Mittheilung
aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.

Ueber Ringschlüsse in der Peristellung der Naphtalinreihe.

von *Franz Sachs*.

[Erste Abhandlung.]

(Fortsetzung und Schluss.)

IV. 1,8-Naphtylendiamin und Kohlensäurederivate.

A. *Dihydro-perimidon-2*, cykl. *peri-Naphtylenharnstoff*,

Diese Substanz bildet sich, wie in der Einleitung hervorgehoben ist, auf sehr verschiedenen Wegen. Zunächst sei hier der aus

a) Naphtylendiamin und Phosgen
beschrieben. 20 g Naphtylendiamin werden in 150 ccm Benzol gelöst und allmählich eine Lösung (20%) von Phosgen in Toluol zugegeben (50 g). Es fällt sofort ein weisser voluminöser Niederschlag aus, der den neuen Harnstoff und salzsaures Naphtylendiamin enthält. Zur Entfernung des letzteren suspendirt man in sehr verdünntem Ammoniak und zieht Naphtylendiamin durch

Extraction mit Aether aus. Hierbei gehen allerdings auch Spuren des Harnstoffs in Lösung, die Ausbeute an aus Eisessig umkrystallisirtem Product beträgt ohne Berücksichtigung dieses gelösten Antheils 9 g, das ist etwa die Hälfte des auf die angewandte Menge Phosgen berechneten. Um das Chlorid vollständig in den Harnstoff überzuführen, müsste etwa die doppelte Menge Base angewandt werden.

Der cyklische Harnstoff ist in den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich. Ausser aus Eisessig lässt er sich auch aus viel Alkohol oder Benzol umkrystallisiren. Er bildet glänzende weisse Krystalle und schmilzt bei 304–305°. (My.)

b) Aus Naphtylendiamin und Chlorkohlensäureester.

Die Darstellung erfolgt ebenso wie oben; verwandt wurden 1,5 g Diamin und 1 g Chlorkohlensäureäthylester. Man thut in diesem Falle gut, vor dem Abfiltriren eine Stunde zu erhitzen. Die Verarbeitung ist dann die gleiche wie oben. Die Ausbeute betrug 1 g oder 60%. (D.)

c) Aus Naphtylendiamin und Kohlensäureester.

Das Diamin tritt sowohl mit kohlensaurem Methyl, wie Aethyl in Reaction, jedoch mit ersterem leichter. Beim Erhitzen beider Componenten, der Ester im Ueberschuss, am Rückflusskühler tritt rasch Abscheidung eines feinen, weissen Pulvers ein, die Ausbeute lässt jedoch zu wünschen übrig. Die grösste Menge an dem cyklischen Harnstoff wurde erhalten, als 3,2 g Diamin und 5 g Ester im Bombenrohr 2 Stunden auf 130° erhitzt wurden, nämlich 2,2 g. (V.)

d) Aus Naphtylendiamin und Cyansäure.

1,6 g Diamin wurden in 100 g Wasser und 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und 1,8 g Kaliumcyanat hinzugegeben. Es fiel sofort ein gelblichweisser Niederschlag

aus, der nach einiger Zeit abfiltrirt wurde (1,7 g). Er wurde mit 50 ccm Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt; aus der Mutterlauge liessen sich durch Wasserzusatz noch kleine Mengen erhalten. Ausbeute an umkrystallisirter Substanz 1,4 g oder 75%. (D.)

Die auf den vier geschilderten Wegen erhaltenen Producte sind identisch, für die Darstellung würde sich der letzte der Bequemlichkeit, Billigkeit und Ausbeute wegen am meisten eignen.

0,1038 g gaben 0,2722 CO₂ und 0,0421 H₂O.

0,1360 g „ 0,3574 CO₂ „ 0,0575 H₂O.

0,1395 g „ 18 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

0,1641 g „ 21 1/2 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

0,1418 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 17° und 768 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₉ ON ₂	Gef.
C	71,71	71,52, 71,67
H	4,38	4,64, 4,73
N	15,22	15,02, 15,06, 15,14

B. 2-Aethoxyperimidin.

Zu einer anderen Substanz und zwar dem *Aethyläther der Enolform des Harnstoffes* führt in sehr guter Ausbeute die Condensation des Diamins mit ortho-Kohlensäureester.

3,2 g Diamin wurden zur berechneten Menge o-kohlensaurem Aethyl gefügt und beide langsam im Oelbade erwärmt. Bei 120° beginnt die Reaction, die bei 140° sehr lebhaft wird, da reichliche Mengen von Alkohol entweichen, während die Lösung sich dunkelgelb färbt. Nachdem die Reaction nachgelassen, erhitzt man auf 180°, bis die Gasentwicklung völlig aufgehört hat. Der Rückstand wog 4,46 g, ein Beweis, dass die Entstehung von 2-Aethoxyperimidin

quantitativ vor sich gegangen ist. Der Körper wird aus möglichst wenig 60%igem Alkohol, dessen Temperatur 70° nicht übersteigen darf, umkrystallisirt. Bei zu hoher

Temperatur fällt die Substanz leicht harzig aus. Tritt beim Erkalten keine Ausscheidung ein, so versetzt man mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Es entstehen dann reichliche Mengen langer weicher Nadeln, die im reinen Zustande fast weiss sind, sich jedoch leicht grün färben. Oft ist die Ausscheidung erst nach 12 bis 24 Stunden eine vollständige. Schmelzp. 125°. (V.)

0,1461 g	gaben	0,3931 CO ₂	und	0,0748 H ₂ O.
0,1392 g	„	0,3749 CO ₂	„	0,0696 H ₂ O.
0,1467 g	„	16,5 ccm Stickgas	bei 17° und 768 mm Druck.	
0,1352 g	„	15,3 ccm	„ „ 19° „ 766 mm	„
Ber. für C ₁₃ H ₁₁ ON ₂				Gef.
C		73,55		73,38, 73,45
H		5,70		5,73, 5,59
N		13,21		13,13, 13,05

Das 2-Aethoxy-perimidin löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., wie in verdünnten Säuren. Mit letzteren bildet es leicht Salze, die jedoch wegen ihrer grossen Löslichkeit schwer zu isoliren sind. Das *Hydrochlorid* erhielt ich durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine concentrirte, alkoholische Lösung des Esters, die durch eine Kältemischung auf möglichst niedriger Temperatur gehalten wird. Das weisse Chlorid schied sich rasch aus, wurde abgesaugt, mit wenig trockenem Aether ausgewaschen und getrocknet. Es zersetzt sich allmählich gegen 300° unter Dunkelfärbung.

0,1562 g	gaben	0,3595 CO ₂	und	0,0780 H ₂ O.
0,1733 g	„	16,8 ccm Stickgas	bei 18° und 760 mm Druck.	
0,1835 g	„	0,1081 AgCl.		

Ber. für C ₁₀ H ₆ < $\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$, HCl				Gef.
C		62,76		62,77
H		5,27		5,59
N		11,27		11,32
Cl		14,26		14,23

Das *Sulfat* erhielt ich ebenfalls aus der conc. alkoholischen Lösung des Esters auf Zusatz einiger Tropfen

verdünnter Schwefelsäure und Abkühlen in der Kältemischung. Es fiel in weissen Nadeln aus. Schmelzp. 192° .

Das Aethoxyperimidin lässt sich verseifen. Beim Kochen mit conc. Salzsäure am Rückflusskühler schieden sich rasch reichliche Mengen eines weissen Niederschlages ab, der sich mit dem oben dargestellten *Perimidon* identisch erwies. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schmolz die Substanz bei 305° .

0,1537 g gaben 0,3513 CO_2 und 0,0507 H_2O .

0,1624 g „ 21,6 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$	Gef.
C	71,71	71,66
H	4,38	4,24
N	15,22	15,29

C. 2-Chlorperimidin,

Man erhitzt 1,5 g Perimidon mit 5 ccm Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 130° . Nach dem Erkalten finden sich neben etwas verkohlter Substanz gelbgrüne Krystalle. Man giesst auf Eis, filtrirt rasch ab und wäscht mit verdünnter Essigsäure. Es hinterbleiben 1,3 g eines braunen Pulvers, die in ca. 200 g Benzol gelöst werden. Die Lösung wird vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt. Man erhält so grau-grüne Blättchen, die bei 194° schmelzen und auf Grund ihrer Eigenschaften als das Chlorderivat der Enolform des cyclischen Naphtylenharnstoffes angesprochen werden müssen. (D.)

0,1138 g gaben 0,2702 CO_2 und 0,0494 H_2O .

0,1168 g „ 14 ccm Stickgas bei 22° und 751 mm Druck.

0,0686 g „ 0,0480 AgCl.

	Ber. für. $C_{11}H_7N_2Cl$	Gef.
C	64,75	65,18
H	4,85	3,45
N	13,36	13,82
Cl	17,28	17,51

D. *Dihydro-perimidon und Phtalsäureanhydrid.* (Mylo.)

Beim Verschmelzen der beiden Componenten mit Chlorzink färbt sich die Masse zuerst gelbroth, die Farbe geht dann in ein tiefes Grün über, dessen Intensität sich mehr und mehr verstärkt. Es entweichen dabei nur geringe Mengen von Wasser. Nachdem die Temperatur 10 Minuten auf 220—230° gehalten ist, lässt man erkalten, pulverisirt, löst in Eisessig und giesst diese Lösung in Wasser. Der sich bildende grüne Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgekocht, um Zink und überschüssige Säure zu entfernen. Das erhaltene Product besteht aus zwei Verbindungen, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte, einer gelben und einer tiefblauen. Die gelbe löst sich in Eisessig, heissem Alkohol und viel heissem Aceton, sie lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren. Die blaue ist in den meisten Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich (Alkohol Spuren, in Eisessig mit tiefblaugrüner Farbe). Beide Substanzen sind in wässrigem Alkali löslich, die gelbe mit braungelber, die blaue mit tiefrother Farbe. In conc. Schwefelsäure löst sich die letztere mit tiefblauer Farbe. Ihre alkalische Lösung färbt Baumwolle direct mit rothvioletter Farbe an, die Färbung wird jedoch schon durch ganz schwache Säure blaugrün, durch Waschen aber wieder roth. Die gelbe Verbindung löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe, aber auch diese Lösung wird beim Stehen tiefblau. Baumwolle wird durch sie nicht gefärbt, Wolle in essigsaurer Lösung schwachgelb.

Dihydrothioperimidon und Phtalsäure-
anhydrid.

Beim Verschmelzen des entsprechenden Thioharnstoffes (s. u.) unter gleichen Bedingungen erhält man als Hauptproduct eine schwarzbraune Substanz (neben geringen Mengen eines gelben Körpers), die Baumwolle direct tabaksbraun anfärbt und in conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich ist. (My.)

E. *Dihydro-thio-perimidon*(2),
cykl. peri-Naphtylenthioharnstoff,

a) Aus Schwefelkohlenstoff.

Die Bildung des cyklischen Thioharnstoffes erfolgt ausserordentlich glatt und ist als Vorlesungsversuch gut zu verwenden. Man löst beispielsweise 5 g Naphtylen-diamin in 50 ccm abs. Alkohol und versetzt mit einem Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff (5 g). Erhitzt man nun die Lösung, so bildet sich sofort, lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach 2—3 Minuten unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von grossen, glänzenden blättrigen Krystallen die neue Verbindung in quantitativer Ausbeute (6 g), sie ist von vornherein analysenrein; sie lässt sich aus Eisessig (1:250) oder Nitrobenzol umkrystallisiren, in den übrigen Lösungsmitteln ist sie sehr wenig löslich. Einen Schmelzpunkt besitzt der Schwefelkörper nicht, dagegen sublimirt er in kleineren Mengen unzersetzt. (My.)

0,0780 g gaben 0,1885 CO₂ und 0,0286 H₂O.

0,0912 g „ 11 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

0,1352 g „ 0,1603 BaSO₄.

	Ber. für $C_{11}H_8N_2S$	Gef.
C	66,00	65,91
H	4,00	4,09
N	14,00	14,00
S	16,00	16,27

b) Aus xanthogensauren Salzen.

Durch längeres Kochen von Naphtylendiamin, gelöst in Essigsäure, mit xanthogensaurem Kalium bildet sich ein in Wasser unlöslicher Niederschlag, der zur Reinigung mehrere Male aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit der eben beschriebenen. (D.)

0,1361 g gaben 0,3266 CO_2 und 0,0514 H_2O .

Gef. C 65,44 H 4,22

c) Aus Rhodanammonium

siehe unten bei der Darstellung des Amino-perimidins.

Versuche, den Thioharnstoff zu entschweifeln, haben bisher nicht zum Ziele geführt.

V. Naphtylendiamin und schwefel- (bezw. selen-) haltige Verbindungen.

A. *Einwirkung von Rhodanaten.* (Damm).

2-Amino-perimidin.

Bei der Einwirkung von Ammoniumrhodanat auf Naphtylendiamin entstehen zwei Substanzen, 1. durch Austritt von Ammoniak aus dem intermediär gebildeten Monothioharnstoff der cyclische oben nach mehreren anderen Verfahren erhaltene Thioharnstoff und 2. durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff das Aminoperimidin (vergl. S. 65 der Einleitung).

Die Reaction nimmt man am besten folgendermaassen vor. 5 g Diamin werden in 50 ccm abs. Alkohol gelöst und dazu 2,7 g Ammoniumrhodanat gegeben. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad und schliesslich im Oelbad 12 Stunden bis auf 160° erhitzt, dann erst hört die Schwefelwasserstoffentwicklung auf. Der gesammte Trockenrückstand wird drei Mal mit je 100 ccm Wasser ausgekocht, im unlöslichen Rückstand befindet sich der cyclische Thioharnstoff. Aus den Filtraten scheidet sich ein gelblich-weisser Körper in einer Menge von 2,2 g beim Erkalten aus, der mehrere Male aus abs. Alkohol zur Entfernung von Spuren von Schwefel umkrystallisirt wird.

Das Aminoperimidin ist in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, der Schmelzpunkt der freien Base liegt bei 239°.

0,1875 g gaben 0,0495 CO₂ und 0,0827 H₂O.

0,1007 g „ 19,4 ccm Stickgas bei 17° und 757 mm Druck.

	Ber. für C ₁₁ H ₉ N ₃	Gef.
C	72,13	72,00
H	4,90	4,93
N	22,95	22,28

Das Aminoperimidin zeichnet sich dadurch aus, dass es mit einer Reihe von Säuren ausserordentlich schwerlösliche Niederschläge gibt, besonders wenig löslich, 1:2000, ist das Sulfat, das aus ganz verdünnten Lösungen sofort als weisser Niederschlag ausfällt. Kein Schmelzpunkt.

	Ber. für (C ₁₁ H ₉ N ₃) ₂ , H ₂ SO ₄	Gef.
C	57,14	57,24
H	4,54	4,78
N	18,20	18,25
S	6,92	6,29

Acetat in Wasser und Alkohol löslich.

Nitrat. Fällt schon in verdünnter Lösung als schwerlöslicher Niederschlag aus. Kein Schmelzpunkt.

	Ber. für $C_{11}H_9N_3 \cdot HNO_3$	Gef.
C	53,85	53,64
H	4,06	4,27
N	22,73	22,76

Salzsaures Salz. Weisser, wenig löslicher Niederschlag vom Schmelzpt. 282° .

	Ber. für $C_{11}H_9N_3 \cdot HCl$	Gef.
N	19,14	18,85

Pikrat fällt aus wässriger Lösung in rothen Blättchen ohne Schmelzpunkt aus.

	Ber für $C_{11}H_9N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$	Gef.
N	20,38	20,55

Platinat aus der essigsäuren Lösung der Base und Platinchlorwasserstoffsäure, brauner Niederschlag ohne Schmelzpunkt.

B. 1,8-Naphtylendiamin und Senföle. (Damm.)

a) Phenylsenföl.

Mit Phenylsenföl kann man aus dem Diamin zwei Substanzen erhalten, je nachdem man in der Kälte oder Wärme arbeitet; sie unterscheiden sich von einander durch 1 Mol. H_2S .

1. Phenyl-8-aminonaphtyl(1)-thioharnstoff,

$1\frac{1}{2}$ g Diamin wurden in 50 ccm Benzol in der Kälte gelöst und dazu $2\frac{1}{2}$ g Phenylsenföl gegeben. Das Gemisch wird mehrmals gut durchgeschüttelt und nach 12stündigem Stehen abgenutscht. Man erhielt so $2\frac{1}{2}$ g eines gelbweissen Körpers, der ziemlich unbeständig ist, denn er verliert sehr leicht Schwefelwasserstoff. So z. B. beim Versuch ihn aus Alkohol (Löslichkeit etwa 3:250) umzukrystallisiren, beim Uebergiessen mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur u. s. w. Die Substanz

wurde daher nur einige Male mit kaltem verdünnten Alkohol nachgewaschen und dann analysirt. Schmelzp. 238°.

0,1596 g gaben 0,4075 CO₂ und 0,0783 H₂O.

0,1700 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 22° und 761 mm Druck.

0,1726 g „ 0,1394 BaSO₄.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₆ N ₂ S	Gef.
C	69,63	69,64
H	5,12	5,48
N	14,04	14,19
S	10,92	11,09

Mit Pikrinsäure bildet sich in alkoholischer Lösung ein rothes Salz. (Pikrat der folgenden Verbindung)

(Gef. N 17,28)

2. 2-Anilino-perimidin bezw. Phenyl-1,8-Naphtylenguanidin,

Je 8 g Diamin und Phenylsenföl wurden in 80 ccm Benzol am Rückflusskühler erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war (etwa 12 Stunden). Es entstanden so 10 g eines weissen Pulvers, das noch etwas Schwefel enthielt. Löslich in warmem Toluol, Xylol, Nitrobenzol (0,6:100) und Eisessig, aus letzterem durch Wasser fällbar. Zur Reinigung wurde die ganze Menge in 800 ccm 50% iger Essigsäure heiss gelöst, von 1 g eines schwarzen Rückstandes abfiltrirt und zur Trockne verdampft, dann wurde mehrfach aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt (0,2:100), bis die letzten Spuren von Schwefel verschwunden waren. Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 245°. Ausbeute an reiner Substanz 7 g.

0,1676 g gaben 0,4814 CO₂ und 0,0759 H₂O.

0,2304 g „ 32 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₃ N ₃	Gef.
C	78,76	78,53
H	5,01	5,06
N	16,21	16,11

Die Substanz ist gegen Säuren recht beständig, so spaltete sie beim Erhitzen mit 50% iger Schwefelsäure kein Anilin ab. Mit Pikrinsäure fiel in alkoholischer Lösung sofort das analysenreine rothe *Pikrat* aus.

0,0996 g Substanz gaben 14,8 ccm Stickgas bei 18° und 770 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{13}N_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$		Gef.
N	17,41	17,32

b) o-Tolylsenfö. l.

1. o-Tolyl-8-aminonaphtyl-(1)-thioharnstoff

Aus je 2 g o-Tolylsenfö. l. und Naphtylendiamin in 50 ccm kaltem Benzol schieden sich nach mehrstündigem Stehen 3,5 g eines schwach gefärbten Niederschlags aus, der nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem absoluten Alkohol bei 229° schmolz.

0,1117 g gaben 0,2878 CO_2 und 0,0557 H_2O .

0,1953 g „ 23 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.

0,1682 g „ 0,1268 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_{17}N_3S$		Gef.
C	70,36	70,27
H	5,33	5,54
N	13,68	13,58
S	10,42	10,27

2. o-Toluidino-perimidin,

Darstellung wie bei der Phenylverbindung. Ausbeute an Rohproduct nach 72stündigem Erhitzen aus 1½ g Naphtylendiamin und 1½ g Tolylsenfö. l. in 50 ccm Benzol 2 g. Nach dem Umkrystallisiren aus Aceton (1:150) 240—241°.

0,1673 g gaben 0,4850 CO_2 und 0,0882 H_2O .

0,1684 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3$	Gef.
C	79,12	79,06
H	5,49	5,52
N	15,38	15,21

c) p-Tolylsenföl.

Nach dem gleichen Verfahren bildete sich auch hier in der Kälte der

p-Tolyl-8-aminonaphtyl-(1)-thioharnstoff,

Schmelzp. 259°

Gef. C 70,09 H 5,72 N 13,53 (die ber. Zahlen s. o.),
während in der Wärme das

2-p-Toluidinoperimidin

entstand. Schmelzp. 247° nach dem Umkrystallisiren aus Aceton.

Gef. C 79,12 H 5,50 N 15,25

d) Allylsenföl.

Auch hier entstehen zwei verschiedene Verbindungen, in der Kälte analog dem Phenylkörper ein Thioharnstoff, in der Hitze spaltet sich aus ihm jedoch nicht, wie bei der aromatischen Verbindung, Schwefelwasserstoff, sondern Allylamin ab, das wahrscheinlich mit überschüssigem Allylsenföl in Allylthioharnstoff übergeht, und es hinterbleibt der cyklische Naphtylenthioharnstoff, dessen Bildung auf mehreren anderen Wegen schon oben (vergl. S. 141 u. 142) beschrieben worden ist.

1. *Allyl-8-aminonaphtyl-(1)-thioharnstoff*,

Aus 1,5 g Diamin, 1 g Allylsenföl und 50 ccm Benzol in der auf S. 144 beschriebenen Weise. Ausbeute an Rohproduct 2 g. Sie wurden in 100 ccm Alkohol heiss gelöst, es schieden sich daraus 1,3 g gelbweisse Nadeln

aus, die sich von 170° an verändern und erst gegen 300° geschmolzen sind. Bei längerem Kochen mit Alkohol verändert sich die Substanz; unter Schwefelwasserstoffverlust nimmt die Lösung grüne Farbe an.

0,0842 g gaben 0,0790 BaSO₄.

0,1600 g „ 0,3853 CO₂ und 0,0865 H₂O.

0,1791 g „ 25,2 ccm Stickgas bei 20° und 767 mm Druck.

Ber. für C₁₄H₁₀N₂S

Gef.

C	65,37	65,68
H	5,83	6,04
N	16,34	16,21
S	12,45	12,88

2. Naphthylenthioharnstoff,

Aus 1½ g Diamin und 2 g Allylsenöl wurden nach 12stündigem Erhitzen in Benzollösung auf dem Wasserbade 1,9 g einer Verbindung erhalten, die sich als der mehrfach beschriebene cyclische Thioharnstoff erwies (Krystallblättchen aus Eisessig, meist sehr wenig löslich, Analyse gab stimmende Werthe).

3. 8-Aminonaphthyl-(1)-allyl-harnstoff

Entsteht aus dem Allylthioharnstoff bei längerer Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung. Schmelzp. 225°, ist an der Luft und bei längerem Kochen mit Lösungsmitteln nicht beständig, sondern färbt sich dabei dunkel. (D.)

0,2006 g gaben 0,5182 CO₂ und 0,0967 H₂O.

0,1748 g „ 27,0 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.

Ber. für C₁₄H₁₀ON₂

Gef.

C	70,29	70,45
H	5,42	5,35
N	17,57	17,67

8-Aminonaphtyl-(1)-phenylharnstoff,

Aus 3 g Diamin und 2 g Phenylisocyanat in trockenem Benzol in der Kälte als zunächst brauner Niederschlag (4 g). Man löst in Anilin, giesst in Wasser und treibt das Anilin wieder ab. Der Rückstand wurde aus Aceton (0,7:100) umkrystallisirt. Schmelzp. 304°, röthlichweisse Blättchen. (D.)

0,1040 g gaben 0,2807 CO₂ und 0,0519 H₂O.

0,1952 g „ 25,5 ccm Stickgas bei 20° und 770 mm Druck.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₅ ON ₃	Gef.
C	73,64	73,61
H	5,41	5,55
N	15,16	15,07

C. 1, 8-Naphtylendiamin und Thionylchlorid.

In kaltem Benzol reagiren beide Componenten nur unter Bildung von salzsaurem Naphtylendiamin. Erhitzt man dagegen 3 g Diamin in 50 g Benzol mit 2½ g Thionylchlorid am Rückflusskühler 6 Stunden lang, so erhält man einen Niederschlag, der nach dem Erkalten mit Benzol und Wasser gewaschen und schliesslich noch mit 300 ccm Wasser ausgekocht wurde. Es hinterblieben 1,3 g eines schwarzen Körpers, die in 150 ccm heissem Pyridin gelöst und mit 250 ccm Aether in Flocken ausgefällt wurden. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt. Nach der Analyse kommt ihr die Formel

zu. (D.)

0,1853 g gaben 0,400 CO₂ und 0,0649 H₂O.

0,0880 g „ 10,6 ccm Stickgas bei 22° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₆ ON ₂ S	Gef.
C	58,81	58,87
H	3,91	3,92
N	13,77	13,61

D. *1,8-Naphthylendiamin und selenige Säure*

3,5 g Diamin wurden in 50 ccm 50%iger Essigsäure gelöst und dazu 2,9 g selenige Säure in 30 ccm Wasser gegeben. Es bildet sich sofort ein dicker schwarzer Niederschlag, der auf Thon getrocknet wird. Ausbeute 5,1 g, also quantitativ; 2 g des Niederschlags wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt, dann abgenutscht und zur Reinigung aus Pyridin durch Wasser gefällt. In 200 ccm heissem Pyridin lösen sich 0,6 g Base, die erst durch 500 ccm Wasser wieder gefällt werden. Das so ausgefällte Product wurde getrocknet, fein pulverisirt und mehrfach mit Aether gewaschen. Besitzt keinen Schmelzpunkt. (D.)

0,1737 g gaben 0,3287 CO₂ und 0,0403 H₂O.

0,2426 g „ 26,2 ccm Stickgas bei 21° und 755 mm Druck.

	Ber. für C ₁₀ H ₆ N ₄ Se	Gef.
C	51,50	51,73
H	2,57	2,59
N	12,01	12,10

Die Reaction zwischen den beiden Componenten ist ziemlich *empfindlich*, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht. 0,01 g Diamin wurden in 5 ccm 10%iger Essigsäure gelöst und mit *seleniger Säure* versetzt, die in wenig Wasser gelöst war, es ergaben dann:

0,01 g SeO₂ in 1/2 Minute Trübung, nach 1 1/2 Minute schwarze Flocken.

0,001 g SeO₂ in 1/2 Stunde Trübung, beim Erhitzen auf dem Wasserbad nach 1 Stunde Flocken.

0,0001 g SeO₂ nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade fanden sich am nächsten Morgen Flocken vor.

VI. Die Einwirkung von Ketonen, Diketonen und Ketocarbonsäuren auf 1,8-Naphtylendiamin.

A. Diacetyl: 2-Methyl-2-acetyl-dihydroperimidin,

Eine heisse Lösung von 1,6 g 1,8-Naphtylendiamin in 5 ccm Alkohol wurde mit 0,9 g Diacetyl vermischt. Beim Schütteln scheidet sich nach kurzer Zeit ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Nachdem man einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt hat, kühlt man ab, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Alkohol nach. Aus dem alkoholischen Filtrat liess sich durch Wasserzusatz noch etwas Substanz gewinnen, sodass die Gesamtausbeute 2,15 g betrug. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die neue Verbindung, die unter Austritt von nur 1 Mol. Wasser aus den Componenten entstanden ist, leicht löslich in Aceton (1:14), etwas weniger in Pyridin und Essigester, in der Wärme auch noch gut löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol. Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Alkohol, die schönsten Krystalle erhält man aber durch Verdunsten der Chloroform- oder Acetonlösung. Weniger löslich ist die Substanz in Aether, Ligroin, fast gar nicht in Wasser. In Alkalien ist sie fast unlöslich, durch Mineralsäuren wird sie nicht gespalten. Die Verbindung ist basisch und bildet daher Salze, von denen insbesondere das Pikrat sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet. Mit salpetriger Säure reagirt sie auch bei Eiskühlung sehr heftig, doch liess sich die hierbei entstehende Verbindung nicht in analysenreiner Form gewinnen.

Zur Analyse wurde das Methyl-acetyldihydroperimidin zwei Mal aus je 18 Theilen Alkohol umkrystallisirt, sein Schmelzpunkt lag dann bei 181—183° (ohne Zersetzung) (B.).

0,1832 g gaben 0,5024 CO₂ und 0,1040 H₂O.
 0,1228 g „ 0,3366 CO₂ „ 0,0556 H₂O.
 0,1736 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 17° und 774 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ ON ₂	Gef.	
C	74,3	74,78	74,72
H	6,20	6,30	5,94
N	12,4	12,41	—

Phenylhydrazon des Methyl-acetyl-dihydroperimidins,

Aus 1 g der vorigen Verbindung in 20 ccm Alkohol und 0,8 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 1,2 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Zunächst scheidet sich dabei ein rothbraunes Oel aus, das aber bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Abkühlen in Eis scheidet sich 1,2 g Phenylhydrazon in weissen fächerförmig angeordneten Nadeln aus. Leicht löslich in Aceton und Essigester, warmem Alkohol (1:5), Benzol, Aether, unlöslich in Ligroin. • Nach dem Umkrystallisiren aus 50 % igem Alkohol Krystalle, die bei 145° sintern und bei 147—149° ohne Zersetzung schmelzen. (B.)

0,1262 g gaben 18,8 ccm Stickgas bei 15° und 764 mm Druck.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₀ N ₄	Gef.
N	17,7	17,46

Ketoxim-chlorhydrat des Methyl-acetyl-dihydroperimidins,

Aus 1 g Perimidin in 20 ccm Alkohol und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat in 15 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure. Nach einstündigem Kochen schieden sich beim Erkalten prächtige gelbe

Nadeln aus, die sofort analysenrein sind. Löslich in Alkohol und Eisessig, wird daraus durch Aether gefällt. Leicht löslich in Wasser und verdünnten Säuren, wird auch durch Kochen mit diesen nicht verändert. Ausbeute 1,2 g. Zersetzt sich bei ca. 300° ohne scharfen Schmelzpunkt (B.).

0,0856 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 16° und 768 mm Druck.		
Ber. für C ₁₄ H ₁₀ ON ₃ Cl		Gef.
N	15,0	14,7

Semicarbazon des Methyl-acetyl-dihydroperimidins,

Aus 0,6 g Semicarbazidchlorhydrat, 0,6 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und 1,2 g Perimidin in 25 ccm Alkohol nach ½ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade. Ausbeute 1,5 g. Gut löslich in Eisessig, Alkohol (1:16), Essigester und Methylalkohol. Zur Analyse wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 224—226° (B.).

0,1516 g gaben 30,3 ccm Stickgas bei 19° und 757 mm Druck.		
Ber. für C ₁₅ H ₁₁ ON ₃		Gef.
N	24,7	24,4

Azin des Methyl-acetyl-dihydroperimidins,

1,2 g Perimidin wurden warm in 25 ccm Alkohol gelöst und am Wasserbade allmählich mit einer Lösung von 0,5 g Hydrazinsulfat in 15 ccm gesättigter Natriumacetatlösung versetzt. Es bildet sich dabei am Boden eine trübe weisse Flüssigkeit, die theilweise wieder verschwindet. Nach ¼ Stunde wird mit Wasser verdünnt und abgekühlt. Es scheiden sich dann etwas rosa

gefärbte Krystalle aus. Ausbente 1,1 g. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester. Durch Ligroin daraus fällbar. Schmelzp. 229° unter Bräunung. (B.)

0,0716 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 21° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$	Gef.
N	18,67	18,46

Benzalderivat des Methyl-acetyl-dihydroperimidins,

1,2 g Perimidin wurden in 40 ccm warmen Alkohol gelöst und 0,8 g Benzaldehyd zugegeben und dann ein rascher Salzsäurestrom eingeleitet. Am Anfang tritt eine intensive Rothfärbung ein, die aber plötzlich verschwindet und in schmutziggelb umschlägt, gleichzeitig scheidet sich ein grauer amorpher Niederschlag aus. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde wird abgesaugt und mit etwas Alkohol nachgewaschen. Die Substanz ist braungelb. Ausbente 2 g. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde mit Wasser ausgekocht und mit Alkohol nachgewaschen und dann scharf getrocknet; besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt. Nach der Analyse liegt ein salzsaures Salz des Benzalderivates vor. (B.)

0,1418 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

0,2090 g Substanz gaben 0,0812 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{10}ON_2Cl$	Gef.
N	8,0	8,2
Cl	10,4	9,9

B. Condensation von 1,8-Naphtylendiamin mit Isatin,

1,5 g Isatin wurden in 30 ccm Alkohol heiss gelöst und dazu in der Hitze 1,6 g Diamin in 5 ccm Alkohol zugefügt. Die orangeroth Lösung wird zuerst dunkelroth, nachdem einige Minuten im Sieden erhalten wurde,

wieder heller, schliesslich dunkelgelb. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wurden 5 ccm Wasser zugegeben und dann auf $\frac{1}{3}$ Volumen eingedampft. Dabei scheidet sich ein Theil der Substanz aus, der andere wird durch Versetzen mit Wasser erhalten. Ausbeute 2,75 g (95 %).

Die Substanz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Aceton, Essigester, Methylalkohol, beim Erwärmen auch in Eisessig (1:12), Alkohol (1:30), Chloroform und Benzol, in Aether und Ligroin nur sehr wenig. Gegen verdünnte Mineralsäure ist sie beständig, von conc. Schwefelsäure wird sie mit dunkelvioletter Farbe aufgenommen. Beim Erhitzen in der Capillare sintert sie bei 170° und schmilzt dann bei 181° zum ersten Male, indem sie in einen braungelben, noch nicht näher untersuchten in langen Nadeln krystallisirenden Körper übergeht, der bei weiterem Erhitzen bei 254° wieder schmilzt. (B.)

0,0866 g gaben 11 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{18}ON_2$	Gef.
N	14,6	14,56

C. Condensation von 1,8-Naphtylendiamin mit Alloxan.

1,6 g Diamin wurden in 200 ccm mit Essigsäure angesäuertem Wasser gelöst und zur siedenden Flüssigkeit 1,5 g Alloxan gegeben. Die Reaction trat rasch ein unter Ausscheidung eines dichten Niederschlags feiner, weisser Krystallnadeln. Nach 10 Minuten liess ich erkalten, saugte ab und trocknete im Vacuum. Die Ausbeute betrug 2,3 g. Wurde das Filtrat alkalisch gemacht, so fiel noch unverändertes Diamin aus. Der entstandene Körper hat die Formel:

Der Körper ist sehr empfindlich, zersetzt sich schon bei längerem Kochen in wässriger oder alkoholischer Lösung unter Dunkelfärbung. Er kann aus viel heissem,

absolutem Alkohol umkrystallisirt werden, zeigt aber sonst geringes Löslichkeitsvermögen. Conc. Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe. Salze waren nicht darzustellen.

Wird Diamin direct mit der berechneten Menge Alloxan gemischt und im Oelbade über 100° erhitzt, so tritt unter Entweichen von Wasserdämpfen ebenfalls Condensation ein. (V.)

0,1573 g gaben 0,3365 CO_2 und 0,0523 H_2O .
 0,1650 g „ 0,3574 CO_2 „ 0,0571 H_2O .
 0,1529 g „ 26,9 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.	
C	59,56	58,34,	59,03
H	3,57	3,72,	3,87
N	19,87	19,83	

D. Naphtylendiamin und Acetessigsäureester

(Schwabacher).

a) in der Hitze ohne Lösungsmittel: Acetonylperimidin,

6 g Diamin wurden mit 20 g Acetessigsäureäthylester am Rückflusskühler zu gelindem Sieden erhitzt. Schon nach wenigen Minuten scheiden sich Krystalle ab, die allmählich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzp. 267° . In Alkohol und den gebräuchlichen Lösungsmitteln verhältnissmässig wenig löslich. Löslich auch in verdünnten Mineralsäuren. Die basischen Eigenschaften sind ziemlich abgeschwächt, denn aus Essigsäure, alkoholischer Oxalsäure und Pikrinsäure scheidet sich die freie Base wieder ab.

0,1648 g gaben 0,4528 CO₂ und 0,0808 H₂O.

0,1404 g „ 16,4 cem Stickgas bei 24° und 759 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂	Gef.
C	74,96	74,86
H	5,40	5,48
N	12,50	12,61

Aus der Lösung der Base in heisser verdünnter Salzsäure erhält man beim Abkühlen ein salzsaures Salz von der Zusammensetzung:

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ ON ₂ .HCl	Gef.
C	64,47	64,76
H	5,03	5,24
Cl	13,60	13,71

Es war nicht von vornherein sicher, dass der beschriebenen Substanz die ihr oben zuertheilte Formel zukommen müsse, eventuell hätte auch ein Chinolinring in folgender Weise sich bilden können:

Um zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, wurden folgende Versuche angestellt, die zu Gunsten der angenommenen Constitution sprechen.

Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid konnte das Vorhandensein einer freien Aminogruppe nicht nachgewiesen werden, die Substanz schied sich unverändert wieder aus.

Sowohl das Acetonylperimidin wie die Chinolinverbindung enthält eine CO-Gruppe; nun reagiren aber die Carbonylgruppen in Pyridonen u. s. w. nicht mit Ketonreagentien. Da sich aber aus der erhaltenen Substanz, gelöst in 40%iger Essigsäure, durch Phenylhydrazin

bei mehrstündigem Stehen ein gelber feinkrystallinischer Niederschlag erhalten liess, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure, bei 195° schmolz und die Zusammensetzung eines *Phenylhydrazons* besass, so scheint die angenommene Constitution bewiesen.

0,1565 g gaben 23,2 ccm Stickgas bei 17° und 772 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$	Gef.
N	17,77	17,52

Auch die weitere Einwirkung von Naphtylendiamin (s. unten) spricht gegen die Chinolinringschliessung.

b) bei gewöhnlicher Temperatur ohne Lösungsmittel: 2-Methyl-dihydroperimidyl-essigsäure-äthylester-(2).

5 g fein verriebenes Diamin wurden in 4,5 g Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln zur Lösung gebracht und das Ganze 15 Stunden stehen gelassen. Es hatten sich dann grosse strahlenförmig vereinigte Prismen ausgeschieden, die diese ganze Flüssigkeit erfüllten. Zur Entfernung anhaftenden Esters wurde auf Thon getrocknet und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Weisse glänzende Nadeln vom Schmelzpt. 97°. Ausbeute 8 g.

0,1928 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.
N	10,40	10,60

Die Substanz ist in Wasser, Alkali, Ammoniak unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Acet-

essigester leicht löslich, ein Ueberschuss an letzterem ist daher bei ihrer Herstellung zu vermeiden.

Durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Säure lassen sich Salze erhalten. Das *Sulfat* bildet gelbe Nadeln, die sich oberhalb von 260° zersetzen und in kaltem Wasser leicht löslich sind. Das *Oxalat* lässt sich aus Wasser umkrystallisiren, es sintert bei 232° und schmilzt bei 241° .

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Substanz beim trocknen *Erhitzen*. Als die Verbindung in einem mit einem Kühler versehenen Fractionirkolben erwärmt wurde, schmolz die Masse bis 110° zusammen, bei 150 — 160° begann ein Schäumen, während gleichzeitig ein Destillat überging, das nochmals rectificirt wurde. Es besass den Geruch und Siedepunkt des *Essigsäureäthylesters* (77°). Die erhaltene Menge entsprach der aus der auf S. 157 angegebenen Gleichung berechneten. Der hinterbleibende Kolbeninhalt erstarrte noch im heissen Bade zu einer wohlkrystallisirten Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 216° und alle charakteristischen Eigenschaften des *Methylperimidins* aufwies. Das Vorliegen dieser Verbindung bewies auch eine Stickstoffbestimmung:

0,1598 g gaben 21 ccm Stickgas bei 19° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2$	Gef.
N	15,39	15,27

c) in salzsaurer, heisser wässriger Lösung.

5 g Diamin wurden in 15 ccm 10%iger Salzsäure und 200 ccm Wasser zur Lösung gebracht und zur heissen Lösung allmählich 4,5 g Acetessigester, mit etwas Alkohol verdünnt, hinzugefügt. Man kocht kurze Zeit unter kräftigem Umschütteln auf. Bei jeder Zugabe von Ester fällt ein heller Niederschlag aus, der schnell wieder verschwindet. Seine Bildung beruht wohl auf Entstehung des unter b) beschriebenen Methyldihydroperimidinessigesters, der dann durch Salzsäure in *Essigester* und

Methylperimidin zerlegt wird. Beim Erkalten scheiden sich nämlich die glänzenden gelben Nadeln des salzsauren Salzes dieser Substanz aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser sich über 300° zersetzten. Die Analyse ergab stimmende Zahlen.

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2 \cdot HCl$	Gef.
Cl	16,22	16,18
N	12,82	12,77

Aus dem Salz wurde noch die Base durch Ammoniak gefällt, sie schmolz bei 216° und gab bei der Analyse die für Methylperimidin berechneten Werthe. Auch nach den Eigenschaften ist an dem Vorliegen dieser Substanz nicht zu zweifeln, insbesondere bewies dies auch das analysirte schwerlösliche Nitrat. Die Ausbeute betrug bei Anwendung eines Ueberschusses von Ester aus 5 g Diamin 5,6 g Methylperimidin, die Reaction verläuft also annähernd quantitativ.

Trotz dieser Uebereinstimmung der Eigenschaften der erhaltenen Substanz mit Methylperimidin hielten wir es nicht für überflüssig, von ihr eine Molekulargewichtsbestimmung zu machen, denn eine Substanz, die aus 1 Mol. Acetessigester und 2 Mol. Diamin unter Austritt von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Alkohol (Keton- und Estercondensation) entstanden wäre, hätte bei der Analyse die gleichen Zahlen liefern müssen.

0,1986 g in 18,24 g Chloroform: 0,19° Siedep.-Erhöhung

	Ber. für	Gef.
	$C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$	
M	182	212

	Ber. für	
	$C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 - \underset{\begin{smallmatrix} \\ CH_3 \end{smallmatrix}}{C} < \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C_{10}H_6$	
M	364	

Darnach muss also die aus Diamin und Acetessigester in heisser, saurer Lösung erhaltene Substanz Methylperimidin sein.

Auch das unter a) beschriebene Acetonylperimidin giebt beim Kochen mit salzsaurem Diamin das Methylperimidin. Es tritt hierbei wohl zunächst wieder die Ketoncondensation ein, das dabei entstehende Product ist jedoch nicht beständig und zerfällt sofort im Sinne folgender Formel in 2 Mol. Methylperimidin

Naphtylendiamin und Acetessigsäuremethylester.

Die Condensationen verlaufen hier natürlich ebenso wie beim Aethylester. Daher erhält man beim Kochen am Rückflusskühler ohne Lösungsmittel, wie auch bei der Einwirkung der Componenten auf einander in heisser salzsaurer Lösung die gleichen Producte aus beiden Estern. Dagegen entsteht bei der Reaction in der Kälte der *Methylester* der *Methyl-dihydroperimidyl-essigsäure*.

3 g Diamin wurden in der Kälte mit 2,4 g acetessigsäurem Methyl stehen gelassen, nach 48 Stunden die ausgeschiedene Masse auf Thon abgepresst und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Weisse glänzende Nadeln vom Schmelzp. 145°. Schwieriger löslich als der Aethylester.

	Ber für	Gef.
$\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$		
N	10,90	11,09

Beim trocknen Erhitzen spaltet die Verbindung *Essigsäuremethylester* (Siedep. 57°) ab, während als Rückstand *Methylperimidin* hinterbleibt.

In analoger Weise spalten bei der Condensation in heisser salzsaurer Lösung die ursprünglich entstehenden Condensationsproducte aus *Aethylacetessigsäureester* *Propionsäureester* und aus *Benzylacetessigsäureester* *Hydrozimmtsäureester* ab. Hierüber wird später berichtet werden.

E. *Naphtylendiamin und Lävulinsäureäthylester.*

Das Gemisch von 3 g Diamin und 2,9 Ester erstarrt nach einigen Tagen in der Kälte. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln des *Methyl-dihydro-perimidylpropionsäureesters* vom Schmelzpt. 102°. Ausbeute quantitativ.

Beim Erhitzen spaltet sich *kein* Propionester ab.

F. *Naphtylendiamin und 1,3-Diketone.*

a) Acetylaceton.

In der Kälte und in der Hitze bildet sich Methylperimidin, unter gleichzeitiger Abspaltung von Aceton. Ist genügend Diamin, das heisst 2 Mol. vorhanden, so condensirt sich auch das Aceton damit, so dass neben *Methylperimidin* in diesem Falle auch *Dimethyldihydroperimidin* gebildet wird.

Zur Reaction in der Kälte wurden 3 g Diamin in 2 g Acetylaceton gelöst. Nach 3 Tagen war eine gelbe Krystallmasse ausgeschieden. Im Filtrat konnte nach dem Verdünnen mit 45%igem Alkohol das nicht auskrystallisirte Reactionsproduct durch verdünnte Salzsäure als Hydrochlorid ausgefällt werden. Auf diese Weise war die Ausbeute quantitativ. Nach Umkrystallisiren aus 30%igem Alkohol schmolz das Methylperimidin bei 216°.

Die Condensation in heisser Salzsäure lieferte bei Anwendung von 6 g Diamin und 4 g Acetylaceton eben-

falls nur Methylperimidinchlorhydrat. Wurden dagegen auf die gleiche Menge Diamin nur 2 g Diketon angewandt, so entstehen zwei Producte, von denen das Methylperimidin schwerer löslich, das Dimethylderivat leichter löslich ist. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser in langen Nadeln, die bei 117° schmelzen. Analytisch würde sich das Condensationsproduct von 1 Mol. Acetylaceton und 2 Mol. Diamin von folgender Constitution:

kaum vom Methylperimidin unterscheiden, darum wurde eine Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, die das Vorhandensein des Methylperimidins bewies.

0,1970 g in 17,96 g Chloroform: 0,18° Siedep.-Erhöhung.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$	Gef.
M	380	234,8
	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2$	
M	182	

b) Benzoylaceton.

Hier waren für den Fall, dass die Condensation in analoger Weise wie beim Acetylaceton verläuft, von vornherein zwei Möglichkeiten: 1. es entsteht zunächst *Methylperimidin* unter Abspaltung von *Acetophenon*, 2. das primäre Product ist *Phenylperimidin*, das Spaltungsproduct *Aceton*.

Nach den Versuchsergebnissen tritt Reaction nach dem ersten Schema ein. 6 g Diamin, gelöst in verdünnter Salzsäure, wurden mit 3,3 g Benzoylacetone, gelöst in in wenig Alkohol, kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Es fällt bereits in der Hitze ein weisser Niederschlag aus, beim Erkalten scheiden sich im Filtrat gelbe Nadeln ab, die sich als Methylperimidinchlorhydrat erwiesen. Der weisse Körper ergab bei der Analyse auf *Methyl-phenyl-dihydroperimidin* stimmende Zahlen.

Ber für		Gef.
$\text{C}_{10}\text{H}_8 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		
N	10,80	10,91

Das gleiche Product konnte aus *Acetophenon* (plus wenig Alkohol) und salzsaurem Diamin beim Kochen in salzsaure Lösung erhalten werden. Bereits in der Hitze scheidet sich ein Niederschlag ab, der, in Alkohol gelöst, mit Ammoniak versetzt wurde. Nach Zugabe von etwas Wasser scheidet sich das *Methyl-phenyl-dihydroperimidin* in bei 213° schmelzenden Krystallen ab.

Nimmt man bei der Condensation von Benzoylacetone mit Diamin gleichmolekulare Mengen der Componenten, so erhält man Methylperimidin und freies *Acetophenon*.

Anhang.

Di-benzolsulfo-1,8-naphtylendiamin.

15 g Naphtylendiamin wurden in 150 ccm Benzol gelöst, 26,2 g Kaliumcarbonat in feingepulvertem Zustande hinzugegeben und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Darnach wurden 33,6 g Benzolsulfochlorid allmählich hinzugefügt. Nach einiger Zeit beginnt sich ein krystallinischer Niederschlag abzuscheiden. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, erwärmt man noch einige Zeit, und zwar solange, bis die über dem Kaliumcarbonat sich befindende Masse beginnt sich dunkel zu färben. Das Reactionsproduct wird abfiltrirt, mit Benzol und nach

Verdampfung desselben mit Wasser gewaschen. Ausbeute 22,5 g. Nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol schmilzt die Dibenzolsulfoverbindung bei 192,5°. (My.)

0,2009 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{18}O_4N_2S_2$		Gef.
N	6,39	6,53

Bei der Kuppelung mit Diazobenzolsulfosäure liefert die Dibenzolsulfoverbindung des Naphtylendiamins in alkalischer Lösung einen *Azofarbstoff*, der sich durch Essigsäure ausfällen lässt. Der Farbstoff wurde nicht isolirt, sondern sofort weiter zum

Di-benzolsulfo-triaminonaphthalin(1,4,8-)

reducirt. Die Reduction wurde in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür vorgenommen. Nach ihrer Beendigung hatte sich ein stark zinnhaltiger gelber Körper abgeschieden. Zur Entfernung der anorganischen Verunreinigung wurde er mit Alkali zerlegt und die darauf mit Essigsäure versetzte Flüssigkeit ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterliessen einen stark braun gefärbten Rückstand, der in verdünntem Alkali gelöst und mit Thierkohle behandelt wurde. Dann wurde mit Essigsäure fractionirt gefällt. Die letzte Fällung war nahezu farblos. Sie wurde noch aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die auf diese Weise allerdings nur in geringer Menge erhaltene Substanz schmolz unter Zersetzung bei 200°. Ihre Analyse ergab Zahlen, die auf das Dibenzolsulfo-derivat eines Triaminonaphthalins annähernd stimmten. (My.)

0,0968 g gaben 0,2052 CO₂ und 0,0392 H₂O.

0,1297 g „ 10,7 ccm Stickgas bei 16,5° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{22}H_{18}O_4N_3S_2$		Gef.
C	58,28	57,81
H	4,19	4,50
N	9,27	9,53

1,8-Naphtylendiamin und Dinitrochlorbenzol: 2,4-Dinitrophenyl-8-aminonaphtyl-(10)-amin,

2 g Dinitrochlorbenzol, 1,6 g Diamin und 2 g krystallisirtes Natriumacetat wurden in 40 ccm Alkohol 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand wird mit kaltem, dann mit heissem Wasser und schliesslich mit heisser Essigsäure gewaschen. Es hinterbleiben alsdann 2,55 g Rückstand, die aus 28 ccm Eisessig umkrystallisirt werden. So erhält man einen rothen krystallinischen Körper, der bei 203,5—204° schmilzt, sich in Amylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Toluol gut, in Methyl- und Aethylalkohol und Aether wenig löst und in Wasser, wie Ligroin unlöslich ist. Bei Anwendung der doppelten Menge Dinitrochlorbenzol entstand dieselbe Verbindung. Sie löst sich in conc. Schwefelsäure mit röthlichgelber, in der Hitze bräunlicher Farbe, in conc. Salzsäure rein gelb. Von Natronlauge wird sie wenig verändert, in Ammoniak ist sie unlöslich. (Me.)

0,0975 g gaben 0,2110 g CO₂ und 0,0316 H₂O.

Ber. für C₁₆H₁₄O₄N₄

C	59,21	59,02
H	3,73	3,63