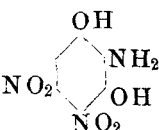


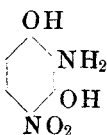
bräunlich-rothen Silbersalz des symmetrischen Dinitroresorcins deutlich unterscheidet

Den beiden eben beschriebenen Entstehungsweisen der Styphninsäure nach muss für dieselbe die Nölting-Collin'sche Formel angenommen werden.

Der von Benedikt und Hübl erhaltenen Styphnaminsäure würde

alsdann die Formel  zukommen, da jene beim Eliminiren

der Amidogruppe das symmetrische Dinitroresorcin liefert. Dem gleichfalls von diesen Forschern durch partielle Reduction des benachbarten Dinitroresorcins erhaltenen Nitroamidoresorcin, muss die Formel

 zuertheilt werden, denn beim Eliminiren der Amidogruppe

und gleichzeitigem Nitriren wird ebenfalls das symmetrische Dinitroresorcin gebildet.

Mülhausen i./E. École de chimie.

### 573. Paul Friedländer und P. Welmans: Zur Kenntniss des Dimethyl- und Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

[Eingegangen am 2. November.]

Die dem Dimethyl- und Diäthylanilin entsprechenden Verbindungen der Naphtalinreihe, das Dimethyl- und Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamin sind bisher nur sehr flüchtig untersucht. Landshoff<sup>1)</sup> erhielt das Dimethyl- $\alpha$ -naphtylamin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf  $\alpha$ -Naphtylamin, Hantzsch<sup>2)</sup> durch Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Methylalkohol. B. Smith<sup>3)</sup> stellte Diäthylnaphtylamin aus Naphtylamin, Bromäthyl und Alkohol dar und beschrieb die Reactions-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 638.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 4348.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 41, 180.

producte desselben mit Chlorkohlenoxyd. Darstellung wie Verhalten dieser letzteren Verbindung sind in hohem Grade auffallend. Wir haben deshalb die Versuche von B. Smith wiederholt und auch die Dimethylverbindung etwas eingehender untersucht. Nachstehend theilen wir zunächst diejenigen Reactionen mit, in denen sich beide Verbindungen den entsprechenden Anilinderivaten an die Seite stellen. Doch ergeben sich auch hier schon Unterschiede im Verhalten, die zur Beurtheilung der Bindungsverhältnisse im Naphtalinkern von Interesse sind.

Dimethyl- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{10}H_7N(CH_3)_2$ .

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt nahezu quantitativ nach den Angaben von Hantzsch (l. c.). Salzsäures  $\alpha$ -Naphtylamin wurde mit etwas mehr als 2 Molekülen Holzgeist 6—8 Stunden im Autoclaven auf  $170^\circ$  erhitzt (Maximaldruck 30—35 Atmosphären), das flüssige Reactionsproduct nach dem Uebersättigen mit Natronlauge und Abheben des Oels entweder über freiem Feuer oder mit gespanntem Dampf übergetrieben (Dimethylnaphtylamin ist ziemlich schwer mit Wasserdämpfen flüchtig) und einmal unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid fractionirt. Man erhält so ein wasserhelles Oel, das sich an der Luft allmählig braun färbt, eine schwach violette Fluorescenz zeigt und bei  $272\text{—}274^\circ$  (uncorrigirt) (Nölting<sup>1)</sup>  $266\text{—}267^\circ$ , die Angabe von Landshoff  $297^\circ$  scheint auf einem Druckfehler zu beruhen) siedet. Es besitzt ein auffallend starkes Brechungsvermögen (für Natriumlicht 1.624) und ist wenig schwerer als Wasser (specifisches Gewicht 1.0423 bei  $20^\circ$ ), in dem es sich nur unbedeutend löst. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt es sich ebenso wenig wie Dimethylanilin. Mit Schwefelsäure und Salzsäure bildet es leicht lösliche Salze. Dies Hydrochlorat vereinigt sich in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid, Chlorzink und Chlorkadmium zu Doppelsalzen, die in langen seideglänzenden weissen Nadeln krystallisiren. Das Platindoppelsalz scheidet sich in gelbrothen Blättchen aus, die die Zusammensetzung  $(C_{10}H_7N(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$  besitzen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.77	25.84 pCt.

Ferrocyankalium fällt aus heisser verdünnter Lösung einen unlöslichen krystallinischen Niederschlag, der sich an der Luft schnell blau färbt, mit Jodmethyl vereinigt sich die Base bei längerem Stehen schon in der Kälte zu dem von Landshoff (l. c.) beschriebenen Jodmethylat.

Amidodimethylnaphtylamin ( $\alpha_1 . \alpha_4$ )  $C_{10}H_6NH_2N(CH_3)_2$ .

Dies Paraamidoderivat der Base lässt sich nach zwei verschiedenen Methoden gewinnen: durch Reduction der weiter unten beschriebenen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2306.

Nitrosoverbindung und durch Spaltung der Azokörper, welche sich in normaler Weise durch Vereinigung von Diazoverbindungen mit Dimethylnaphtylamin bilden. So entsteht auf Zusatz eines Moleküls Diazosulfanilsäure zu einer essigsäuren Lösung der Base quantitativ Benzolsulfosäureazodimethylnaphtylamin als blauschwarzer Niederschlag, der sich in heissem Wasser schwierig mit rothvioletter, leicht in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst und aus heisser alkalischer Lösung durch Säuren in stahlblauen glänzenden Nadelchen abgeschieden wird. Ein Barytsalz von der Formel  $(C_{16}H_6N(CH_3)_2N:N C_6H_4SO_3)_2Ba$  fällt aus heisser ammiakalischer Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum in schwerlöslichen gelbrothen schimmernden Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	16.03	16.22 pCt.

Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dieser dem Helianthin entsprechende Azofarbstoff unter völliger Entfärbung in Lösung. Nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus Sulfanilsäure und dem Chlorzinndoppelsalz des Amidodimethylnaphtylamins besteht; letzteres lässt sich daraus nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Aether extrahiren; es bleibt nach dem Verdampfen desselben als gelblich gefärbtes Oel zurück, das wir bisher noch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnten. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem sie sich ölig abscheidet, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren. An der Luft oxydirt sie sich schnell zu einer blaugrünen harzigen Masse. Auch Platinchlorid wirkt in salzsaurer Lösung oxydirend. Wir stellten deshalb behufs Analyse durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat dar, welches sich schwer in Aether, Ligroin und Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löst und in spitzen Blättchen krystallisirt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NHC_2H_3ON(CH_3)_2$
C	73.24	73.64 pCt.
H	7.26	7.03 »
N	12.37	12.37 »

Die Verbindung schmilzt bei  $194-195^0$ , löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und liefert ein schwerlösliches Platindoppelsalz. Von starker Schwefelsäure wird sie beim Kochen verseift.

Nitrosodimethyl- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{10}H_6NON(CH_3)_2$  ( $\alpha^1\alpha^4$ ).

17 g Dimethylnaphtylamin wurden in 30 ccm Salzsäure gelöst und nach Zusatz von etwas Eis langsam unter Umrühren mit einer concentrirten Lösung von 7 g Natriumnitrit versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die anfangs braungelbe Flüssigkeit zu einem Brei feiner

hellgelber Nadeln, welche abgesaugt, in Alkohol in der Kälte gelöst und mit Aether ausgefällt wurden. Die Substanz, in welcher aller Wahrscheinlichkeit nach das salzsaure Nitrosodimethylnaphtylamin vorliegt, gab bei der Analyse nur annähernd stimmende Zahlen. Ihr Verhalten ist folgendes. Sie löst sich leicht in wenig Wasser mit schwach gelber Farbe, die beim Verdünnen in Folge von Dissociation intensiver wird; auf Zusatz von wenig Salzsäure wird die Flüssigkeit wieder heller. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein schwer lösliches Doppelsalz, das der Formel  $(C_{10}H_6NON(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$  zu entsprechen scheint.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.40	24.01 pCt.

Die wässrige Lösung trübt sich beim Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur und scheidet nach einiger Zeit einen braungelben Niederschlag ab. Aus der Lösung in Alkohol, von welchem die Verbindung auch in der Kälte leicht aufgenommen wird, scheiden sich ebenfalls nach kurzem Stehen braungelbe Nadeln ab. Die Flüssigkeit enthält salzsaures Dimethylamin, die Ausscheidung besteht in beiden Fällen aus reinem  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol, das durch seine Löslichkeit in Alkalien, durch seinen Schmelzpunkt etc. als solches charakterisirt wurde. Dieselbe Zersetzung erleidet die Substanz noch schneller beim Behandeln mit Alkalien. Auf Zusatz von verdünnter Sodalösung oder essigsaurem Natron zur salzsauren Lösung fällt zunächst ein öligler allmählich erstarrender braungelber Niederschlag (freies Nitrosodimethylnaphtylamin), welcher indessen schnell Dimethylamin entwickelt und in Nitrosonaphtol übergeht. Reductionsmittel (Zinnchlorür) führen das Nitrosodimethylnaphtylamin in das oben beschriebene Amidodimethylnaphtylamin über, das durch Umwandlung in seine Acetylverbindung als solches identificirt wurde.

Dieses Verhalten, sowie einige andere später zu besprechende Reactionen, berechtigen zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylnaphtylamin in der That ein Paranitrosoderivat entsteht. Bemerkenswerth ist bei der Verbindung im Vergleich mit Nitrosodimethylanilin die Leichtigkeit, mit welcher der Dimethylaminrest schon in saurer Lösung durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

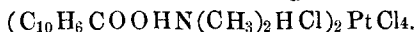
Dimethylnaphtylamin-carbonsäure  
 $C_{10}H_6COOHN(CH_3)_2 (\alpha^1 \alpha^4).$

Chlorkohlenoxyd wirkt auf Dimethylnaphtylamin bereits in der Kälte langsam ein; bei  $60-70^\circ$  verläuft die Reaction glatt. 2 Moleküle der Base wurden mit 1 Molekül Chlorkohlenoxyd gemischt und im zugeschmolzenen Rohr 3—4 Stunden auf  $60-70^\circ$  erhitzt, das feste Reactionsproduct mit Natron übersättigt, unangegriffenes Dimethyl-

naphtylamin durch Aether entfernt und aus der alkalischen Lösung die entstandene Carbonsäure durch Essigsäure gefällt. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, spiessigen Nadeln vom Schmp. 163—165° und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.10	72.49 pCt.
H	6.26	6.05 »

Die Säure löst sich sowohl in Alkalien, wie in verdünnten Mineralsäuren leicht auf und giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
Pt	23.35	23.19 pCt.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Eeden sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schlecht. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten Ammoniak und hinterlässt freie Säure. Kupfer und Silbersalz wurden als schwerlösliche amorphe Niederschläge erhalten, die sich beim Erwärmen zersetzen.

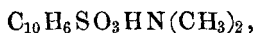
Die Carboxylgruppe befindet sich zum Dimethylaminrest höchst wahrscheinlich in der Parastellung. Die Säure vereinigt sich mit Diazoverbindungen, wie Diazobenzolsulfosäure, in alkalischer Lösung sehr leicht zu Azofarbstoffen, dieselben sind jedoch mit den aus Dimethylnaphtylamin darstellbaren identisch. Die aus Sulfanilsäure dargestellte Azosäure zeigte nach der Analyse ihres Baryumsalzes dieselbe Zusammensetzung wie die oben beschriebene, so dass die Azogruppe bei der Combination die Carboxylgruppe einfach zu eliminiren scheint.

#### Brom-, Nitro- und Sulfoderivate des Dimethylnaphtylamins.

Die eissigsäure Lösung des Dimethylnaphtylamins erwärmt sich auf Zusatz von 1 Molekül Brom (ein Ueberschuss wirkt oxydirend und verharzend) stark und gesteht beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von bromwasserstoffsäurem Monobromdimethylnaphtylamin, welches aus Wasser unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure in quadratischen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten wird. Die freie Base ist ein schweres in der Kälte nicht erstarrendes Oel, das sich gegen 260° unter lebhafter Reaction zersetzt (vergl. das analoge Verhalten des *p*-Bromdimethylanilins) und ein bedeutendes Refraktionsvermögen (für Natriumlicht 1.650) besitzt. Mit Diazoverbindungen vereinigt sich die Base nicht, weshalb sich vermuthlich das Bromatom zum Stickstoff in der Parastellung ( $\alpha^1 \alpha^4$ ) befindet. Das schwer lösliche Platindoppelsalz gab folgende Zahlen.

	Gefunden	Ber. f. $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$
Pt	21.60	21.41 pCt.

Eine Monosulfosäure des Dimethylnaphtylamins,



bildet sich bei gelindem Erwärmen der Base mit rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen derselben mit 4 Theile concentrirter auf  $150^\circ$ . Sie bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt eine intensiv grüne Fluorescenz. Die Natrium-, Kalium-, Calcium- und Baryumsalze wurden als feinkrystallinische Niederschläge erhalten. Letzteres entspricht der Formel:  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$ .

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.78	21.52 pCt.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylnaphtylamin ist eine sehr energische und muss durch starke Verdünnung mit Eisessig und Abkühlen auf  $0^\circ$  gemässigt werden. Es bilden sich hierbei wesentlich 2 Nitroproducte vom Schmelzpunkt  $87-88$  und  $126-128^\circ$ , die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander getrennt werden.

Die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

#### Condensation von Dimethylnaphtylamin mit aromatischen Aldehyden.

Bittermandelöl reagirt mit Dimethylnaphtylamin unter denselben Bedingungen in derselben Weise wie mit Dimethylanilin. Es bildet sich unter Wasseraustritt Tetramethyldiamidodinaphtylphenylmethan. Als wasserentziehende Mittel wandten wir mit gleichem Erfolg festes Chlorzink und wasserfreie Oxalsäure an und erhitzen damit Benzaldehyd und Dimethylnaphtylamin (im Verhältniss von 1 : 2 Mol.) während einiger Stunden auf  $110-120^\circ$ . Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt das Reactionsproduct als zähes Harz zurück, das sich in diesem Zustande leicht in Aether löst und nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten des Aethers in harzigen Krystallkrusten abscheidet. Zur weiteren Reinigung werden dieselben in möglichst wenig Benzol gelöst, und die Lösung mit Aether versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich dann die Verbindung in schön ausgebildeten farblosen glänzenden Krystallen aus, welche bei  $188-189^\circ$  schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot [\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$
C	87.01	86.51 pCt.
H	6.80	6.99 »
N	6.67	6.51 »

Sie löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff sowie in verdünnten Mineralsäuren. Aus salzsaurer Lösung fällt Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung  $\left\{ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl} \end{smallmatrix} \right\}_2 \text{PtCl}_4$ .

	Gefunden	Berechnet
Pt	15.03	15.02 pCt.

Auffallender Weise lässt sich die Verbindung unter den Bedingungen, unter welchen das analog zusammengesetzte Tetramethyldiamidotriphenylmethan in sein Carbinol, in Malachitgrün übergeht, nicht zu einem entsprechenden Farbstoff oxydiren. Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil u. s. w. wirken nicht in der erwarteten Richtung; der Grund hierfür kann darin liegen, dass die genannten Oxydationsmittel den Naphtylaminrest leichter angreifen als den Methanrest oder aber, was sehr unwahrscheinlich ist, dass der Eintritt des Benzaldehyds in das Molekül des Dimethylnaphtylamins nicht in die Parastellung zum Stickstoff erfolgt.

Wir stellten uns deshalb nach den Angaben von Boesneck<sup>1)</sup> zunächst Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd dar und liessen denselben in derselben Weise wie Benzaldehyd auf Dimethylnaphtylamin einwirken. Das so erhaltene Hexamethyltriamidodinaphtylphenylmethan bildet nach passender Reinigung weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$
C	83.60	83.72 pCt.
H	7.72	7.40 »
N	9.09	8.88 »

Auch diese Verbindung konnte bisher nicht in befriedigender Weise in Farbstoff übergeführt werden und dasselbe negative Resultat erhielten wir auch mit den Sulfosäuren obiger »Leukobasen«. Uebrigens lässt sich auch die Leukobase des Victoriablau's B, das Tetramethylphenyltriamidodiphenylnaphtylmethan, wie es scheint, nicht zurückoxydiren, so dass schon die Anwesenheit einer Naphtylamingruppe genügt, um die Oxydation vom Methanrest abzulenken.

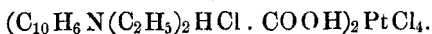
#### Diäthyl- $\alpha$ -naphtylamin.

B. Smith (loc. cit.) erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Naphtylamin mit 1½ Th. Aethylbromid und Alkohol auf 120°. Nach unseren Erfahrungen bildet sich indessen unter den angegebenen Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1516.

hältnissen wesentlich Monoäthyl- $\alpha$ -naphtylamin, dessen Vorhandensein wohl die merkwürdigen Resultate erklärt, welche Smith bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Base erhielt. Man gewinnt die tertiäre Base leicht durch Erhitzen von Naphtylamin mit 2 Mol. Natron in wenig Wasser und der berechneten Menge Bromäthyl oder Jodäthyl auf 100—120°. Im letzten Falle bildet sich meist daneben etwas Triäthylnaphtylaminjodid  $C_{10}H_7N(C_2H_5)_3J$ , eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz, welche sich aus heissem Wasser ölig abscheidet und erst nach längerem Stehen zu schönen würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 98—100° erstarrt. Diäthylnaphtylamin wurde in derselben Weise gereinigt wie die Dimethylverbindung. Es ist ein wasserhelles an der Luft allmählich sich bräunendes Oel vom spec. Gew. 1.005 und Refraction  $n_D = 1.592$ , welches bei 283—285° (uncorr.) siedet. Sein in Wasser leicht lösliches Sulfat krystallisirt in vorzüglich ausgebildeten dicken Prismen.

Von Derivaten des Diäthylnaphtylamins stellten wir die Carbon säure durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in derselben Weise dar, wie die oben beschriebene des Dimethylnaphtylamins. Sie bildet aus Alkohol umkrystallisirt weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 166° und liefert ein in Wasser schwer lösliches, in orangefarbenen spitzen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz von der Formel



	Gefunden	Berechnet
Pt	21.67	21.74 pCt.

Die von Smith beschriebenen complicirten Verbindungen konnten wir nicht erhalten.

Ebenfalls durchaus analog dem Dimethylnaphtylamin liefert auch die Diäthylverbindung ein Nitrosoderivat, dessen Platindoppelsalz einen Platingehalt 22.65 ergab (berechnet 22.50), es vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche bei der Reduction Amidodiäthylnaphtylamin geben (Schmelzpunkt der Acetylverbindung  $C_{10}H_6NHCH_2CH_3ON(C_2H_5)_2$  160°), es wird von verdünnter Salpetersäure in stickstoffreiche Nitroproducte übergeführt u. s. w. Ueber diese Verbindungen sowie über einige andere Reactionen des Dimethylnaphtylamins werden wir demnächst berichten.