylamin mit Chlorschwefel zu asymmetrischem Naphtazin:

28,6 g trocknes β -Naphtylamin wurden in 85 ccm über festem Kali entwässertem Pyridin gelöst. In diese von außen mit Wasser gekühlte Lösung wurde eine Mischung von 20,4 g Chlorschwefel und 40 ccm Pyridin tropfenweise zugegeben. Es machte sich nur eine schwache Erwärmung bemerkbar. Die Reaktionsmasse färbte sich rasch dunkel und wurde gegen Ende der Reaktion breiartig. Man ließ das Gemisch erkalten, versetzte mit überschüssiger konz. Salzsäure und goß hernach in die ungefähr fünf- bis sechsfache Menge kalten Wassers. Dabei fiel ein grobkörniger, rötlich braun gefärbter Körper aus, der auf einer Nutsche gesammelt wurde. Zur Entfernung unveränderten β -Naphtylamins¹⁾ wurde dieses Rohprodukt mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute des auf Ton getrockneten Körpers wurde zu 29 g bestimmt.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Nitrobenzol und dreimal aus Benzoesäureester umkrystallisiert und zwei Stunden lang auf Ton im Trockenschrank bei 215° getrocknet.

I. 0,1067 g gaben 0,3342 g CO₂ und 0,0460 g H₂O.

II. 0,1088 g gaben 0,3414 g CO₂ und 0,0423 g H₂O.

0,1192 g gaben bei 21° und 747 mm 10,5 ccm N.

Ber. für C₂₀H₁₂N₂:

		Gef.:	I.	II.
C	85,71		85,43	85,58 %
H	4,28		4,69	4,32 „
N	10,00		10,05	%.

Das asymmetrische α - β -Naphthazin krystallisiert in gelben, etwas grünstichigen Krystallen, die bei 278° schmelzen und leicht sublimieren.

Diese Verbindung ist so gut wie unlöslich in Alkohol,

¹⁾ Bei einem Versuch mit der doppelten Menge angewandtem β -Naphtylamin konnten nach beendeter Reaktion nur 0,2 g unverändertes Amin zurückgewonnen werden.

Äther und Aceton und löst sich nur sehr schwer in Toluol. Aus dieser Lösung krystallisiert sie beim Erkalten aus, der Rest fällt auf Zusatz von absolutem Äther. Der Körper ist besonders charakterisiert durch seine Lösung in konz. Schwefelsäure, Eisessig, Benzol und Toluol. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe, in Eisessig dunkelrot mit grüner Fluorescenz, in Benzol und Toluol ebenfalls mit grüner Fluorescenz.

Die Reinigung des Rohproduktes war besonders erschwert durch seinen Gehalt an Schwefel, dessen letzte Reste nur sehr schwierig zu entfernen waren. Als geeignete Reinigungsmethode erwies sich folgende:

Das Rohnaphtazin wird in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff behandelt, abfiltriert und mit Äther gewaschen. Durch halbtägiges, mehrmals wiederholtes Stehenlassen über farblosem Schwefelammonium läßt sich der Schwefel völlig herauslösen.

Rascher als durch mehrmaliges Lösen und Wiederfällen gelangt man durch Sublimation über eine Schicht ausgeglühtem Seesand oder Calciumoxyd zu reinem Produkt. Für die Sublimation bewährte sich die auf S. 115 beschriebene Vorrichtung.

Kondensation von β -Naphtylamin (2 Mol.) mit Sulfurylchlorid (3 Mol.) zu asymmetrischem α - β -Naphtazin:

70,6 g getrocknetes β -Naphtylamin wurden in 395 ccm Pyridin gelöst. In die durch Eis-Kochsalzgemisch gut ge-

kühlte Lösung ließ man aus einem Tropftrichter, ebenfalls gut gekühlt, im Laufe einer Stunde 100 g Sulfurylchlorid tropfenweise zufließen. Die Anfangstemperatur betrug -18° und wurde so reguliert, daß sie auch gegen Ende der Reaktion nicht über 10° stieg. Die braungefärbte Lösung wurde nach dem Eintragen des Sulfurylchlorids zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und blieb sodann eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Zusatz überschüssiger konzentrierter Salzsäure goß man in Wasser. Der abgesaugte Körper wurde mit warmem und kaltem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute 68 g.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei dieser Kondensation einheitliches Produkt oder aber isomere Naphtazine entstehen, wurde das Rohnaphtazin dreimal mit sehr viel Toluol ausgekocht und nach folgendem Plan die Untersuchung durchgeführt (s. Tab. S. 110).

Die zwischen 279° und 281° schwankenden Schmelzpunkte haben nichts Auffälliges an sich, da auch in der Literatur die diesbezüglichen Angaben sich innerhalb mehrerer Grade bewegen.¹⁾

Nach einer ganzen Reihe von Kondensationsversuchen gelang es, das Verfahren noch etwas zu modifizieren und dadurch zu einem etwas heller gefärbten, reineren Rohprodukt zu kommen:

100 g bei 60° im Trockenschrank getrocknetes, in der Reibschale fein zerriebenes β -Naphtylamin werden in 450 ccm gut entwässertem Pyridin gelöst und in diese Lösung 50 g Calciumoxyd gegeben. Der Zusatz des letzteren erwies sich seiner salzsäurebindenden Eigenschaft zufolge als sehr günstig. In die mit Eis-Kochsalz gut gekühlte Mischung ließ man aus

¹⁾ Der Schmelzpunkt des asymmetrischen α - β -Naphtazins liegt sehr hoch, ca. 280° . Die üblichen Flüssigkeitsbäder zur Schmelzpunktsbestimmung sind dabei häufig lästig. Es wurde daher ein etwas modifizierter Schmelzpunktapparat benutzt, eine Art Bloc Macquenne, der treffliche Dienste leistete. Neben der etwas weiteren Bohrung des Kupferblockes für das Thermometer befindet sich eine engere für die Schmelzpunkts-capillare. (Thiele, Zeitschr. f. angew. Chem. 15, 780; Th. Weyl, Meth. der org. Chem. 1, 205).

Das Rohnaphthazin wird dreimal mit Toluol ausgekocht.

Rückstand		I. Toluolauszug		II. und III. Toluolauszug	
wird mit Äther gewaschen, in konz. Schwefelsäure gelöst, mit Wasser ausgefällt, abgesaugt.		Beim Erkalten fällt ein Teil von selbst, abfiltriert		mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt, vom Toluol abgehoben, in Wasser gegossen, filtriert	
Rückstand	Lösung	Rückstand	Lösung	Rückstand	Lösung
mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Anilin gelöst. Vom Unlöslichen abfiltriert, das Anilin mit Wasser dampf abdestilliert, der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 279°	im Überschub mit Natronlauge versetzt, filtriert, gewaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, auf Ton getrocknet.	mit Äther ausgeaschen, aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schmp. 281°	mit Petroläther gefällt, aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 280°	mit Wasser ausgeaschen, auf Ton getrocknet. In Nitrobenzol gelöst, mit Petroläther gefällt. Auf Ton im Exsiccator getrocknet. Schmp. 280°	im Überschub mit Natronlauge versetzt, filtriert, ausgewaschen, auf Ton getrocknet.
→ vereinigt ←					
in verd. Salzsäure gelöst, mit Natronlauge ausgefällt. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotlich-bleuem Blau. Die erhaltenen 2,2 g (vermutlich Hydroazin) wurden mit 0,7 g $K_2Cr_2O_7$ (in möglichst wenig konz. H_2SO_4 gelöst) oxydiert, in Wasser gegossen, filtriert. Aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 278.					

einem Tropftrichter unter ständigem Turbinieren 188,8 g gut gekühltes Sulfurylchlorid langsam zuffießen. Die Temperatur durfte nicht über 0° steigen. Nach beendetem Einfließen des Sulfurylchlorids (nach ca. 2 Stunden) überließ man das Gemisch 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst, säuerte vorsichtig — unter Vermeidung zu starker Temperatursteigerung — mit gut gekühlter konzentrierter Salzsäure an und goß in kaltes Wasser. Die Ausbeute betrug 97,9 % der theoretisch möglichen Menge. Aus dem Rohprodukt wurde durch Sublimation durch eine Kalkschicht das reine Naphtazin vom Fp. 281° gewonnen.

0,1261 g lieferten 0,3972 g CO_2 und 0,0488 g H_2O .

0,1186 g lieferten bei 18° und 747 mm 10,2 ccm N.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2$:	Gef.:
C	85,71	85,89 %
H	4,28	4,30 „
N	10,00	10,19 „

Untenstehend ist der zur Kondensation benutzte Apparat skizziert.

α -Naphtylamin (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (4 Mol.).

28 g α -Naphtylamin¹⁾ wurden in 160 ccm trockenem Pyridin gelöst und in die gut gekühlte Lösung 54 g Sulfurylchlorid im Verlaufe von $\frac{5}{4}$ Stunden zugegeben. Die Temperatur ließen wir gegen Ende der Reaktion auf $+15^{\circ}$ steigen. Nach dem Ansäuern mit kalter konz. Salzsäure wurde auf Eis gegossen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Der ausgefällte Körper hatte die Farbe des roten Phosphors und wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes gestaltete sich sehr langwierig, da man die alkoholische Lösung zur

¹⁾ Das hier verwendete reine, nach dem D. R. P. 205 076 hergestellte α -Naphtylamin wurde in liebenswürdiger Weise von der verehrlichen

Fällung des Körpers mit Wasser versetzen mußte. Bis zum völligen Absitzen vergingen immer zwei Tage. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation schmolz der Körper bei 169°.

0,1457 g gaben bei 20° und 735 mm 9,8 ccm N.

0,1683 g gaben 0,0784 g AgCl.

0,1385 g gaben 0,0642 g AgCl.

Gefunden: N 7,09 — %

Cl 11,52 11,47 „ .

Die gefundenen Werte lassen noch keinen sicheren Schluß auf den Charakter der gebildeten Verbindung zu.

Darstellung von α -Chlor- β -Acetnaphthalid aus β -Acetnaphthalid (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (4 Mol.):

30 g getrocknetes β -Acetnaphthalid¹⁾ wurden in 240 ccm Pyridin gelöst und in die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 43,8 g Sulfurylchlorid tropfenweise zugegeben. Zur Vollendung der Reaktion erhitzen wir das Gemisch noch eine halbe Stunde lang über freier Flamme. Das Gemisch blieb zur Abkühlung einige Zeit lang stehen, wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und lieferte beim Eingießen in kaltes Wasser einen schmutzig weißen Körper. Dieser wurde in überschüssiger, verdünnter Natronlauge suspendiert, wobei er sich rein gelb färbt. Bei längerem Stehen an der Luft verschwindet die Gelbfärbung, an ihre Stelle tritt ein Umschlag in schwaches Rosa. Nach dem Absaugen krystallisierte man den Körper aus heißem Wasser um und trocknete ihn über Schwefelsäure im Exsiccator. Zur Analyse wurde er zweimal aus Benzol umkrystallisiert. Fp. 147,5°. Nach fünfständigem Trocknen im Trockenschrank bei 60° wurde er zur Analyse verwendet.

Direktion der chemischen Fabriken vorm. Weiler ter Mer in Uerdingen zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle der beste Dank erstatet sei.

¹⁾ β -Acetnaphthalid ist nach der Vorschrift von Liebermann, Ann. Chem. 211, 42, mit theoretischer Ausbeute rasch zu erhalten.

0,1595 g gaben 0,3840 g CO₂ und 0,0617 g H₂O.

0,1929 g gaben bei 20° und 744 mm 10,5 ccm N.

0,1911 g gaben bei 19° und 745 mm 10,4 ccm N.

0,1132 g gaben 0,0731 g AgCl.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ NOCl:	Gef.:	
C	65,60	65,60	— %
H	4,55	4,32	— „
N	6,37	6,06	6,09 „
Cl	16,16	15,98	— „ .

Das α -Chlor- β -Acetnaphtalid wurde in α -Chlor- β -Naphthylamin übergeführt.¹⁾

Versetzt man die alkoholische Lösung des α -Chlor- β -Acetnaphtalids mit konz. Salzsäure, so geht beim Erhitzen der Krystallbrei völlig in Lösung und beim Erkalten schießt das salzsaure Salz des α -Chlor- β -naphthylamins in glänzenden Krystallen an. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich das α -Chlor- β -naphthylamin während des Erhitzens in öligen Tropfen ab, die beim Erkalten fest werden. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in feinen farblosen Nadeln vom Fp. 59°. Suspendediert man das α -Chlor- β -naphthylamin in Schwefelsäure und leitet Stickstofftrioxyd ein, so erhält man das α -Chlor-naphtalin²⁾ als gelbliches Öl.

Nitrierung des Naphtazins.³⁾

20 g des asymmetrischen α - β -Naphtazins wurden in 200 g konz. Schwefelsäure gelöst und auf eine Temperatur von 0° bis 4° abgekühlt. Dazu ließ man 36,5 g Nitriersäure⁴⁾ fließen und die Temperatur nicht über 4° steigen. Mit fortschreitender Nitrierung färbte sich die ursprünglich tiefblaue Lösung karmoisinrot. Unter fleißigem Umschütteln blieb die Lösung noch eine halbe Stunde lang in der Kältemischung, schließlich noch zwei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Auf Eiswasser gegossen, schied sich ein hellgelber Körper aus, der sich in heißem Nitrobenzol löst und auf Zusatz von absolutem Äther wieder ausfällt.

¹⁾ Cleve, Ber. 20, 1989. ²⁾ A. a. O. S. 1990.

³⁾ D. R. P. 166363; Friedländer VIII, S. 518.

⁴⁾ Das Nitrierungsgemisch wurde aus 75 g konz. Schwefelsäure und 25 g konz. Salpetersäure bereitet.

Als bestes Lösungsmittel erschien absoluter Methylalkohol, aus dem der Nitrokörper beim Erkalten von selbst, besser noch auf Zusatz von Wasser ausfällt. Ebenso leicht läßt er sich aus seiner Lösung in Eisessig und Alkohol durch Wasser fällen. Der Schmelzpunkt des nitrierten Naphtazins wurde bei 330° — 332° gefunden (s. S. 101). Der Nitrierungsprozeß verlief bei allen Versuchen nahezu quantitativ.

0,1201 g gaben bei 20° und 752 mm 15,7 ccm N.

	Ber. für $C_{20}H_{10}N_4O_4$:	Gef.:
N	15,1	14,85 %.

Reduktion¹⁾ des Nitronaphtazins zum Naphteurhodin (Diaminodinaphtazin).

2 g Nitronaphtazin, mit einer Lösung von 10,8 g Schwefelnatrium in 32 g Wasser versetzt, erwärmte man 5 Stunden lang auf einem schwach siedenden Wasserbad. Der während dieser Zeit sich ausscheidende dunkelrote Körper wurde auf einer Nutsche gesammelt, in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natronlauge wieder gefällt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation wurde auf Ton im Exsiccator getrocknet.

0,0987 g gaben bei 21° und 750 mm 15,6 ccm N.

	Ber. für $C_{20}H_{14}N_4$:	Gef.:
N	18,0	17,8 %.

Kondensation von β -Naphtylamin mit 5prozent. Magnesiumsuperoxyd.

Bei diesem Verfahren zur Darstellung des asymmetrischen α - β -Naphtazins erhält man ein sehr reines Produkt in hellgelben Blättchen. Von dem beigemenigten unveränderten Ausgangsmaterial erhält man das Naphtazin leicht frei, wenn man den Inhalt der Vorlage mehrmals mit Methylalkohol ausschüttelt. Diese Darstellungsweise leidet unter dem Mißstand, daß sich nach Beginn der Sauerstoffentwicklung das vorgelagerte, äußerst leichte Magnesiumsuperoxyd bis in die Vorlage schiebt.

¹⁾ D. R. P. 166363; Friedländer VIII, S. 518.

Kondensation von β -Naphthylamin mit Baryum-superoxyd.

Verwendet man statt Magnesiumsuperoxyd das kräftiger wirkende Baryumsuperoxyd, so gelangt man auch nicht in erwünschter Ausbeute zum asymmetrischen α - β -Naphthazin; denn zufolge der gesteigerten Reaktionsfähigkeit dieses Oxydationsmittels tritt die Reaktion unter Feuererscheinung ein und liefert nur geringe Mengen des Naphthazins, wobei ein Teil des β -Naphthylamins völlig verkohlt. Besser gestaltet sich die Verwendung eines Gemisches von Magnesiumsuperoxyd ($\frac{2}{3}$) und Baryumsuperoxyd ($\frac{1}{3}$), das reines Naphthazin in befriedigender Ausbeute und vom richtigen Schmelzpunkt liefert.

α -Naphthylamin und Baryumsuperoxyd gemengt mit Calciumoxyd.

14,3 g α -Naphthylamin und 25,3 g Baryumsuperoxyd mit Calciumoxyd vermengt, wurden in einer Eisenröhre im Verbrennungssofen erhitzt. Es sublimierte ein gelbes Produkt, das sich durch seine Lösung in konz. Schwefelsäure und sein spektroskopisches Verhalten als das gleiche Naphthazin erwies, wie es aus dem β -Naphthylamin gewonnen wurde.

Kondensation von β -Acetnaphtalid durch Sublimation über Calciumoxyd.

Ein inniges Gemenge von 20 g β -Acetnaphtalid und 50 g vor seiner Verwendung in einer Verbrennungsröhre erhitztem Calciumoxyd wurden in einer Eisenröhre über eine vorgelegte Schicht von Calciumoxyd destilliert. Unter Abspaltung der Acetylgruppe sublimiert ein gelbes Produkt, das in Chloroform gelöst und mit absolutem Äther gefällt wurde. Schmelzpunkt, sowie die charakteristische Blaufärbung in konz. Schwefelsäure identifizierten es als das asymmetrische α - β -Naphthazin.

Zur Sublimation eignet sich am besten eine weite, ca. 1 m lange Eisenröhre, die am einen Ende durch eine aufschraubbare Kappe verschlossen werden kann und am andern Ende ein ebenfalls abnehmbares Kupferrohr trägt, das mit der Vorlage verbunden ist.

Als praktischste Vorlage zur Aufnahme des übersublimierenden Naphtazins fanden wir zwei mit einander durch ein weites Glasrohr verbundene Kugelvorlagen. Eine gut schließende Dichtung wird am besten dadurch erreicht, daß man die Glasröhre mit feuchtem Asbestpapier umwickelt, nach dem Trocknen in den Tubus schiebt und von außen mit Watte und Kollodium vollends abdichtet. Für kleine Versuche verwandten wir statt der Eisenröhre ein schwer schmelzbares Reagensglas.

Verhalten des asymmetrischen α - β -Naphtazins gegen konz. Salzsäure.

Übergießt man das asymmetrische α - β -Naphtazin mit absolutem Alkohol und erwärmt mit konz. Salzsäure, so geht es allmählich in Lösung. Dabei findet ein Farbenumschlag von Gelb in Rot statt. Aus der heißen alkoholischen Lösung fällt beim Erkalten ein roter Körper, der sich jedoch bei längerem Stehen an der Luft wieder gelb färbt. Auf Zusatz von Wasser oder Ammoniak kommt sofort der gelbe Körper zum Vorschein. Das rote Produkt, das als Hydrochlorid des asymmetrischen α - β -Naphtazins aufzufassen ist, löst sich in konz. Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffentwicklung mit blauer Farbe.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die alkoholische Suspension läßt sich ebenfalls das Hydrochlorid gewinnen.

Benzidin (2 Mol.) und Sulfurylchlorid (2 Mol.)

66 g Benzidin wurden in 200 ccm trockenem Pyridin gelöst, gut gekühlt und durch Eis-Kochsalz gekühltes Sulfurylchlorid innerhalb $\frac{5}{4}$ Stunden zufließen lassen. Ganz gegen das Ende der Reaktion ließen wir die Temperatur auf $+15^{\circ}$ steigen, fügten im Überschuß eiskalte, konz. Salzsäure zu und gossen auf Eis. Dabei fiel in reichlicher Menge ein braungelber Körper aus, der abgesaugt und auf Ton im Exsiccator getrocknet wurde. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln erwies er sich ziemlich löslich, etwas schwer in absolutem Alkohol. Zur Reinigung wird am besten in folgender Weise

verfahren: Man löst das Rohprodukt in absolutem Alkohol und gießt diese Lösung in heißes Wasser. Nach dem Erkalten fällt ein orangegelber Körper aus, der sich beim Absaugen etwas dunkler färbt. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit schön roter Farbe. Fp. 126°.

0,0382 g gaben bei 20° und 748 mm 3,0 ccm N.

0,0833 g gaben 0,0952 g AgCl.

0,1493 g gaben 0,1711 g AgCl.

Gefunden:

N	9,00	—	%
Cl	28,27	28,35	„

Eine eingehende Untersuchung muß erst dartun, ob ein chloriertes Azin oder ein chloriertes Benzidin vorliegt.

Sublimation von Benzidin mit Baryumsuperoxyd und Calciumoxyd.

Im Eisenrohr wurden 18,4 g Benzidin mit 25,3 g Baryumsuperoxyd, das mit gebranntem Kalk vermengt war, sublimiert. Das rotgelbe Sublimat löste sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe und fiel auf Zusatz von Wasser als gelber Körper wieder aus. Versetzt man das Rohprodukt in geringem Überschuß mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden, kocht nach völliger Lösung unter Zusatz von Tierkohle nochmals auf, filtriert und versetzt mit verdünnter Salzsäure, so erhält man nach dem Ammoniakalischmachen einen grauen Körper, der aus heißem Wasser umkrystallisiert, bei 122° schmilzt und rein weiß ist. Die nähere Untersuchung steht noch aus.

Spektroskopische Untersuchungen.

I. Phenazin.

Lösung rötlichgelb.

Linkes Absorpt.-Max. (schwacher Streifen) $\lambda = 553,2$.

Mittleres „ „ (mittl. starker Streifen) $\lambda = 507,7$.

Violett stark ausgelöscht; ein Einzelstreifen wurde nicht beobachtet.¹⁾

¹⁾ Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Weg (1908), II. Teil, S. 187 gibt drei verwaschene Streifen an.

II. as. α - β -Naphtazin aus β -Naphtylamin und SO_2Cl_2 .

3 Streifen,

linker Streifen $\lambda = 634,6$,

mittlerer Streifen $\lambda = 578,7$,

rechter Streifen $\lambda = 623,2$.

III. as. α - β -Naphtazin aus α -Naphtylamin, BaO_2 und CaO .

3 Streifen. Form wie bei II,

linker Streifen $\lambda = 634,9$,

mittlerer Streifen $\lambda = 579,2$,

rechter Streifen $\lambda = 622,9$.

Die Produkte nach II und III sind also identisch.

IV. Das Naphtazin aus β -Naphtylamin und Chlorschwefel,

V. " " " " " CaO , MgO_2 , BaO_2 ,

VI. " " " " " Kaliumhydroxyd ¹⁾

erwies sich identisch mit den Produkten aus II und III.

VI. Produkt aus Benzidin und Sulfurylchlorid.

Rote Lösung.

Sehr breiter Streifen im blaugrünen Teil des Spektrums $\lambda = 513,3$.

Die Messungen wurden in schwefelsaurer Lösung vorgenommen.

Bei den Vorarbeiten dieser Untersuchungen erfreute ich mich der eifrigen und geschickten Beihilfe meines damaligen Privatassistenten, des Herrn Dr. Paul Landauer, dem ich auch an dieser Stelle noch Dank sagen möchte. R.

¹⁾ D. R. P. 165226; Friedländer VIII, S. 518.