

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

429. Band.

## Über die Azoesterreaktion der Amine und Enole;

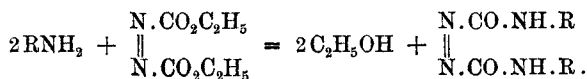
von *Otto Diels*.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

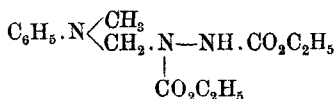
(Eingelaufen am 3. März 1922.)

### Theoretischer Teil.

*Primäre* und *sekundäre* aliphatische *Amine* verwandeln den von Curtius und Heidenreich<sup>1)</sup> entdeckten Azo-dicarbonsäureester in *substituierte Azodicarbonamide*<sup>2)</sup>:



*Tertiäre aromatische* Amine dagegen, wie z. B. Dimethylanilin, verbinden sich mit ihm zu krystallinischen *Additionsprodukten*<sup>3)</sup>, denen früher auf Grund ihrer Spaltung durch Säuren in Formaldehyd, Hydrazodicarbonsäureester und die entsprechenden *sekundären* Amine die Struktur:



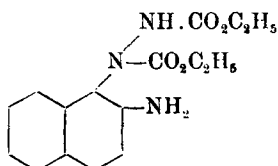
beigelegt worden ist.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Chemie [2] 52, 476 (1894); Ber. d. d. chem. Ges. 27, 774 (1894).

<sup>2)</sup> O. Diels und P. Fritzsche, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3018 (1911).

<sup>3)</sup> O. Diels und M. Paquin, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 2008 (1913); O. Diels und Ernst Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 2043 (1914).

Später hat sich herausgestellt<sup>1)</sup>, daß auch  $\beta$ -Naphthylamin — also ein *primäres*, aromatisches Amin — mit Azoester zu einem krystallisierten *Additionsprodukt* zusammenzutreten vermag, ja, daß in diesem Falle die Reaktion besonders leicht und mit quantitativer Ausbeute verläuft. Die nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes hat zu der sicher begründeten Auffassung geführt, daß hierbei der Azoester in den aromatischen Kern — und zwar in die der  $\text{NH}_2$ -Gruppe benachbarte  $\alpha$ -Stellung — getreten ist:

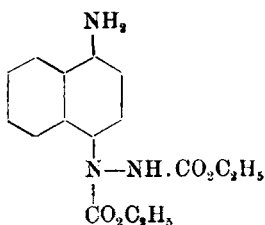


Ob freilich diese Verbindung *direkt* entsteht, oder ob sich nicht intermediär ein labiles Zwischenprodukt aus Amin und Azoester bildet, ist fraglich. Die beim Verlauf der Reaktion auftretenden Farbenercheinungen und gewisse Beobachtungen bei anderen Aminen lassen die zuletzt angedeutete Möglichkeit zum mindesten als wahrscheinlich erscheinen.

Das weitere, eingehende Studium der Azoesterreaktion hat nach dem bis jetzt vorliegenden Material ergeben, daß sämtliche untersuchte aromatische Amine —  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, meso-Anthramin, Anilin, *p*- und *o*-Toluidin, *p*- und *m*-Xylidin und andere — meist ganz glatt mit Azoester zu Additionsprodukten zusammentreten, und daß in keinem Falle — auch nur spurenweise — ein substituiertes Azodicarbonamid gebildet wird.

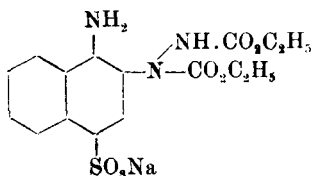
Die Reaktion mit  $\alpha$ -Naphthylamin verläuft ebenso schnell und mit der gleichen, vorzüglichen Ausbeute, wie beim  $\beta$ -Naphthylamin. In dem Reaktionsprodukte steht die Gruppe des Azoesters in *p*-Stellung zum Amidorest:

<sup>1)</sup> O. Diels und J. Back, Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 213 (1921); Chem.-Zeitung 1920; Nr. 118.

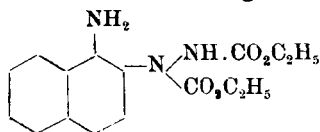


denn bei der Verseifung mit *Jodwasserstoff* wird, unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Jodäthyl und Ammoniak, *p-Naphthylendiamin* gebildet, das sich als solches und durch die leichte Überführbarkeit in *α-Naphthochinon* charakterisieren läßt.

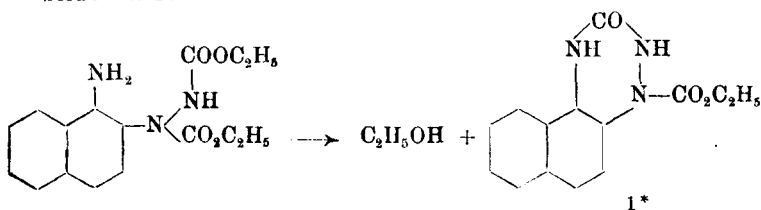
Auch *naphthionsaures Natrium* ist der Azoesterreaktion zugänglich, und das Produkt dieser Umsetzung besitzt die Struktur:



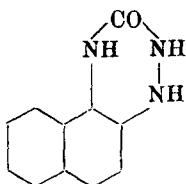
Durch Reduktion läßt sich daraus der Sulfoest abspalten, so daß man eine Verbindung:



erhält, die mit der bereits erwähnten — aus *β-Naphthylamin* und Azoester hervorgehenden — isomer ist. Die Richtigkeit der für sie aufgestellten Strukturformel geht einmal daraus hervor, daß bei der Behandlung der Substanz mit *Piperidin Alkohol abgespalten* und ein neuer Ring gebildet wird:

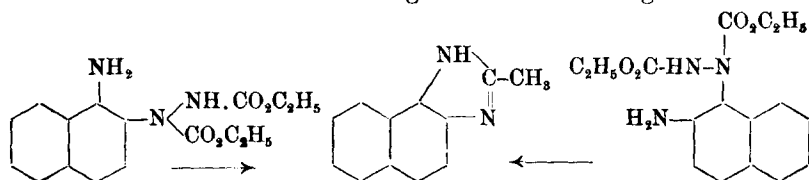


und daß es durch weitere Verseifung gelingt, auch die zweite Carboxäthylgruppe abzulösen und so zu der Verbindung:



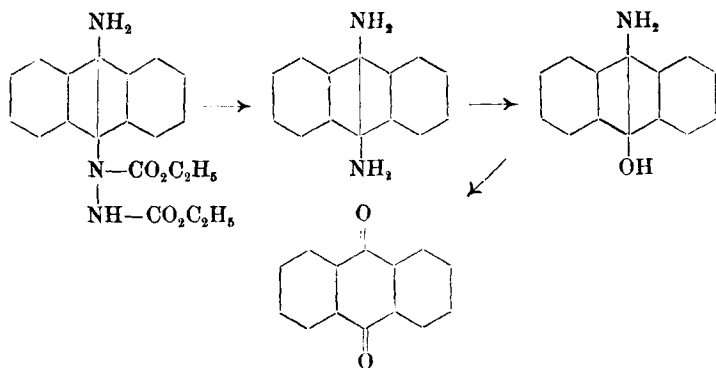
zu gelangen.

Auch die Zusammensetzung der bei der Behandlung des Produkts mit *Eisessig* und *Jodwasserstoff* gewonnenen Substanz bestätigt die Richtigkeit der Formulierung, denn diese ist identisch mit der Anhydrobase, die auch aus dem Isomeren bei der gleichen Behandlung entsteht:



*Es zeigt sich also, daß sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Naphthylamin mit Azoester unter Bildung von absolut beständigen Additionsprodukten glatt reagieren, über deren Struktur kein Zweifel bestehen kann.*

Auch *meso-Anthramin* vermag die Azoesterreaktion einzugehen, wobei der Azoester in p-Stellung zur Amidogruppe angelagert wird. Dies erfolgt aus der Umwandlung des Reaktionsproduktes in 9,10-Diaminoanthracen, 9-Amino-10-Anthranol und Anthrachinon:

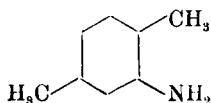


Die *einfachen, aromatischen* Amine: Anilin, o- und p-Toluidin, sowie m-Xylidin, verhalten sich insofern nicht anders, als die bisher betrachteten Amine, *als auch sie mit dem Azoester zu schön krystallisierenden Additionsverbindungen zusammentreten. Allein diese besitzen einen ganz anderen Charakter, als die aus den Naphthylaminen und dem Anthramin gewonnenen Produkte.*

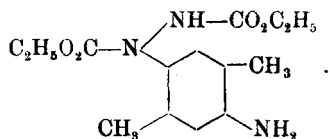
Sie sind zwar an sich durchaus stabil, aber es ist nicht gelungen, irgendeine Umsetzung — etwa eine Acetylierung, Nitrierung oder dergleichen — damit auszuführen, *ohne daß zuvor ein Zerfall in die Komponenten — Amin und Azoester — stattgefunden hätte.* Im Gegensatz zu der anderen Kategorie von Verbindungen ist bei ihnen der Azoester *nicht* in den aromatischen Kern getreten, sondern in irgendeiner Art mit der Amidogruppe verbunden.

Die nach den bisher mitgeteilten Ergebnissen zunächst naheliegende Vermutung, daß die Bildung *im Kern substituierter, stabiler Additionsprodukte* nur bei den komplizierteren, aromatischen Ringsystemen des *Naphthalins* oder *Anthracens* stattfindet, beim Benzol selbst indessen unterbleibt, konnte den Resultaten der weiteren Untersuchung nicht standhalten.

Im *p-Xylidin*

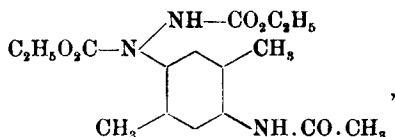


wurde vielmehr ein Amin gefunden, das mit Azoester in derselben typischen Weise ein *stabiles und wandlungsfähiges Additionsprodukt* liefert, wie die Naphthylamine. Wie zu erwarten, wird hierbei der Azoester in die p-Stellung zur Amidogruppe dirigiert:



Von *Jodwasserstoff* wird daher die Verbindung glatt in *p*-Xylylendiamin umgewandelt, das sich von Oxydationsmitteln leicht in *p*-Xylochinon überführen läßt.

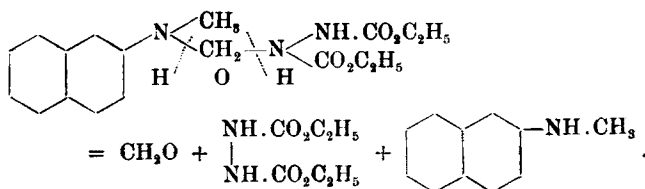
Es ist nun sehr eigenartig, daß sich bei der Azoesterreaktion des *p*-Xylidins noch ein zweites, wohldefiniertes Produkt bildet, in welchem *zwei* Moleküle Azoester mit *einem* Molekül des Amins zusammengetreten sind. Die Untersuchung dieser Substanz hat gezeigt, daß von den 2 Azoestermolekülen *das eine* — nämlich das in *p*-Stellung zur Amidogruppe befindliche — *fest am aromatischen Kern* haftet, das zweite dagegen in *lockerer Bindung*, vermutlich an die Amidogruppe, gebunden ist. Versucht man daher die Substanz zu acetylieren, so wird zunächst 1 Molekül Azoester abgespalten und man erhält *dieselbe Acetylverbindung*:



die sich auch aus dem stabilen Anlagerungsprodukt von 1 Molekül Azoester an *p*-Xylidin gewinnen läßt.

Nicht uninteressant erschien die Frage, ob und welche Reaktion bei der Einwirkung von Azoester auf ein *tertiäres Amin der Naphthalinreihe*, z. B. auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dimethylnaphthylamin, eintreten wird, denn in diesem Falle lassen sich verschiedene Möglichkeiten voraussehen.

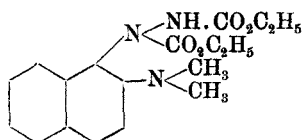
Einmal nämlich konnte ein Reaktionsverlauf stattfinden, wie er für Dimethylanilin geschildert worden ist, d. h. es konnte ein *Additionsprodukt* entstehen, das durch *Säuren in Hydrazoester, Formaldehyd und die entsprechende sekundäre Base* gespalten wird:



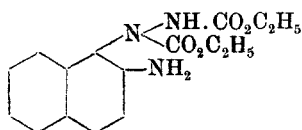
Oder es konnte sich aus den Komponenten ein *lockeres* Additionsprodukt von der Art der aus Anilin oder p-Toluidin hervorgehenden Verbindungen bilden.

Endlich war auch mit der Möglichkeit der Entstehung von *beständigen Additionsverbindungen* zu rechnen.

Es hat sich gezeigt, daß die zuletzt genannte Möglichkeit der Wirklichkeit entspricht: Sowohl  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Dimethylnaphthylamin liefern mit Azoester gut krystallisierte, *beständige* Additionsprodukte, deren Struktur einwandfrei bestimmt werden konnte. Die aus *Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin* und Azodicarbonsäurediäthylester entstandene Verbindung besitzt die Zusammensetzung:

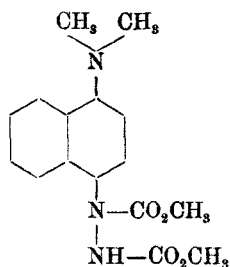


Denn sie geht auch aus dem oben beschriebenen — aus  $\beta$ -Naphthylamin und Azoester leicht darstellbaren — Produkte

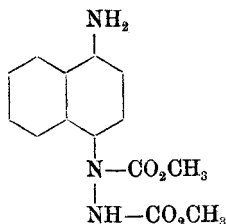


durch Methylierung ohne Schwierigkeit hervor.

Ebenso erhält man aus *Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin* und Azodicarbonsäuredimethylester eine Verbindung:



deren Struktur sich auf dieselbe Weise, nämlich durch Vergleich mit dem bei der Methylierung des aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Azodicarbonsäuredimethylester gebildeten Additionsproduktes:



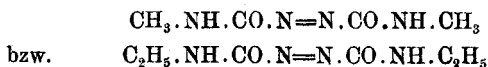
bestimmen ließ:

*Es wird also die große Neigung der Naphthylamine, das Molekül der Azoester fest in den Kern einzulagern, durch Alkylierung der Amidogruppe durchaus nicht aufgehoben, wenn auch die Energie der Umsetzung und die Vollständigkeit und Eindeutigkeit des Reaktionsverlaufs hinter den bei den Naphthylaminen beobachteten Erscheinungen etwas zurücktritt.*

*Alles in allem kann man sagen, daß sämtliche aromatischen Amine — mögen sie primären, sekundären oder tertiären Charakters sein — mit dem Azoester unter Bildung von Additionsprodukten reagieren. Die Eigenschaften der letzteren hängen ausschließlich von der Art des Amins ab.*

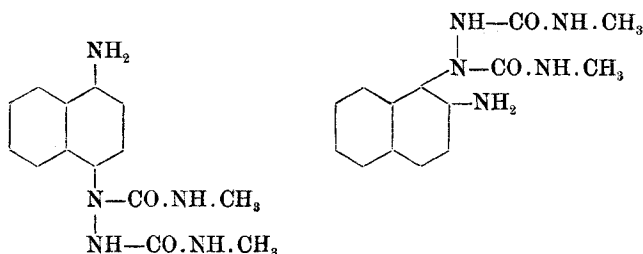
Eine weitere Frage, deren Beantwortung für das vorliegende Problem nicht uninteressant erscheint, ist die, ob außer den Azodicarbonsäureestern auch noch andere Azoverbindungen an Amine angelagert werden können.

Diese Frage ist zu bejahen, denn auch die Amide der Azodicarbonsäure lassen sich für die eigentümliche Reaktion mit Aminen heranziehen. Das Azodicarbonamid selbst eignet sich allerdings wegen seiner Schwerlöslichkeit wenig dafür und wird mit Vorteil durch die nicht minder leicht zugänglichen Methyl- oder Äthylderivate



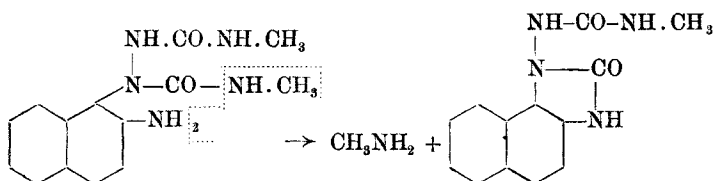


ersetzt, die z. B. mit den Naphthylaminen leicht reagieren. Aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthylamin und Azodicarbondimethyl- (oder äthyl-)amid bilden sich dem *stabilen* Typus entsprechende Additionsprodukte:

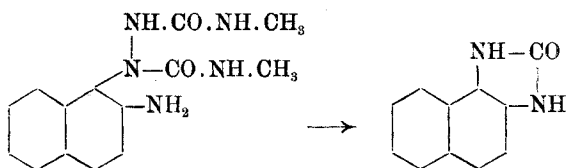


Die Struktur der *ersten* Verbindung ergibt sich daraus, daß sie von Oxydationsmitteln *glatt* in  $\alpha$ -Naphthochinon verwandelt wird.

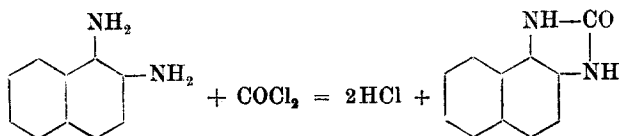
Die *Nachbarstellung* der beiden Gruppen in der *isomeren* Verbindung läßt sich ebenfalls leicht beweisen: Wird sie längere Zeit mit Alkali in der Wärme behandelt, so geht sie unter Abspaltung von Methylamin in das Derivat eines cyclischen Harnstoffs über:



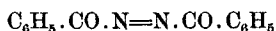
Der *Harnstoff* selbst entsteht beim Kochen der Verbindung mit *Jodwasserstoff* und *Essigsäure*:



und läßt sich auch aus 1,2-Naphthylendiamin durch Behandlung mit Phosgen herstellen:



Schließlich wurde auch unter den Reaktionsprodukten zwischen *Azodibenzoyl*:



und Aminen nach Additionsprodukten der im vorhergehenden näher charakterisierten Art gefahndet, obwohl das Verhalten dieser Verbindung gegen Amine bereits von Stollé näher studiert worden ist.

Die Reaktionsfähigkeit des Azodibenzoyls zur Bildung von Additionsverbindungen ist nur gering; immerhin gelang es auch mit diesem Stoffe und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin ein Additionsprodukt herzustellen, das nach seinen Eigenschaften dem beständigen Typus angehören dürfte.

### Versuch einer Deutung der Azoesterreaktion und ihre weitere Ausdehnung auf Amine der aliphatischen Reihe und auf Enole.

Aus den bisherigen Darlegungen folgt, daß man die Amine auf Grund des Verhaltens ihrer Additionsprodukte mit Azoestern in *drei verschiedene Klassen* einreihen kann:

1. *Naphthylaminotypus*: Die Additionsprodukte enthalten neben der intakten — freien oder alkylierten — Amidogruppe das *mit dem Kern fest verbundene Molekül des Azoesters* ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, naphtionsaures Natrium, Dimethyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, meso-Anthramin, p-Xylidin usw.).

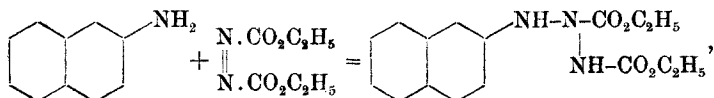
2. *Anilintypus*: Die Additionsprodukte zerfallen leicht in die Komponenten und lassen sich — ohne vorhergehende Spaltung des Moleküls — nicht in Derivate überführen (Anilin, o- und p-Toluidin, m-Xylidin usw.).

3. *Dimethylanilintypus*: Die Additionsprodukte werden durch Säuren in Formaldehyd, Hydrazoester und in das um eine Methylgruppe ärmere Amin gespalten [Dimethylanilin, Codein, Methylisopelletierin<sup>1)</sup> usw.].

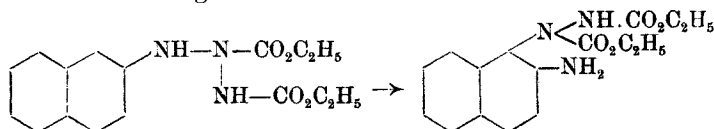
<sup>1)</sup> K. Hess, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1000 (1919).

Eine Deutung der Azoesterreaktion, die die Entstehung dieser drei Typen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu erklären gestattet, ist schwierig.

Am einfachsten gestaltet sich die Erklärung der Bildung von Additionsprodukten des Naphthylamintypus. Man kann hierbei entweder die Annahme machen, daß die primären Reaktionsprodukte Triazane vorstellen, z. B.

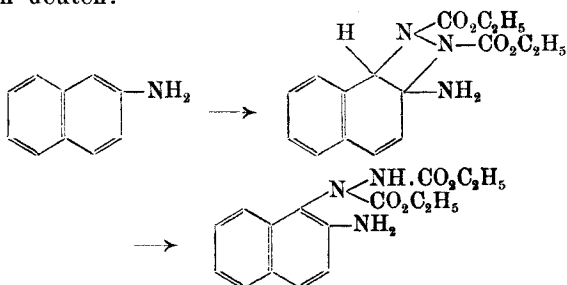


die sich sofort in die stabilen, im Kern substituierten Produkte umlagern:



Will man eine solche Anschauung vermeiden, so kann man mit Kurt H. Meyer<sup>1)</sup> annehmen, daß durch die Amido- (bzw. Dimethylamido-)gruppe die benachbarte Doppelbindung in dem Maße „aktiviert“ wird, daß sie — auch ohne Vermittlung des Stickstoffs — zur Addition des Azoesters befähigt ist.

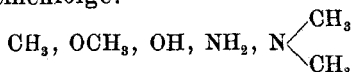
Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Bildung des Additionsproduktes aus  $\beta$ -Naphthylamin folgendermaßen deuten:



Die Ansichten Kurt H. Meyers über die aktivierende

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 54, 2265 (1921).

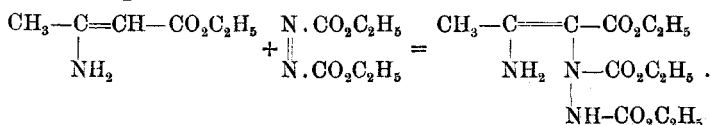
Wirkung bestimmter Gruppen auf die Doppelbindung, die sich in der Reihenfolge:



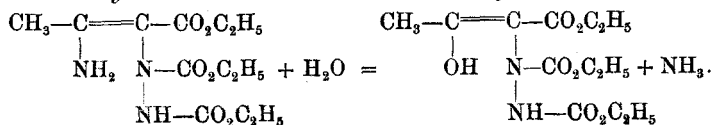
steigern soll, *sprechen sehr für die Wahrscheinlichkeit, daß die Azoesterreaktion nicht bloß auf die aromatische Reihe beschränkt ist, sondern bei entsprechend gebauten Aminen der aliphatischen Reihe in derselben Weise stattfinden wird.* Ja, es besteht danach sogar die Möglichkeit, daß sie sich auch auf andere Körperklassen mit Doppelbindung und geeigneten „aktivierenden“ Gruppen übertragen läßt.

*Die experimentelle Prüfung hat die Richtigkeit dieser Vermutung in jeder Hinsicht bestätigt.*

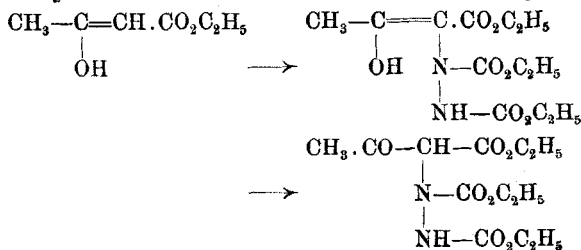
So gelingt es z. B. glatt, *Aminocrotonsäureester* mit Azoestern zu ausgezeichnet krystallisierenden, *beständigen* Additionsprodukten zu verbinden:



Ihre Struktur wird durch den Verlauf ihrer Spaltung durch verdünnte Säuren bewiesen: Ammoniak tritt aus, und es bildet sich in der  $\alpha$ -Stellung durch den carboxalkylierten Hydrazinrest substituierter Acetessigester:



*Die gleichen Verbindungen lassen sich auch durch direkte Anlagerung von Azoestern an Acetessigester gewinnen:*

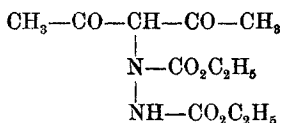


Man wird dies im Sinne Kurt H. Meyers auf die aktivierende Wirkung der Enolgruppe auf die Doppelbindung zurückzuführen haben, und der Gedanke lag daher nahe, die Azoesterreaktion auch auf andere Enole zu übertragen.

Bei diesen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß, wie es scheint, sämtliche Enole mit Azoester zu reagieren vermögen, manche sehr glatt, andere erst nach längerer Zeit, oder in der Wärme.

Ein ganz geringfügiger Zusatz von Kaliumacetat, das sich nach früheren Beobachtungen von Dieckmann<sup>1)</sup> als enolisierendes Agens zu betätigen vermag, bewirkt fast ausnahmslos, daß sich die Vereinigung von Enolen mit Azoestern in wenigen Augenblicken mit quantitativer Ausbeute abspielt.

Benzoylessigester und Acetylaceton liefern auf diese Weise ohne weiteres die theoretische Ausbeute der analysenreinen Additionsprodukte. Das aus Acetylaceton gewonnene Produkt entspricht der Strukturformel:



Es unterliegt danach keinem Zweifel, daß die Azoester auch zur Charakterisierung von Enolen ausgezeichnete Dienste zu leisten vermögen. —

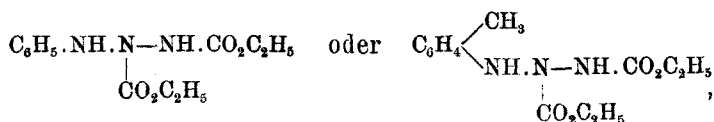
Die weiter oben mitgeteilte Beobachtung, daß das p-Xylidin, im Gegensatz zum o- oder p-Toluidin mit Azoester ein Additionsprodukt der beständigen Art — also vom Naphthylamintypus — liefert, ist nach dem Vorhergehenden wohl so zu deuten, daß die aktivierende Wirkung einer Aminogruppe auf eine Doppelbindung im einfachen Benzolkern im allgemeinen nicht groß genug ist, um den Azoester in den Kern einzulagern. Erst durch die zweite Methylgruppe, die die Aktivität der Doppel-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 49, 2203 (1916)

bindung erhöht, wird dies möglich, und es bildet sich — wie beim  $\alpha$ -Naphthylamin — das in der p-Stellung substituierte Produkt.

Eine wesentlich andere Struktur, als die Vertreter des Naphthylaminotypus besitzen, muß den Additionsprodukten vom Anilintypus zukommen, da sie ganz andere Eigenschaften als diese zeigen und vor allem sehr leicht wieder in die Komponenten oder Derivate von diesen übergehen können.

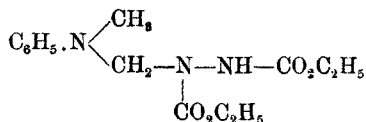
Die von vornherein wahrscheinlichste Annahme, daß die aus Anilin und den Toluidinen mit Azoestern entstehenden Additionsprodukte Triazane vorstellen, wie z. B.



stimmt mit den Umwandlungen dieser Stoffe überein und dürfte zutreffend sein.

Weniger befriedigend ist diese Deutung für die Struktur der Vertreter des Dimethylanilintypus. Denn die Anlagerung von Azoester an Dimethylanilin oder andere tertiäre Amine durch Triazanbildung erscheint zunächst schwer verständlich.

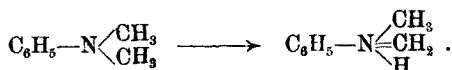
Auch die ursprüngliche Annahme, daß dem Additionsprodukte aus Dimethylanilin und Azoester auf Grund seiner Spaltung in Formaldehyd, Hydrazoester und Monomethylanilin die Strukturformel:



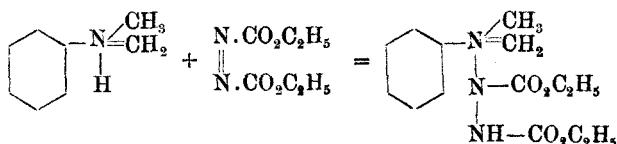
beizulegen sei, vermag nicht sehr überzeugend zu wirken.

Eine Möglichkeit für die Deutung des Reaktionsverlaufs bietet sich, wenn man die — freilich ganz hypothetische — Annahme macht, daß beim Dimethylanilin und anderen entsprechend gebauten tertiären Aminen die eine

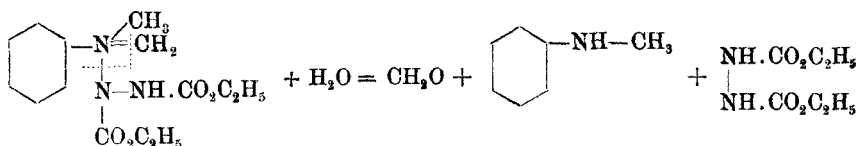
Methylgruppe eine Art von tautomerer Umlagerung erleiden kann:



Unter dieser Voraussetzung könnte sich die Triazanbildung auch bei einem tertiären Amin ohne weiteres abspielen:

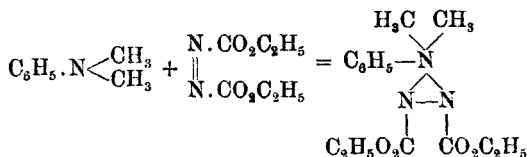


und das Reaktionsprodukt müßte — in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund — von Säuren sehr leicht unter Entwicklung von Formaldehyd gespalten werden:

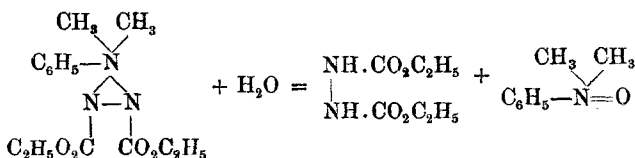


Auch die früher eingehend studierten Reaktionen bei der thermischen Zersetzung des Dimethylanilin-Azoester-Additionsproduktes lassen sich, wie an dieser Stelle nicht näher erörtert sei, unter Zugrundelegung dieser Strukturformel leichter und überzeugender deuten, als durch das alte Formelbild.

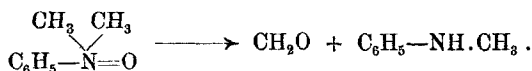
Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der Anlagerung von Azoester an Dimethylanilin besteht in der Bildung eines cyclischen Triazanderivates:



Dieses könnte dann unter der Wirkung von Säuren in Hydrazoester und Dimethylanilinoxid zerfallen:



und das letztere schließlich in Monomethylanilin und Formaldehyd gespalten werden:



Eine sichere Entscheidung über die verschiedenen Möglichkeiten hat sich bis jetzt nicht treffen lassen.

### Zusammenfassung.

Sind die versuchten Erklärungen richtig, so würde sich die Bildung der *stabilen* Azoester-Amin — bzw. — Enoladditionsprodukte vom Naphthylamintypus auf die „aktivierende“ Wirkung von Amino-, Oxy-, Methyl- oder sonstigen Gruppen auf eine Doppelbindung und Anlagerung des Azoesters an diese zurückführen lassen.

Bei der Bildung der Vertreter des Anilin- und des Dimethylanilintypus genügt dagegen die aktivierende Wirkung der basischen Gruppe offenbar *nicht*, um die Verankerung des Azoesters mit dem Benzolkern zu bewirken. *Trotzdem tritt auch unter diesen Umständen Addition ein, wobei freilich ganz andere Produkte — vermutlich Triazane — gebildet werden.*

Das *verschiedene* Verhalten dieser Triazane, je nachdem, ob sie sich etwa vom Anilin oder vom Dimethylanilin ableiten, findet vielleicht in dem Umstande eine einfache Erklärung, daß in dem einen Falle die drei miteinander verbundenen Stickstoffatome dreiwertig sind, daß dagegen die Vertreter des Dimethylanilintypus 2 dreiwertige und 1 fünfwertiges Stickstoffatom enthalten.

Die Fähigkeit der Azoester und anderer Azoverbindungen, Additionsreaktionen mit Aminen und Enolen



einzugehen, findet nicht bloß in der Anwesenheit genügend „aktiver“ Doppelbindungen in diesen Verbindungen, sondern auch dadurch ihre Erklärung, daß die Azoverbindungen außerordentlich geneigt sind, unter Aufnahme von Wasserstoff in die entsprechenden Hydrazoderivate überzugehen. Sie beruht also letzten Endes darauf, daß eine große Zahl von Stoffen ein so bewegliches Wasserstoffatom enthält, daß es mit Begierde von den Azoestern aufgenommen wird, und daß durch Verschmelzung der beiden Moleküle das betreffende Additionsprodukt entsteht.

Die Bedeutung der Azoesterreaktion liegt nicht bloß darin, daß, wie es scheint, sehr zahlreiche Körperklassen durch ein neues Reagens charakterisiert werden können, sondern auch vor allem darin, daß eine große Gruppe von Verbindungen — die Amine —, die ihrer Strukturformel nach ganz gleich gebaut zu sein scheinen, in Derivate übergeführt werden können, die ganz verschiedenen Typen entsprechen. Danach dürfen wir vielleicht die „Azoesterreaktion“ als ein Mittel bewerten, das geeignet ist, uns über feine, energetische Unterschiede, die sich aus den Strukturformeln nicht ersehen lassen, in präziser Weise Aufschluß zu geben.

## Experimenteller Teil.

### Übersicht.

- A. Additionsprodukte aus aromatischen Aminen mit Azodicarbonsäurediäthylester und ihre Eigenschaften.
  - I. Azoester und die Naphthylamine (zusammen mit Herrn Sörensen).
    - 1.  $\alpha$ -Naphthylamin
    - 2. naphthionsaures Natrium.
    - 3.  $\beta$ -Dinaphthylamin.
  - II. Azoester und meso-Anthramin (zusammen mit Herrn Möhl).
  - III. Azoester und einfache aromatische Amine (zusammen mit Herrn Aubart).
    - 1. Anilin.
    - 2. p-Toluidin.
  - IV. Azoester und p-Xylidin (zusammen mit Herrn Eckelmann).
  - V. Azoester und tertiäre sowie sekundäre Naphthylamine (zusammen mit Herrn Kleinfeller).

1. Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin.
  2. Dimethyl- $\alpha$  naphthylamin.
  3. Monomethyl- $\alpha$ -naphthylamin.
- B.** Additionsprodukte aus aromatischen Aminen und *anderen* Azoestern, substituierten Azodicarbonamiden und Azodibenzoyl, sowie deren Eigenschaften.
- I. Azodicarbonsäuredimethylester und  $\beta$ -Naphthylamin (zusammen mit Herrn Wackermann).
  - II. Azodicarbondimethyl- bzw. diäthylamid und Naphthylamine (zusammen mit Herrn Sörensen).
    1.  $\alpha$ -Naphthylamin.
    2.  $\beta$ -Naphthylamin.
  - III. Azodibenzoyl und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin (zusammen mit Herrn Kleinfeller).
- C.** Additionsprodukte aus Aminocrotonsäureester und Azoestern (zusammen mit Herrn Fuldner).
1. Aminocrotonsäureester und Azodicarbonsäurediäthylester.
  2. Aminocrotonsäureester und Azodicarbonsäuredimethylester.
- D.** Additionsprodukte aus Azoestern und Enolen (zusammen mit Herrn Fuldner).
1. Azodicarbonsäureester und Acetessigester.
  2. Azodicarbonsäureester und Acetylaceton.

## **A. Additionsprodukte aus aromatischen Aminen mit Azodicarbonsäurediäthylester und ihre Eigenschaften.**

### **I. Azoester und die Naphthylamine.**

(Mit Herrn Sörensen.)

Die Additionsverbindungen, die beim Zusammenbringen von  $\beta$ -, wie von  $\alpha$ -Naphthylamin mit größter Leichtigkeit und in nahezu theoretischer Ausbeute gewonnen werden, sind bereits früher<sup>1)</sup> eingehend beschrieben worden. Die noch fehlende Charakteristik des aus  $\alpha$ -Naphthylamin hervorgehenden Produktes und seiner Derivate bildet den Gegenstand des folgenden Abschnitts.

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 54, 217 (1921).

1. Azoester und  $\alpha$ -Naphthylamin.

Salzsaures Salz des 1-Amino-4(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalins.

Eine Lösung von 1 g des schwach rosa gefärbten Additionsproduktes in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit etwa 20 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Dabei schlägt die rötliche Farbe der Lösung in violett um, und nach dem Abkühlen scheidet sich ein hellviolett gefärbter Krystallbrei aus, der nach dem Abpressen auf Ton rein weiß wird. Zur Reinigung wurde das Salz aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1065 g gaben 0,2109 g CO<sub>2</sub>, 0,0570 g H<sub>2</sub>O, 0,0106 g Cl.  
0,2425 g „ 24,45 ccm Stickgas bei 16,5° und 761 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Cl		Gef.	
C	54,31	54,02	—	—
H	5,66	5,99	—	—
N	11,88	—	11,90	—
Cl	10,04	—	—	9,95

Einen Schmelzpunkt besitzt das Salz nicht. Oberhalb 200° färbt es sich zuerst violett und verkohlt dann allmählich. Wird es einige Minuten mit kaltem Wasser geschüttelt, so färbt es sich rosa und geht quantitativ unter hydrolytischer Spaltung in das bei 168° schmelzende Additionsprodukt über. —

Verseifung des 1-Amino-4(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalins mit Jodwasserstoff zu 1,4-Naphthylendiamin.

5 g des reinen Additionsproduktes aus  $\alpha$ -Naphthylamin werden in einem Fraktionierkolben mit 10 ccm Eisessig übergossen und im Kohlensäurestrom bis zur Lösung erwärmt. Hierauf fügt man 12,5 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) hinzu und destilliert langsam und vorsichtig, bis die Temperatur auf 100° gestiegen ist. Es destilliert eine geringe Menge von Jodäthyl über, und die durch Abscheidung von Jod dunkelbraun gefärbte Reaktionsflüssigkeit erstarrt beim Ab-

kühlen krystallinisch. Die Krystalle, auf Glaswolle abfiltriert, mit wenig Eisessig nachgewaschen und auf Ton abgepreßt, wiegen 3,5 g. Zur Reinigung wird das gelbliche Rohprodukt aus heißer 80prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Die hierbei erhaltenen rein weißen Krystalle wurden zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1103 g	gaben	0,1163 CO <sub>2</sub> ,	0,0317 H <sub>2</sub> O,	0,0673 J.
0,2821 g	„	15,9 cem	Stickgas bei 20° und 760 mm Druck.	
		Ber. für	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> J <sub>2</sub>	Get.
C		28,99		28,76
H		2,90		3,22
N		6,76		6,62
J		61,35		61,02

Wird das reine Salz in der eben ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst und mit Ammoniak übersättigt, so scheidet sich die freie Base als grünlich gefärbte Krystallmasse aus, die, auf Ton abgepreßt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des 1,4-Naphthylendiamins — 120° — zeigt. — Durch Oxydationsmittel läßt sich das gewonnene Diamin ohne Schwierigkeit in das flüchtige  $\alpha$ -Naphthochinon überführen.

## 2. Azoester und naphthionsaures Natrium.

### 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin-4-sulfonsaures Natrium.

Wird eine Lösung von 4 g naphthionsaurem Natrium in 12 g 80prozentigem Alkohol mit 3 g Azoester erhitzt, so gerät die Flüssigkeit von selbst ins Sieden und nimmt eine tiefrote Farbe an. Sobald die Reaktion beendet ist, kühlt man die Flüssigkeit in Eis, worauf alsbald das ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. — Die Ausbeute beträgt 5 g. — Zur Analyse wurde das Salz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1459 g	gaben	0,2470 CO <sub>2</sub> ,	0,0604 H <sub>2</sub> O,	0,0244 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
0,2438 g	„	20,8 cem	Stickgas bei 23° und 768 mm Druck.	
0,2231 g	„	0,1276	BaSO <sub>4</sub> .	

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_7N_2SNa$	Gef.
C	45,82	46,19
H	4,30	4,63
N	10,02	9,94
S	7,64	7,85
Na	5,49	4,42

Der Schmelzpunkt liegt zwischen  $204$  und  $210^\circ$  und ist von einer Zersetzung der Substanz begleitet, die schon gegen  $200^\circ$  beginnt.

*Abspaltung von Alkohol aus dem 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin-4-sulfonsauren Natrium unter Bildung eines neuen Ringes.*

10 g des soeben beschriebenen Natriumsalzes werden 4 Stunden mit 30 ccm Piperidin am Rückflußkühler gekocht. Aus der zuerst klaren Flüssigkeit scheiden sich hierbei bald gelbe Krystalle ab, die nach dem Erkalten abfiltriert und mit Alkohol gewaschen werden. Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt in sehr verdünnter Natronlauge aufgenommen, die klare Lösung mit Essigsäure angesäuert und der hierbei ausfallende, gelbe krystallinische Niederschlag aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,5 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet.

0,0943 g gaben 0,1660  $CO_2$  und 0,0337  $H_2O$ .

0,1879 g „ 20,2 ccm Stickgas bei  $21^\circ$  und 743 mm Druck.

0,2095 g „ 0,1354  $BaSO_4$ .

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_6N_2S$	Gef.
C	47,86	48,02
H	3,74	4,00
N	11,97	12,20
S	9,12	8,87

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt, vielmehr beginnt bereits bei  $135^\circ$  eine mit Gasentwicklung verbundene Zersetzung, die mit steigender Temperatur zunimmt.

*Verseifung des 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)-hydrazinonaphthalin-sulfonsauren Natriums unter Abspaltung von Kohlendioxyd und 2 Molekülen Alkohol.*

Werden 20 g des aus naphthionsaurem Natrium gewonnenen Additionsproduktes 3 Stunden mit 100 ccm

30prozentiger Kalilauge und 200 ccm 95prozentigem Alkohol am Rückflußkühler gekocht, mit Essigsäure angesäuert und in Eis abgekühlt, so scheiden sich Krystalle aus, die zunächst eine braune Farbe besitzen. Beim häufigen Umkrystallisieren aus siedendem Wasser oder kochender, 50prozentiger Essigsäure werden sie schließlich vollkommen farblos, enthalten aber immer noch eine Spur Asche. Die Ausbeute an der so gereinigten, in schönen Nadeln krystallisierenden Verbindung beträgt nur 2 g.

0,0997 g gaben 0,1736  $\text{CO}_2$  und 0,0305  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1947 g „ 25 ccm Stickgas bei  $20^\circ$  und 753 mm Druck.

0,1650 g „ 21,5 ccm Stickgas bei  $19^\circ$  und 743 mm Druck.

0,2102 g „ 0,1725  $\text{BaSO}_4$ .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{S}$	Gef.	
C	47,31	47,50	—
H	3,23	3,42	—
N	15,05	14,82	14,89
S	11,47	11,27	—

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei etwa  $330^\circ$ . Sie wird auch durch längeres Kochen der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$  mit starker alkoholischer Kalilauge gewonnen.

#### *1-Amino-2-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalin.*

5 g des aus Azoester und naphthionsaurem Natrium dargestellten Additionsproduktes werden in Wasser gelöst und unter schwachem Erwärmen so lange mit  $2\frac{1}{2}$  prozentigem Natriumamalgam behandelt, bis sich auf diesem keine Abscheidung des entstehenden Reaktionsproduktes mehr bemerkbar macht und statt dessen eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt. Die gebildete, weiße krystallinische Masse wird durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol gereinigt, wobei man schöne, farblose Nadeln erhält. Ausbeute 2,3 g. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $100^\circ$  im Vakuum getrocknet.

0,1098 g gaben 0,2432  $\text{CO}_2$  und 0,0603  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1260 g „ 14,5 ccm Stickgas bei  $20^\circ$  und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{19}O_4N_3$	Gef.
C	60,57	60,43
H	5,99	6,15
N	13,25	13,25

Die Verbindung schmilzt bei  $147^{\circ}$  und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich.

*Überführung von 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalin mit Jodwasserstoff und Eisessig in 2-Methyl- $\beta$ -naphthimidazol.*

2 g der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung werden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) im Kohlensäurestrom vorsichtig erwärmt und einer langsamen Destillation unterworfen. Sobald die Temperatur auf  $100^{\circ}$  gestiegen ist, wird in Eis gekühlt, die abgeschiedenen, gelblichen Nadeln werden auf Glaswolle abgesaugt und aus heißer 50 prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Hierbei erhält man ein rein weißes Salz, das zur Analyse im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet wurde.

0,1009 g gaben 0,1711  $CO_2$  und 0,0303  $H_2O$ , 0,0416 J.

0,1804 g „ 14,4 ccm Stickgas bei  $20^{\circ}$  und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_4HJ$	Gef.
C	46,45	46,26
H	3,55	3,36
N	9,03	9,24
J	40,97	41,23

Die aus dem Salz durch Behandlung seiner wäßrigen Lösung mit Ammoniak dargestellte freie Base erweist sich durch den Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften als identisch mit dem bereits mehrfach beschriebenen<sup>1)</sup> 2-Methyl- $\beta$ -naphthimidazol.

*Abspaltung von 1 Molekül Alkohol aus dem 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalin unter Bildung eines neuen Ringes.*

3 g 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalin

<sup>1)</sup> Diese Annalen 211, 67 (1882); Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1794.

werden 5 Stunden mit 5 ccm Piperidin am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen und Ansäuern mit 50 prozentiger Essigsäure scheiden sich 2 g eines farblosen Körpers ab, der beim Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in schönen Nadeln herauskommt und bei 272 bis 273° schmilzt. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,0991 g gaben 0,2259 CO<sub>2</sub> und 0,0414 H<sub>2</sub>O.

0,1638 g „ 21,45 ccm Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	61,99	62,19
H	4,79	4,67
N	15,49	15,29

*Verseifung des 1-Amino-2-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalins unter Abspaltung von 1 Molekül Kohlendioxyd und 2 Molekülen Alkohol.*

2 g der in der Überschrift genannten Verbindung werden 3 Stunden mit einem Gemisch von 10 ccm 33 prozentiger Kalilauge und 20 ccm 95 prozentigem Alkohol am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erwärmen mit Essigsäure angesäuert. Der hierbei ausfallende, zunächst braun gefärbte Körper läßt sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol unter Verwendung von Tierkohle in schönen, farblosen Nadeln gewinnen. Die Ausbeute an der ganz reinen Substanz ist nur gering.

0,0732 g gaben 0,1783 CO<sub>2</sub> und 0,0312 H<sub>2</sub>O.

0,0500 g „ 9 ccm Stickgas bei 20° und 765 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
C	66,33	66,45
H	4,52	4,77
N	21,10	21,11

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Verbindung gegen 260° gelb, beginnt bei etwa 280° zu sintern und schmilzt bei 299°.

Dieselbe Substanz bildet sich auch, wenn der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Körper längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird.



3. Azoester und  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin.

1,5 g  $\beta,\beta$ -Dinaphthylamin werden mit 2 g Azoester und 8 ccm 95 prozentigem Alkohol 15 Stunden im Einschlußrohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch ist dann braunrot gefärbt; es wird abgesaugt, die braun gefärbten Krystalle werden zweimal mit wenig Benzol ausgekocht und heiß abfiltriert. Hierdurch wird unverändertes Dinaphthylamin herausgelöst und die Färbung beseitigt. Das Rohprodukt wird in heißem Acetylentetrachlorid gelöst, etwa die gleiche Menge Alkohol hinzugefügt und die Lösung in Eis abgekühlt. Die sich hierbei abscheidenden kleinen, farblosen Nadeln werden zur Reinigung nochmals aus wenig heißem Acetylentetrachlorid umgelöst. Die Ausbeute ist nur gering; sie beträgt 0,2 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet.

0,0853 g gaben 0,1938  $\text{CO}_2$  und 0,0447  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0744 g „ 7,2 ccm Stickgas bei  $23^\circ$  und 759 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{N}_5$	Gef.
C	62,24	61,98
H	5,67	5,86
N	11,35	11,15

Die Verbindung schmilzt bei  $250$ — $252^\circ$ .

Das aus dem Reaktionsgemisch des Einschlußrohrs erhaltene Filtrat wird eingedampft und mit wenig Äther ausgezogen. Dabei bleiben 0,3 g einer farblosen, krystallinischen Verbindung zurück, die nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser lange, glänzende Prismen bildet, bei  $130^\circ$  schmilzt und mit Hydrazodicarbonsäureester identisch ist. In dem ätherischen Auszug von Hydrazoester sind noch eine geringe Menge der gleichen Verbindung und andere, nicht faßbare, offenbar durch die oxydierende Wirkung des Azoesters gebildete Produkte enthalten.

## II. Azoester und 9-Aminoanthracen. (Mit Herrn Möhl.)

### *9-Amino-10-(dicarboxäthyl)hydrazino-anthracen.*

Fügt man zu einer Suspension von 2 g fein pulverisiertem meso-Anthramin in 3 ccm absolutem Alkohol unter Kühlung durch kaltes Wasser tropfenweise die berechnete Menge von Azodicarbonsäurediäthylester hinzu, so tritt sehr bald unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaktion ein und das Gemisch färbt sich vorübergehend dunkelbraun, nimmt aber schließlich eine gelbe Farbe an. Beim Reiben mit dem Glasstabe scheidet sich dann alsbald das Reaktionsprodukt in gelben, krystallinischen Massen aus, die abfiltriert und auf Ton abgepreßt werden. Die Ausbeute beträgt 3,9 g. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol gereinigt und zur Analyse im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 100° getrocknet.

0,1055 g gaben 0,2516 CO<sub>2</sub> und 0,0543 H<sub>2</sub>O.

0,1436 g „ 14 ccm Stickgas bei 21° und 774 mm Druck.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	65,37	65,06
H	5,76	5,76
N	11,44	11,32

Die Verbindung schmilzt bei 199°.

Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln auch in der Wärme schwer löslich, ziemlich leicht wird sie dagegen von Pyridin und Dimethylanilin aufgenommen.

Ihre alkoholische Lösung zeichnet sich durch eine prächtige, grünliche Fluorescenz aus.

Im reinen Zustande bildet das Additionsprodukt schön glänzende, hellgelbe Prismen.

*Monoacetylverbindung des 9-Amino-10-(dicarboxäthyl)hydrazino-anthracens.*

Beim Kochen von 2 g des Additionsproduktes mit 7 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler scheidet sich, noch bevor alles in Lösung gegangen ist, eine neue Substanz aus. Nach 5 Minuten wird der Versuch unterbrochen und die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade

etwas eingedunstet. Man erhält dann einen schmutzig grau gefärbten Krystallbrei, dessen Menge nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 1,9 g beträgt. Zur Analyse wurde die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt und bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1034 g gaben 0,2449 CO<sub>2</sub> und 0,0538 H<sub>2</sub>O.

0,1503 g „ 13,4 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	64,52	64,61
H	5,66	5,82
N	10,27	10,23

Die Verbindung schmilzt bei 277° unter Zersetzung. Sie ist in heißem Alkohol, Eisessig und 50 prozentiger Essigsäure leicht, in den anderen Lösungsmitteln schwer löslich und bildet gelblich gefärbte Nadeln.

#### *Diacetylverbindung.*

Wenn man 2 g des Additionsproduktes mit 8 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde am Rückflußkühler kocht, so löst sich die zunächst entstehende Monoacetylverbindung wieder auf, und beim Erkalten scheidet sich ein schmutzig graues Produkt aus, dessen Menge nach dem Abfiltrieren und Abpressen auf Ton 2,6 g beträgt. Zur Reinigung wurde die Substanz zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,0993 g gaben 0,2331 CO<sub>2</sub> und 0,0516 H<sub>2</sub>O.

0,1377 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

	Ber. für C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	63,83	64,04
H	5,58	5,82
N	9,31	9,30

Die Verbindung schmilzt bei 219—220° unter Zersetzung. Sie bildet schmutzig weiße Nadeln, die in Eisessig und Essigsäure leicht, in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Beim längeren Kochen der Substanz mit einer sehr

verdünnten Lösung von Natriumcarbonat erhält man eine Verbindung, die nach dem Umkrystallisieren bei  $277^{\circ}$  schmilzt und sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit der Monoacetylverbindung erweist.

*Anlagerung von Carboxäthylisocyanat an 9-Amino-10-(dicarboxäthyl)hydrazino-anthracen.*

2 g des Additionsproduktes werden in wenig heißem, frisch destilliertem Dimethylanilin gelöst und mit der berechneten Menge Carboxäthylisocyanat vermischt, wobei sofort lebhafte Reaktion einsetzt. Aus der Reaktionsflüssigkeit scheiden sich beim Abkühlen rotbraune Kristalle in büschelförmig verwachsenen Prismen ab, deren Menge nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Äther und Abpressen auf Ton 2,2 g beträgt. Zur Reinigung wurden sie zweimal aus siedendem Pyridin umgelöst und zur Analyse im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,1012 g gaben 0,2212  $\text{CO}_2$  und 0,0501  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1170 g „ 11,6 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 759 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_4$	Gef.
C	59,73	59,63
H	5,43	5,54
N	11,62	11,54

Die Verbindung schmilzt bei  $220^{\circ}$ .

Von heißem Eisessig und Pyridin wird sie leicht, von den meisten anderen organischen Lösungsmitteln nur schwierig aufgenommen.

### III. Anlagerung von Azoester an

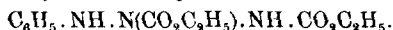
#### 1. Anilin,

#### 2. p-Toluidin.

(Mit Herrn Aubart.)

#### 1. *Anlagerung von Azodicarbonsäurediäthylester an Anilin.*

*Bildung von Phenylldicarboxäthyltriazan,*



Zur Gewinnung größerer Mengen des von O. Diels und P. Fritzsche<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Additionspro-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3018 (1911).

duktes aus Anilin und Azoester werden 40 g von dem letzteren mit 21 g frisch destilliertem Anilin gemischt und an einem kühlen Ort 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit wird leichte Gasentwicklung beobachtet, und unter langsamer Erwärmung wird die anfangs dünnflüssige, tiefrote Flüssigkeit allmählich dickflüssiger und erstarrt schließlich vollkommen zu einer zähen Masse. Diese wird mehrere Stunden mit 50 prozentiger Essigsäure unter Eiskühlung behandelt und dadurch in einen dunkelgelben Krystallbrei verwandelt, der scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet wird. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird die Verbindung rein in Form farbloser Blättchen und Prismen erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 28 g, an reinem jedoch nur etwa 11 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

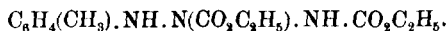
0,1071 g gaben 0,212 CO<sub>2</sub> und 0,061 H<sub>2</sub>O.

0,1531 g „ 21 ccm Stickgas bei 17° und 742 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	53,93	53,83
H	6,37	6,4
N	15,73	15,85

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 138°. Sie ist nahezu unlöslich in absolutem Äther, 50 prozentiger Essigsäure, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

## 2. *p*-Tolyldicarboxäthyltriazan,



In 14 g Azodicarbonsäurediäthylester werden 8,4 g *p*-Toluidin unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Nach einiger Zeit wird die braunrote Flüssigkeit dickflüssiger und erstarrt nach mehreren Stunden zu einer festen, orangeroten, körnigen Masse, die nach zweimaligem Verreiben mit kaltem Alkohol, scharfem Absaugen und Waschen mit wenig eiskaltem Alkohol vollkommen farblos

erhalten wird. Die Ausbeute an dem reinen Produkte beträgt etwa 9 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet.

0,098 g gaben 0,199  $\text{CO}_2$  und 0,061  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,154 g „ 26,6 ccm Stickgas bei  $19^\circ$  und 764 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3$	Gef.
C	55,38	55,51
H	6,96	6,76
N	14,69	14,94

Die Verbindung bildet farblose Blättchen, die bei  $113^\circ$  schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, nahezu unlöslich in Äther.

Wird sie in kleinen Portionen in auf  $0^\circ$  abgekühlte, rauchende *Salzsäure* eingetragen, so entsteht eine dunkelrote Lösung und man beobachtet eine ziemlich starke Gasentwicklung. Aus der salzsauren Lösung wird durch Ammoniak reines p-Toluidin in theoretischer Menge abgeschieden.

Auch bei dem Versuch einer *Acetylierung* wird das Triazanderivat gespalten. Man erhält neben Azodicarbonsäureester lediglich Acet-p-toluid: 4 g der Additionsverbindung werden mit 8 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt. Bei langsamer Abkühlung scheiden sich große, weiße Krystalle ab, die auf der Nutsche scharf abgesaugt werden. Aus dem Filtrat läßt sich nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids im Vakuum etwa 1 g reiner Azodicarbonsäureester zurückgewinnen. Die abfiltrierten weißen Krystalle scheiden sich aus siedendem Alkohol beim Abkühlen in langen, weißen Nadeln aus, die sich als Acet-p-toluid erweisen. Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt 2,5 g.

*Thermische Zersetzung des p-Tolyldicarboxäthyltriazans.*

Werden 65 g der in der Überschrift genannten Verbindung mit 130 ccm Toluol am Rückflußkühler etwa

1½ Stunden bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht, so färbt sich die Lösung dunkelrot, und beim Abkühlen scheiden sich etwa 14 g Hydrazoester ab. Nach dem Absaugen dieser Verbindung werden 130 ccm Toluol bei 110° abdestilliert, wobei ein dickflüssiges, dunkelrotes Öl zurückbleibt, das bei einem Vakuum von 12 mm der Destillation unterworfen wird. Man fängt hierbei zwei Fraktionen:

1. von 95—140°,
2. von 140—160°

auf.

Die erste Fraktion wird nochmals vorsichtig destilliert. Unter 12—13 mm Druck geht dabei von 95—110° ein hellgelbes Öl über, das in der Vorlage zu farblosen, prismatischen Krystallen erstarrt. Von 120—140° destilliert ein hellrotes Öl über.

Die farblosen Krystalle, die in fast allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind, werden auf Ton abgepreßt, zur Reinigung in Benzol gelöst und mit Petroläther sehr vorsichtig wieder ausgefällt. Sie schmelzen bei 52°; doch reichte ihre Menge zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

Das im Vakuum von 120—140° übergehende Öl wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt. Dabei geht ein geringer Teil in Lösung und man erhält aus dieser mit überschüssigem Alkali p-Toluidin.

Das bei der Behandlung mit Schwefelsäure ungelöst zurückbleibende rote Öl wird mit Äther aufgenommen und aus der Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Äther im Vakuum abgedunstet. Sodann wurde das zurückbleibende Öl zur Analyse durch nochmalige Destillation unter 12 mm Druck bei 128—132° gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 14 g.

0,2048 g gaben 0,494 CO<sub>2</sub> und 0,132 H<sub>2</sub>O.

0,188 g „ 0,468 CO<sub>2</sub> „ 0,124 H<sub>2</sub>O.

0,1285 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

0,128 g „ 8 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}O_2N$		Gef.
C	67,00	65,81	67,91
H	7,81	7,21	7,38
N	7,84	7,51	7,21

Das Öl besitzt einen schwach anisartigen Geruch, siedet unzersetzt bei 243—247° und hat nach den Analysenzahlen die Zusammensetzung des *Äthylesters der p-Methylcarbanilsäure*.

Die zweite Fraktion von der ersten Destillation, die unter 12 mm Druck bei 140—160° aufgefangen wurde, stellt ein tiefrotes Öl dar, das in der Vorlage zu gelblichroten Krystallen erstarrt und an den Gefäßwänden in hellgelben Blättchen sublimiert. Diese Substanz — sie ist mit p-Azotoluol identisch — wird zunächst auf Ton gestrichen, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert und bildet dann glänzende, orangegefärbte Prismen, die bei 140° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 4—5 g. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,128 g gaben 0,373  $CO_2$  und 0,083  $H_2O$ .

0,178 g „ 21 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gef.
C	80,00	79,77
H	7,00	7,26
N	13,00	13,21

#### IV. Azoester und p-Xylidin. (Mit Herrn Eckelmann.)

##### 3-Amino-6-(dicarboxäthyl)hydrazino-1,4-dimethylbenzol.

Beim Vermischen von 5,5 g p-Xylidin mit 8,7 g Azodicarbonsäureester beobachtet man eine starke Wärmeentwicklung, die Temperatur steigt bis auf 80°, die Flüssigkeit nimmt eine tiefrote Farbe an, verdickt sich mehr und mehr und erstarrt schließlich zu einer durchsichtigen, kolophoniumartigen, spröden Masse. Wird diese mit absolutem Äther behandelt, so geht sie in Lösung; alsbald aber beginnt die Abscheidung einer farblosen, feinkörnigen Substanz, die nach mehrstündigem Kühlen in Eis abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wird.



Zur Reinigung wurde das Rohprodukt, dessen Menge gegen 11 g beträgt, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,1615 g gaben 0,3362 CO<sub>2</sub> und 0,1016 HO<sub>2</sub>.

0,1322 g „ 16,25 cem Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	56,92	56,78
H	7,17	7,04
N	14,23	14,39

Die Verbindung schmilzt bei 117°.

Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Äther und Tetrachlorkohlenstoff ziemlich löslich. Aus siedendem Acetonitril scheidet sich beim Abkühlen eine prächtig krystallisierende Substanz aus, die 1 Molekül Krystallacetonitril enthält und bei 84° schmilzt.

0,1702 g gaben 0,3579 CO<sub>2</sub> und 0,1108 H<sub>2</sub>O.

0,0757 g „ 11,1 cem Stickgas bei 21° und 767,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	Gef.
C	57,14	57,35
H	7,14	7,29
N	16,66	16,88

Beim fünfstündigen Erhitzen im Vakuum auf 80° entweicht das Acetonitril quantitativ, und es bildet sich die bei 117° schmelzende Verbindung.

Zur Herstellung des *salzsauren Salzes* wird 1 g der reinen, bei 117° schmelzenden Base in 2 cem verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Das beim Abkühlen in schön krystallinischer Form sich abscheidende Salz wurde auf Ton abgepreßt und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1463 g gaben 0,2701 g CO<sub>2</sub> und 0,0882 H<sub>2</sub>O.

0,0907 g „ 10,02 cem Stickgas bei 22° und 778,3 mm Druck.

0,0968 g „ 0,0435 AgCl.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> .HCl	Gef.
C	50,68	50,35
H	6,63	6,74
N	12,64	12,34
Cl	10,71	11,12

Das *Oxalat* — durch Lösen der Base in einer kalt-gesättigten, wäßrigen Oxalsäurelösung bei gelinder Wärme dargestellt — bildet farblose, kleine Krystallkörner, die bei 176° schmelzen und zur Analyse im Vakuum über Phosphorperoxyd bei 100° getrocknet wurden.

0,0740 g gaben 0,1434 CO<sub>2</sub> und 0,0436 H<sub>2</sub>O.

0,0340 g gaben 3,76 ccm Stickgas bei 21° und 772,9 mm Druck.

	Ber. für (C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	Gef.
C	52,94	52,73
H	6,47	6,59
N	12,35	12,82

*Acetylverbindung des 3-Amino-6-(dicarboxäthyl)-hydrazino-1,4-dimethylbenzols.*

Werden 3 g der Base in 5 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme gelöst, so krystallisiert beim Abkühlen die Acetylverbindung in farblosen, verfilzten Krystallen aus, die zur Reinigung am besten aus wenig siedendem Acetonitril umgelöst werden und dann bei 193° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,0749 g gaben 0,1558 CO<sub>2</sub>.

0,1225 g „ 0,0749 H<sub>2</sub>O.

0,1356 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 19° und 764,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	56,96	56,73
H	6,82	6,84
N	12,46	12,83

*Verseifung des 3-Amino-6-(dicarboxäthylhydrazino-1,4-Dimethylbenzols mit Jodwasserstoff zu 3,6-Diamino-1,4-Dimethylbenzol.*

5 g der in der Überschrift genannten Verbindung werden in 10 ccm Eisessig im Kohlensäurestrom gelöst, 12,5 ccm rauchende Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) hinzugetropt und das ganze unter allmählicher, langsamer Steigerung der Temperatur einer vorsichtigen Destillation unterworfen. Sobald die Temperatur auf

etwa 95° gestiegen ist, wird die Destillation unterbrochen. Der Rückstand bildet dann eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen prächtig ausgebildete Krystalle abscheiden. Ihre Menge beträgt nach dem Absaugen auf Glaswolle und Abpressen auf Ton 7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus wenig siedender, 75—80prozentiger Essigsäure umkrystallisiert und die hierbei herauskommenden, prächtig flimmernden, schwach gelb gefärbten Blättchen zur Analyse im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1484 g gaben 0,1337 CO<sub>2</sub> und 0,0456 H<sub>2</sub>O.  
 0,1247 g „ 7,65 ccm Stickgas bei 13,5° und 770 mm Druck.  
 0,1056 g „ 0,1263 AgJ.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> (HJ) <sub>2</sub>	Gef.
C 24,5	24,57
H 3,57	3,44
N 7,14	7,32
J 64,78	64,78

Zur Gewinnung des freien Diamins werden 2 g des jodwasserstoffsäuren Salzes in 5 ccm Wasser gelöst und mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak (3 ccm) versetzt. Das abgeschiedene Produkt wird auf Ton abgepreßt und aus siedendem, 50prozentigen Alkohol umkrystallisiert, aus dem es sich in prächtigen, langen, schwach gelblich gefärbten Prismen abscheidet. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1130 g gaben 0,2923 CO<sub>2</sub>.  
 0,1154 g „ 0,0925 H<sub>2</sub>O.  
 0,1042 g „ 18,6 ccm Stickgas bei 17° und 755,4 mm Druck.

Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C 70,59	70,55
H 8,82	8,97
N 20,59	20,56

Die Verbindung schmilzt bei 147—148° und gibt in essigsaurer Lösung mit Ferrichlorid eine intensive Grünfärbung. Sie ist identisch mit 3,6-Diamino-1,4-Dimethylbenzol.

*Überführung von 3-Amino-6-(dicarboxäthyl)hydrazino-1,4-dimethylbenzol in p-Xylochinon.*

Werden 0,5 g der in der Überschrift genannten Verbindung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure verrieben, so weist eine starke Erwärmung auf den Eintritt einer Reaktion hin. Wird nach ihrer Beendigung mit 1 ccm Wasser versetzt und die Reaktionsflüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, so geht reines p-Xylochinon in guter Ausbeute (0,2 g) in schönen, gelbbraunen Prismen vom Schmelzp. 126° über.

*Anlagerung von 2 Molekülen Azoester an 1 Molekül p-Xylidin.*

Werden 3 g p-Xylidin mit 8 g Azodicarbonsäurediäthylester und 10 ccm absolutem Äther 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so krystallisiert beim Abkühlen ein Produkt, das in unreinem Zustand bei 160° schmilzt. Zur Reinigung wurde es aus siedendem Alkohol umgelöst und zur Analyse bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1495 g	gaben	0,2810 CO <sub>2</sub>	und	0,0908 H <sub>2</sub> O.
0,1523 g	„	0,2846 CO <sub>2</sub>	und	0,0926 H <sub>2</sub> O.
0,1835 g	„	23,8 ccm Stickgas	bei 16,5° und 762 mm Druck.	
0,1433 g	„	19,7 ccm Stickgas	bei 21° und 751,6 mm Druck.	
	Ber. für	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>8</sub> N <sub>5</sub>		Gef.
C		51,18		51,26 50,96
H		6,61		6,79 6,80
N		14,93		14,75 14,49

Die Verbindung schmilzt in völlig reinem Zustande bei 168° unter stürmischem Aufschäumen. Von Säuren, wie von Alkalien wird sie leicht zersetzt. Beim Versuch, sie zu acetylieren, wird 1 Molekül Azoester abgespalten: 1 g der Substanz wird mit 1½ ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid kurze Zeit erhitzt. Die anfangs wasserklare Flüssigkeit färbt sich dabei allmählich intensiv rotgelb (Farbe des Azoesters), und beim Abkühlen krystallisiert eine Verbindung aus, die sich nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol durch

Krystallform und den bei  $193^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt als identisch mit der bereits beschriebenen Acetylverbindung des 3-Amino-6-(dicarboxäthyl)hydrazino-1,4-dimethylbenzols erweist.

## V. Azoester und tertiäre Naphthylamine.

(Mit Herrn Kleinfeller.)

### 1. Azoester und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin.

#### 2-Dimethylamino-1-(dicarboxäthyl)hydrazino-naphthalin.

Eine Lösung von 17,1 g Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin in 10 ccm 95prozentigem Alkohol wird zu 17,4 g Azoester (1 Mol.) hinzugegeben. Das Gemisch kühlt sich zunächst ab und färbt sich dunkelblutrot, beginnt aber nach einigen Minuten sich allmählich wieder zu erwärmen und aufzuhellen. Kühlt man dann unter gleichzeitigem Reiben mit dem Glasstabe durch eine gute Kältemischung stark ab, so gelingt es innerhalb kurzer Zeit, einen immer dicker und fester werdenden, gelblich gefärbten Krystallbrei zu erhalten. Man preßt ihn auf Ton ab und krystallisiert das Rohprodukt (31 g) aus siedendem Methylalkohol oder Acetonitril um. Ausbeute an der ganz reinen Substanz 25 g (= 70 Proz. d. Theorie). Zur Analyse wurde sie im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,1237 g gaben 0,2858  $\text{CO}_2$  und 0,0772  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0868 g „ 0,2010  $\text{CO}_2$  und 0,0540  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1789 g „ 19,1 ccm Stickgas bei  $17^{\circ}$  und 760 mm Druck.

0,0934 g „ 9,74 ccm Stickgas bei  $21^{\circ}$  und 774 mm Druck.

Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$

Gef.

C	62,58	63,03	63,17
H	6,71	6,94	6,96
N	12,17	12,35	12,12

Die Verbindung stellt farblose, sechsseitig begrenzte, tafelige Krystalle vom Schmelzp.  $163,5$  dar. Sie zeichnet sich durch ungemeine Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser, Äther und Petroläther aus. Von den in Wasser äußerst leicht löslichen und zur Verschmierung neigenden Salzen eignet

sich zur Charakterisierung vor allem das *Perchlorat*. Zu seiner Darstellung wird eine Lösung von 3,5 g des Additionsproduktes in 50 ccm Alkohol mit 1,2 ccm 70prozentiger Überchlorsäure (spez. Gew. 1,67) versetzt, die Flüssigkeit mit 150 ccm Wasser verdünnt und das Salz durch Eiskühlung und Reiben zur allmählichen Krystallisation gebracht. Es läßt sich aus 25prozentigem, mit etwas Überchlorsäure versetzten Alkohol umkrystallisieren (Ausbeute 3,8 g) und wurde zur Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet.

0,2493 g gaben 0,4344 CO<sub>2</sub> und 0,1187 H<sub>2</sub>O.

0,1827 g „ 15,42 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

0,1971 g „ 0,0644 AgCl.

0,2222 g „ 0,0732 AgCl.

	Ber. für C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> N <sub>3</sub> Cl	Gef.	
C	48,48	47,54	—
H	5,43	5,33	—
N	9,43	9,65	—
Cl	7,96	8,08	8,12

Das Perchlorat krystallisiert in farblosen, sechsseitigen, optisch zweiachsigen Tafeln vom Schmelzp. 124°. Spielend löslich ist es in verdünnten Säuren, Alkohol und Aceton, in den übrigen Lösungsmitteln mehr oder weniger schwer löslich. Von den sonstigen Eigenschaften des Salzes ist hervorzuheben, daß es stark hygroskopisch und explosiv ist.

*Methylierung des 2-Amino-1-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalins zum 2-Dimethylamino-1-(dicarboxäthyl)hydrazinonaphthalin.*

Man erhitzt 1 g der bereits früher<sup>1)</sup> beschriebenen Base mit 1,5 g Jodmethyl und 2 ccm 10prozentiger Natronlauge im Einschlußrohr 6 Stunden auf 100°. Das hierbei entstandene Reaktionsprodukt, gereinigt durch Umkrystallisation aus siedendem Methylalkohol, erweist sich in jeder Hinsicht als identisch mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung.

<sup>1)</sup> a. a. O.

2. Azoester und Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin.

## 1-Dimethylamino-4-(dicarboxymethyl)-hydrazino-naphthalin.

Werden 10 g Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin (verdünnt durch 5 ccm Alkohol) und 9 g Azodicarbonsäuredimethylester (1 Mol.) vermischt, so dauert es einige Minuten, ehe eine Reaktion stattfindet. Plötzlich färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot, dann fast schwarz und erhitzt sich bis zum Sieden des Alkohols. Beim Abkühlen wird die nunmehr hellrote Masse zähe und erstarrt im Verlauf zweier Tage — nach Impfung mit bereits vorhandenen Krystallen in einigen Minuten — krystallinisch. Zur Reinigung löst man das auf Ton abgepreßte, weißgraue Rohprodukt (17,5 g) in der doppelten Menge Eisessig und läßt die Lösung in einer feuchten Atmosphäre stehen. Die Ausbeute an der auf diese Weise gereinigten Substanz beträgt 10 g (= 55 Proz. d. Theorie). Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,3041 g gaben 0,6729 CO<sub>2</sub> und 0,1625 H<sub>2</sub>O.

0,1515 g „ 17,25 ccm Stickgas bei 23° und 769 mm Druck.

Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>

Gef.

C	60,54	60,36
---	-------	-------

H	6,03	5,98
---	------	------

N	13,25	13,02
---	-------	-------

Die Verbindung bildet farblose, vierseitige Täfelchen von monoklinem Habitus, die bei 154° schmelzen. Sie sind äußerst schwer löslich in Wasser, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff; von den meisten anderen Lösungsmitteln werden sie dagegen leicht aufgenommen.

Die Salze sind noch leichter löslich und daher noch schwieriger in reinem Zustand zu gewinnen, als die der isomeren Base. Zur Darstellung des *salzsauren Salzes* leitet man in eine, mit der zehnfachen Menge absoluten Äthers verdünnte, Lösung der Base in wenig Benzol unter Eiskühlung sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas ein. Der hierbei ausfallende, dichte, weiße, mikrokristallinische Niederschlag zerfließt nach dem Abfiltrieren und Waschen

mit Äther alsbald an der Luft, wenn nicht für schnelle Trocknung im Vakuum gesorgt wird.

Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

0,1121 g gaben 0,0454 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{20}O_4N_3Cl$	Gef.
Cl	10,02	10,02

Beim Erhitzen im Kapillarrohr beginnt sich das Salz bereits bei 100° zu zersetzen. Der Schmelzpunkt liegt bei 154° — dem der freien Base.

### 3. Azoester und Monomethyl- $\alpha$ -naphthylamin.

#### 1-Monomethylamino-4-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalin.

Fügt man 1,5 g Monomethyl- $\alpha$ -naphthylamin zu 1,5 g Azodicarbonsäuredimethylester (1 Mol.), der mit wenig Alkohol verdünnt worden ist, hinzu, so färbt sich das Gemisch sofort dunkelrot und erwärmt sich gleichzeitig so stark, daß der Alkohol ins Sieden gerät. Das zunächst zähe Reaktionsprodukt wird beim Verreiben mit Äther krystallinisch. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Eisessig umkrystallisiert und zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1280 g gaben 0,2772 CO<sub>2</sub> und 0,0688 H<sub>2</sub>O.

0,1148 g „ 13,84 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{17}O_4N_3$	Gef.
C	59,37	59,08
H	5,65	6,01
N	13,86	13,94

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 193°.

#### Methylierung des 1-Amino-4-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalins.

Das für diesen Versuch nötige Ausgangsmaterial wird ganz entsprechend den beim  $\beta$ -Naphthylamin gemachten Angaben aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Azodicarbonsäuredimethylester glatt gewonnen. Es bildet hellrosa gefärbte, kurze Prismen, die bei 203—204° schmelzen.

Die Methylierung der Base muß, um Verschmierung



zu vermeiden, bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden: 3 g der Base werden mit 4,5 g Jodmethyl im Einschlußrohr 8 Stunden lang auf 70—80° erhitzt. Das Reaktionsprodukt löst man in heißem Wasser und fällt die filtrierte Flüssigkeit mit Ammoniak, wobei sich ein zunächst amorpher Niederschlag ausscheidet. Wird er mit 50prozentiger Essigsäure durchgeknetet, so verwandelt er sich in ein krystallinisches Produkt, das zu etwa  $\frac{2}{3}$  aus der Monomethyl-, zu  $\frac{1}{3}$  aus der Dimethylverbindung besteht. Die Trennung der beiden Körper erfolgt entweder durch Krystallisation des Gemisches aus Eisessig, wobei sich das Monomethylderivat abscheidet, während die aus dem Filtrat durch Wasser wieder amorph abgeschiedene Dimethylverbindung aus Acetonitril umkrystallisiert wird, oder durch fraktionierte Krystallisation des Gemisches aus Acetonitril.

Zur Analyse wurden beide Substanzen im Vakuum bei 100° getrocknet.

1. Monomethylverbindung.

0,1428 g gaben 0,3112 CO<sub>2</sub> und 0,0780 H<sub>2</sub>O.

0,1284 g „ 15,28 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	59,37	59,45
H	5,65	6,11
N	13,86	13,80

2. Dimethylverbindung.

0,0966 g gaben 0,2144 CO<sub>2</sub> und 0,0550 H<sub>2</sub>O.

0,1383 g „ 15,72 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	60,54	60,55
H	6,03	6,36
N	13,25	13,31

Die beiden durch Methylierung des 1-Amino-4-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalins entstandenen Derivate sind rosagrau gefärbt, trotz der verschiedenen Färbung aber mit den entsprechenden, bereits beschriebenen, additionell erhaltenen Verbindungen identisch.

**B. Additionsprodukte aus Aminen mit anderen Azoestern, mit substituierten Azodicarbonamiden und mit Azodibenzoyl.**

**I. Azodicarbonsäuredimethylester und  $\beta$ -Naphthylamin.**

(Mit Herrn Wackermann.)

*2-Amino-1-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalin.*

Man löst 10 g reines  $\beta$ -Naphthylamin in 25 ccm warmem Alkohol und fügt 10 g Azodicarbonsäuredimethylester in mehreren Portionen hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, erhitzt sich bis zum Sieden und scheidet bereits vor dem Hinzutreten der gesamten Estermenge körnige Krystalle aus. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Krystallbrei abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt 15 g. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert und die reine Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,1208 g gaben 0,2573 CO<sub>2</sub> und 0,0571 H<sub>2</sub>O.

0,1392 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	58,13	58,11
H	5,19	5,28
N	14,53	14,77

Die Verbindung bildet hell lachsfarbige, glänzende Krystalle, die in feiner Verteilung weiß aussehen und bei 210° schmelzen. Sie ist in siedendem Acetonitril, Alkohol und Eisessig leicht, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

*2-Acetylamino-1-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalin.*

Wenn man 2 g der soeben beschriebenen Verbindung mit 7 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid erwärmt, so scheidet sich, noch ehe alles in Lösung gegangen ist, unter lebhafter Reaktion ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, auf Ton abgepreßt, aus Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol ausgewaschen wird.

Man erhält so farblose, nadelförmige Krystalle in einer Ausbeute von 2 g, die zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet wurden.

0,1356 g	gaben 0,2890 CO <sub>2</sub> und 0,0640 H <sub>2</sub> O.
0,1284 g	„ 14,1 ccm Stickgas bei 19° und 755 mm Druck.
	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>
C	58,01
H	5,26
N	12,69
	Gef.
	58,14
	5,28
	12,66

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 244°.

*Salzsaures Salz der Base C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>.*

Werden 2 g der Base mit 3 ccm konz. Salzsäure schwach erwärmt, so entsteht eine tiefrote Lösung, aus der sich eine violett gefärbte Substanz abscheidet, deren Menge nach dem Abpressen auf Ton 2,2 g beträgt. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig, mit Salzsäure angesäuertem, Methylalkohol zeigt das Produkt eine nahezu rein weiße Farbe. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1197 g	gaben 0,2278 CO <sub>2</sub> und 0,0542 H <sub>2</sub> O.
0,1410 g	„ 15,65 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.
0,1521 g	„ 0,0168 Cl.
	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Cl
C	51,61
H	4,92
N	12,9
Cl	10,91
	Gef.
	51,92
	5,07
	12,86
	11,05

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 218°.

Werden 0,5 g davon mit etwa 15 ccm Wasser drei Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, so hinterbleibt ein weißes, krystallinisches Produkt, das bei 210° schmilzt und mit der Base C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> identisch ist. Die Ausbeute an der letzteren ist nahezu quantitativ.

*Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol und Kohlendioxyd aus dem 2-Amino-1-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalin unter Bildung eines neuen Ringes.*

Beim dreistündigen Kochen von 5 g des Additions-

produktes mit 15 ccm Piperidin am Rückflußkühler tritt allmählich Lösung unter Bildung einer tiefroten Flüssigkeit ein. Wird diese nach dem Abkühlen mit 50-prozentiger Essigsäure angesäuert, so beginnt alsbald die Krystallisation, und man erhält etwa 3 g eines Produktes, das nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Eisessig schöne, hellbräunliche Prismen bildet. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1253 g gaben 0,3043 CO<sub>2</sub> und 0,0537 H<sub>2</sub>O.

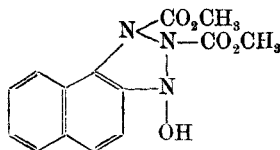
0,1379 g „ 25,95 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ON <sub>3</sub>	Gef.
C	66,33	66,25
H	4,52	4,79
N	21,10	21,26

Die Verbindung schmilzt bei 315°.

Sie ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich. In Alkalien löst sie sich leicht zu Flüssigkeiten, die sich durch prächtige violette Fluorescenz auszeichnen und aus denen man beim Ansäuern das Additionsprodukt unverändert zurückerhält.

*Oxydation des 2-Amino-1-(dicarboxymethyl)hydrazinonaphthalins zur Verbindung*



Zu einer schwach siedenden Lösung von 1 g des Additionsproduktes in 2,5 ccm Eisessig fügt man 1,5 ccm Perhydrol hinzu und erhitzt noch kurze Zeit weiter, wobei sich etwa entstehende Niederschläge unter Gasentwicklung wieder auflösen. Nach dem Abkühlen preßt man die ausgefallene Krystallmasse auf Ton ab und krystallisiert sie vorsichtig aus Eisessig um. Man gewinnt sie dabei in schönen, glänzenden Prismen von braungelber Farbe. Die Ausbeute beträgt 0,2—0,25 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1328 g gaben 0,2694 CO<sub>2</sub> und 0,0512 H<sub>2</sub>O.

0,1307 g „ 15,7 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	55,45	55,84
H	4,29	4,31
N	13,8	13,9

Die Verbindung schmilzt bei 117°.

Sie löst sich nur schwer und im allgemeinen unter Zersetzung in organischen Lösungsmitteln.

## II. Azodicarbondimethyl- bzw. -diäthylamid mit

1.  $\alpha$ -Naphthylamin,
2.  $\beta$ -Naphthylamin.

(Mit Herrn Sörensen.)

### *1-Amino-4-(dicarbomethylamido)hydrazinonaphthalin.*

Werden 2 g  $\alpha$ -Naphthylamin mit 2 g Azodicarbondimethylamid in alkoholischer Lösung 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so färbt sich die Lösung dunkelrot, und nach dem Abkühlen in Eis schieden sich weiße Krystalle ab, die zur Reinigung zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden müssen. Ausbeute 2,5 g. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1143 g gaben 0,2465 CO<sub>2</sub> und 0,0594 H<sub>2</sub>O.

0,1871 g „ 38,5 ccm Stickgas bei 16° und 762 mm Druck.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	Gef.
C	58,54	58,83
H	5,92	5,82
N	24,39	24,37

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 214°.

### *1-Amino-4-(dicarbäthylamido)hydrazinonaphthalin.*

Wird eine Lösung von 1 g  $\alpha$ -Naphthylamin in wenig Alkohol mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von 1,25 g Azodicarbondiäthylamid gekocht, so tritt alsbald Krystallabscheidung ein, die sich schnell vermehrt, bis

sich die Reaktionsmasse in einen Krystallbrei verwandelt. Dieser wird nach dem Erkalten abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man in einer Ausbeute von 1,5 g kleine weiße Nadeln vom Schmelzpt.  $213^{\circ}$  erhält. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,1048 g gaben 0,2344  $\text{CO}_2$  und 0,0609  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1320 g „ 24,95 ccm Stickgas bei  $14^{\circ}$  und 751 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_5$	Gef.
C	60,95	61,02
H	6,67	6,50
N	22,22	22,22

Das *salzsaure Salz* dieser Verbindung — eine wenig charakteristische Verbindung — beginnt bereits bei  $160^{\circ}$  sich zu zersetzen, schmilzt aber erst gegen  $285^{\circ}$ . Wird eine Probe davon mit einer reichlichen Menge Wasser einige Zeit geschüttelt, so erhält man eine klare, sauer reagierende Lösung. Wird diese gekocht, so hydrolysiert das Salz vollständig und die Base fällt wieder aus. Ihre Reinheit wurde durch den Schmelzpunkt kontrolliert.

*Überführung der aus  $\alpha$ -Naphthylamin mit Azodicarbondimethyl- bzw. -diäthylamid entstehenden Additionsprodukte in  $\alpha$ -Naphthochinon.*

Für diese Umwandlung ist es keineswegs nötig, die Additionsprodukte zunächst in 1,4-Naphthylendiamin überzuführen, vielmehr lassen sie sich durch Oxydation direkt in  $\alpha$ -Naphthochinon verwandeln. Sie werden zu diesem Zwecke mit Bichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und mit Wasserdampf destilliert. Aus beiden Produkten bildet sich dann das flüchtige und stark riechende  $\alpha$ -Naphthochinon und findet sich teils im Kühler, teils in der zurückbleibenden Flüssigkeit.

*2-Amino-1-(dicarbomethylamido)hydrazinonaphthalin.*

Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 6 g  $\beta$ -Naphthylamin mit 6 g Azodicarbondimethylamid am

Rückflußkühler färbt sich die Flüssigkeit allmählich rot, und nach etwa einer Stunde beobachtet man die Abscheidung der ersten Krystalle, deren Menge sich allmählich vermehrt. Wenn nach ungefähr zweistündigem Sieden das Stoßen der Flüssigkeit zu heftig wird, filtriert man heiß ab und erhitzt das Filtrat noch eine weitere Stunde zum Sieden. Nunmehr wird wieder heiß abgesaugt und die beiden Krystallportionen, von denen die erste 8,5 g, die zweite 2 g beträgt, miteinander vereinigt. Die so gewonnene Substanz, die bei  $230^{\circ}$  schmilzt, wurde zur Analyse im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,1465 g gaben 0,3152  $\text{CO}_2$  und 0,0779  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1385 g „ 28,2 ccm Stickgas bei  $16^{\circ}$  und 763 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_5$	Gef.
C	58,54	58,70
H	5,92	5,95
N	24,39	24,15

*Abspaltung von Methylamin aus dem 2-Amino-1-(dicarbomethylamido)hydrazinonaphthalin unter Bildung eines Naphthimidazolonderivates.*

Werden 2,5 g, der in der Überschrift genannten Verbindung mit 20 ccm 33 prozentiger Kalilauge und 40 ccm 95 prozentigem Alkohol  $3\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht, so ist die zunächst kräftig einsetzende Entwicklung von Methylamin so gut wie beendet. Wird alsdann die gelb gefärbte Flüssigkeit abgekühlt und mit stark verdünnter Essigsäure versetzt, so beginnt nach kurzer Zeit die Krystallisation, und nach kurzem Stehen in Eis scheidet sich eine reichliche Menge farbloser Krystalle ab, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt werden. Die Ausbeute beträgt 1,85 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

0,0996 g gaben 0,2216  $\text{CO}_2$  und 0,0416  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1122 g „ 20,9 ccm Stickgas bei  $18^{\circ}$  und 760 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_4$	Gef.
C	60,94	60,70
H	4,69	4,67
N	21,89	21,85

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 220–221°.

*Überführung des 2-Amino-1-(dicarbomethylamido)hydrazinonaphthalins mit Jodwasserstoff in 1,2-Naphthylenharnstoff (2-Keto-2,3-dihydro- $\alpha,\beta$ -naphthimidazol).*

2 g 2-Amino-1-(dicarbomethylamido)hydrazinonaphthalin werden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) einer langsamen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen. Nachdem ein Teil des Eisessigs abdestilliert ist, wird der durch Abscheidung von Jod braun gefärbte Rückstand abgekühlt. Dabei entsteht ein dicker Krystallbrei, der abgesaugt und zuerst mit wenig Eisessig, dann mit Äther gewaschen wird. Zur Reinigung wurde die Substanz aus siedender, 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1014 g gaben 0,2650 CO<sub>2</sub> und 0,0438 H<sub>2</sub>O.

0,1410 g „ 17,9 ccm Stickgas bei 17° und 755 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	71,74	71,30
H	4,35	4,83
N	15,16	14,85

0,1182 g gaben in 12,19 g Phenol 0,43° Depression.

0,0755 g „ „ 13,34 g „ 0,245° „

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
Molgew.	184	175,9      180,2

Die Verbindung beginnt sich gegen 340° zu zersetzen und schmilzt ziemlich scharf bei 377°.

*Darstellung von 1,2-Naphthylenharnstoff aus 1,2-Naphthylendiamin.*

3,5 g 1,2-Naphthylendiamin werden in 30 ccm Benzol gelöst und 10 ccm einer 20prozentigen Lösung von Phosgen in Toluol hinzugefügt. Der hierbei ausfallende Niederschlag wird zur Entfernung des gleichzeitig entstandenen salzsauren Diamins in verdünntem Ammoniak suspendiert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand wird aus viel siedender, 60prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, wobei man ein Produkt erhält, das in



Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen vollkommen übereinstimmt. Die Identität der beiden Stoffe wurde durch den Mischschmelzpunkt sowie durch die Analyse bewiesen.

0,1045 g gaben 0,2744 CO<sub>2</sub> und 0,0432 H<sub>2</sub>O.

0,1430 g „ 18,1 ccm Stickgas bei 16° und 763 mm Druck.

	Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> ON <sub>2</sub>	Gef.
C	71,74	71,63
H	4,35	4,63
N	15,16	15,01

### III. Anlagerung von Azodibenzoyl an Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin. (Mit Herrn Kleinfeller.)

Erwärmt man die gesättigte, absolut ätherische Lösung molekularer Mengen von Azodibenzoyl und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin eine halbe Stunde zum Sieden, engt dann die Flüssigkeit ein und filtriert nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Dibenzoylhydrazin ab, so erstarrt das mit Methylalkohol versetzte und daraufhin weiter eingeeengte Filtrat zu einem Krystallbrei, der neben viel Dibenzoylhydrazin aus einer Additionsverbindung von Azodibenzoyl und Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin besteht. Durch drei- bis viermalige Krystallisation aus Alkohol wird die Substanz vom Hydrazokörper getrennt und gereinigt. Die Ausbeute ist nur gering. Sie beträgt etwa 15 Proz. der theoretisch möglichen Menge. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum bei 100° getrocknet.

0,1580 g gaben 0,4428 CO<sub>2</sub> und 0,0850 H<sub>2</sub>O.

0,1202 g „ 10,84 ccm Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Ber. für C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	Gef.
C	76,26	76,46
H	5,66	5,88
N	10,27	10,46

Das Additionsprodukt bildet hell-lachsfarbene, bei 214—215° schmelzende, anscheinend hexagonale Rhomboeder und Prismen, die in Wasser und Äther unlöslich,

in Aceton, Benzol und Toluol verhältnismäßig leicht löslich sind.

Das *Chlorhydrat* wird als weiße, mikrokristallinische Fällung erhalten, wenn man unter Eiskühlung in eine mit der zehnfachen Menge absoluten Äthers verdünnte Lösung der Base in wenig Benzol trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Das Salz ist nach sofortiger, im Vakuum erfolgter Trocknung haltbar.

0,0954 g gaben 0,0324 AgCl.

	Ber. für $C_{26}H_{24}O_2N_3Cl$	Gef.
Cl	7,95	8,40

Zur Gewinnung der *Kaliumverbindung* werden 0,4 g des Additionsproduktes mit 30 ccm Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis sich alles gelöst hat, 0,4 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol hinzugegeben und die Flüssigkeit eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Zum Schluß wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert; beim Abkühlen in Eis scheidet sich die Kaliumverbindung in quantitativer Ausbeute ab und läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen.

0,1076 g (im Vakuum bei 100° getrocknet) gaben 0,0204  $K_2SO_4$ .

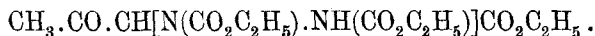
	Ber. für $C_{26}H_{22}O_2N_3K$	Gef.
K	8,74	8,51

Die Verbindung bildet farblose Stäbchen, die gegen 300° unter Zersetzung schmelzen.

### C. Additionsprodukte aus $\beta$ -Aminocrotonsäureester und Azoestern.

(Mit Herrn Fuldner.)

1. *Anlagerung von Azodicarbonsäurediäthylester an  $\beta$ -Amino-crotonsäureester. Abspaltung von Ammoniak aus dem Additionsprodukt: Bildung von  $\alpha$ -(Dicarboxäthyl)hydrazinoacetessigester.*



Wird eine Lösung von 2 g Azodicarbonsäureester in 3 ccm Methylalkohol mit 1,5 g  $\beta$ -Aminocrotonsäureester

versetzt, so tritt nach wenigen Augenblicken unter lebhafter, sich bis zum Sieden des Alkohols steigender Erwärmung Reaktion ein, und die orange Färbung der Flüssigkeit schlägt in Hellgelb um. Beim Abkühlen wird die Masse zäh, nimmt aber zunächst keine krystallinische Beschaffenheit an.<sup>1)</sup>

Sie wird daher ohne weitere Behandlung einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, wobei sie spröde und fest wird. Man gießt dann die Flüssigkeit ab und verreibt den Rückstand mit wenig Methylalkohol, wobei er krystallinisch wird.

Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und zur Reinigung mehrmals aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 3 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2180 g gaben 0,3808 CO<sub>2</sub> und 0,1305 H<sub>2</sub>O.

0,0998 g „ 8,3 cem Stickgas bei 20,6° und 766,5 mm Druck.

	Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	47,37	47,66
H	6,58	6,7
N	9,21	9,57

Die Verbindung schmilzt bei 75° und bildet langgestreckte Krystalltafeln, die sich besonders schön aus Benzol abscheiden. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie sehr leicht löslich, weniger in Benzol, Petroläther und Ligroin, von denen sie nur in der Wärme aufgenommen wird.

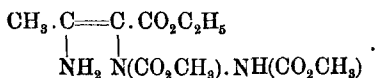
Auch in starker Salzsäure, konzentriertem, wäßrigem Ammoniak, sowie in starken Alkalilaugen löst sich die Substanz ohne Zersetzung und wird aus den Lösungen durch Verdünnen mit Wasser, bzw. beim Neutralisieren

---

<sup>1)</sup> Stellt man den Versuch in petrolätherischer Lösung an, so gelingt es nach längerem Stehen und Behandeln des Rohprodukts, mit Äther das Additionsprodukt in reinem krystallinischen Zustand zu gewinnen. Es schmilzt bei 88°.

mit verdünnter Salzsäure, als rasch erstarrendes Öl wieder abgeschieden.

2. *Anlagerung von Azodicarbonsäuredimethylester an  $\beta$ -Aminocrotonsäureester. Bildung von  $\alpha$ -(Dicarboxymethyl)-hydrazino- $\beta$ -aminocrotonsäureester.*



Beim Zusammenbringen von 5 g Azodicarbonsäuredimethylester und 4,4 g  $\beta$ -Aminocrotonsäureester setzt eine sehr lebhafte, schnell verlaufende Reaktion ein, die wie bei der Entstehung des im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Additionsproduktes mit einer Entfärbung des Azoesters verbunden ist. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer festen Masse, die beim Verreiben mit wenig Methylalkohol krystallinisch wird. Die Ausbeute beträgt 9 g, ist also nahezu quantitativ.

Beim Verarbeiten größerer Mengen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, in ätherischer Lösung zu arbeiten, da hierdurch die Heftigkeit der Reaktion gemildert und das Reaktionsprodukt direkt in krystallinischem Zustande gewonnen wird.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,1723 g gaben 0,2748 CO<sub>2</sub> und 0,0962 H<sub>2</sub>O.

0,1152 g „ 15 ccm Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>

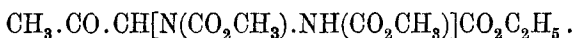
Gef.

C	43,64	43,51
H	6,18	6,25
N	15,27	15,04

Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen im Kapillarrohr bei 140°.

Sie ist in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, 50prozentiger Essigsäure und Eisessig reichlich löslich, schwer löslich dagegen in Äther, Petroläther und kaltem Benzol.

*Abspaltung von Ammoniak aus dem Additionsprodukt:  
Bildung von  $\alpha$ -(Dicarboxymethyl)hydrazinoacetessigester.*



a) Werden einige Gramme des Additionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so bildet sich zunächst ein Öl, das aber nach kurzer Zeit verschwindet. Beim Abkühlen scheidet sich eine farblose, krystallinische Substanz in reichlicher Menge aus, die zur Reinigung aus Methylalkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird.

0,0962 g gaben 0,1530  $\text{CO}_2$  und 0,0500  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,0992 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 20,5° und 769 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$	Gef.
C	43,48	43,89
H	5,8	5,81
N	10,15	10,14

Die reine Verbindung schmilzt bei 113°.

b) Werden 2 g Azoester mit 1,76 g Acetessigester zum Sieden erhitzt, so tritt lebhaftere Reaktion unter Entfärbung des Azoesters ein, und beim Abkühlen scheidet sich das Additionsprodukt als Krystallmasse aus. Sie wird mit wenig Methylalkohol angerieben und auf Ton abgepreßt. Ausbeute 2,8 g.

Nach dem Umkrystallisieren aus wenig siedendem Methylalkohol liegt der Schmelzpunkt der Verbindung bei 113°, und auch das Ergebnis einer Analyse bestätigt die Identität mit der unter a) beschriebenen Substanz.

0,0921 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 18,3° und 763,7 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_2$	Gef.
N	10,15	10,18

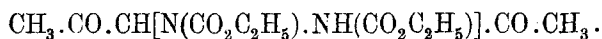
## D. Additionsprodukte aus Azoestern und Enolen.

1. *Anlagerung von Azodicarbonsäurediäthylester an Acetessigester. Bildung von  $\alpha$ -(Dicarboxäthyl)hydrazinoacetessigester.*

Werden molekulare Mengen von Azodicarbonsäurediäthylester und Acetessigester miteinander erwärmt, so

tritt nach kurzer Zeit lebhafte Reaktion ein, und das ausgezeichnet krystallisierende Reaktionsprodukt erweist sich durch den bei  $75^{\circ}$  liegenden Schmelzpunkt sowie durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit der bereits früher beschriebenen, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Anlagerungsprodukt von Azodicarbonsäurediäthylester auf  $\beta$ -Aminocrotonsäureester entstehenden Verbindung.

2. *Anlagerung von Azodicarbonsäurediäthylester an Acetylaceton. Bildung von  $\beta$ -(Dicarboxäthyl)hydrazinoacetylaceton,*



Molekulare Mengen von Acetylaceton und Azodicarbonsäurediäthylester werden mit *einer ganz kleinen Menge krystallisierten Kaliumacetats* bis zum Sieden erhitzt. Es setzt dann eine lebhaft verlaufende Reaktion ein, und nach wenigen Augenblicken verschwindet die Farbe des Azoesters. Beim Abkühlen erstarrt die Reaktionsflüssigkeit sofort zu einer weißen Krystallmasse, die auf Ton abgepreßt wird. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei  $80^{\circ}$  getrocknet.

0,2588 g gaben 0,4561  $\text{CO}_2$  und 0,1552  $\text{H}_2\text{O}$ .

0,1460 g „ 12,8 ccm Stickgas bei  $17,7^{\circ}$  und 750 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_2$	Gef.
C	48,17	48,08
H	6,57	6,71
N	10,23	10,01

Die Substanz bildet farblose, glänzende Nadelchen und schmilzt bei  $123^{\circ}$ .

*Anlagerung von Azodicarbonsäuredimethylester an Acetylaceton.*

3 g Azodicarbonsäuredimethylester, 2 g Acetylaceton und ganz wenig krystallisiertes Kaliumacetat werden miteinander erwärmt. Auch hier setzt die Reaktion bald

ein und verläuft unter Entfärbung des Azoesters in kurzer Zeit sehr lebhaft. Die beim Abkühlen sich in reichlicher Menge abscheidende farblose Krystallmasse wird zur Reinigung aus siedendem Wasser umkrystallisiert, wobei man farblose, verzweigte Krystallnadeln erhält. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0,2066 g gaben 0,3330 CO<sub>2</sub> und 0,1006 H<sub>2</sub>O.

0,2072 g „ 20,6 ccm Stickgas bei 20,3° und 760 mm Druck.

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Gef.
C	43,9	43,97
H	5,69	5,45
N	11,38	11,48

Die Verbindung, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich ist, schmilzt bei 120°.

---

[Mitteilungen aus dem Biochemischen Institut Heidelberg.]

## I. Über die Synthese aromatischer Arsinsäuren;

von *Heinrich Bart*.

(Eingelaufen am 8. Februar 1922.)

---

Durch die bis zum Januar 1910 bekannt gewordenen synthetischen Methoden konnte für die Heilung der Protozoenerkrankungen außer dem Atoxyl nur ein für die Therapie beim Menschen brauchbares Präparat gewonnen werden, die 4-Monoacetylamidophenylarsinsäure, deren Natriumsalz das sog. Arsacetin<sup>1)</sup> von Ehrlich zur Bekämpfung der Spirilloosen und Trypanosomenerkrankungen empfohlen wurde. Die an seine günstige therapeutische

---

<sup>1)</sup> Dasselbe kam jedoch neuerdings wieder als Arzneimittel zur Geltung, besonders bei der Behandlung gewisser Stoffwechselerkrankungen.