

Ueber die naphtylirten Benzidine;

von

V. Merz und H. Strasser.

Gelegentlich einer hauptsächlich in technischer Richtung ausgeführten Untersuchung wurden eine Reihe von Beobachtungen über die naphtylirten Benzidine und über naphtylirte Phenylendiamine gesammelt, welche zwar nicht immer gleichmässig durchgeführt worden sind und manche Ergänzungen verlangen, aber für die spätere Forschung doch den Nutzen einer Vorarbeit haben werden.

Hier sei zuerst der Benzidinabkömmlinge gedacht.

Alpha-naphtylirte Benzidine scheinen noch nicht beschrieben worden zu sein und von den Beta-Naphtylverbindungen nur kurz das Di- β -naphtylbenzidin.

Dahl & Co.¹⁾ stellen diesen Körper aus Benzidin und β -Naphtol dar. Er krystallisirt in kleinen, bei circa 238° schmelzenden Plättchen. Sein Disulfosäurederivat erzeugt auf Wolle bei geeigneter Oxydation sehr echte grüne bis schwarze Färbungen.

Wir besprechen unter den von uns untersuchten Körpern zuerst das

α -Naphtylbenzidin.

Diese primär-secundäre Base wurde aus käuflichem, jedoch nahezu reinem Benzidin mit reinem α -Naphtol dargestellt.

Nach früher gemachten Beobachtungen fördern schon kleine Mengen von Chlorcalcium die Einwirkung des Resorcins auf Benzidin ganz bedeutend. Daher ist zur Naphtol-Benzidinmischung in der Regel etwas Chlorcalcium gesetzt worden. Doch ist dessen Einfluss hier mindestens nicht gross.

Gewichtsverhältnisse des α -Naphtols und Benzidins A) approximativ wie 1:1,1 (Vorversuche) und B) wie 1:1,4 Moleküle.

Diese Stoffe, nebst dem Chlorcalcium, kamen in einen auch mit einer Gaszuleitungsröhre versehenen runden Destillirkolben.

¹⁾ D.R.P. 78317.

In die Mischung tauchte ein bis 450° reichendes Thermometer. Sie wurde im Vaselinebad oder häufiger direct erhitzt, unter langsamem Ueberleiten von trockenem Kohlendioxyd.

Gegen 250° machte sich eine allmähliche Wasserbildung bemerkbar, welche bei 280°—290° stark zunahm, aber nach 5—6 Stunden sehr zurückging; sie stellte sich beim Steigen der Temperatur auf 300°—320° wieder stärker ein, ohne aber den früheren Betrag nur annähernd zu erreichen, und hörte endlich nach mehreren Stunden, soweit ersichtlich, beinahe ganz auf. Erhitzungsdauer ungefähr 15—18 Stunden lang.

Die anfangs hellgelbe, dann langsam dunkler gewordene Schmelze erstarrte zu einer glasartigen, röthlich-gelblichen bis bräunlichen Masse (mit darunter ausgeschiedenem Chlorcalcium). Wir haben sie jedoch meistens, noch leichtflüssig, im dünnen Strahl in stark überschüssiges, heisses Wasser gegossen, das durch eingeleiteten gespannten Dampf und bei häufigem Umrühren circa eine halbe Stunde lang lebhaft sieden gelassen wurde. Der sich selbst überlassene und unschwer klar erhaltene Auszug ist abgehoben worden. Das Auskochen u. s. w. der rückständigen Masse wurde mit neuen Wassermengen, später unter Zusatz von etwas Lauge, mehrmals erneuert. Hierbei erstarrte die anfangs flüssige Masse theils in Knollen, theils fein vertheilt. Sie wurde nun getrocknet (Umschlag der gelblichen Farbe ins Hellgraue), gepulvert, gesiebt und abermals mit vielem Wasser wiederholt ausgekocht, bis über den Zeitpunkt hinaus, da das Extractionswasser die sehr empfindliche Natriumbichromatreaction auf Benzidin (blauflockige Fällung) absolut nicht mehr zeigte.

Der Aufwand an Wasser ist derart ein sehr beträchtlicher. Beispielsweise erheischte die Verarbeitung einer Reaktionsmasse aus 400 Grm. Benzidin und 240 Grm. α -Naphthol gegen 200 Liter Wasser.

Stehen, wie uns, grosse Mengen kochenden Wassers zur Verfügung, so macht das Verfahren keine besondere Mühe, doch anderenfalls muss es schleppend sein. Mit der Anwendung von weingeisthaltigem Wasser wird es sich zweifellos beschleunigen lassen. Die Löslichkeit des α -Naphtylbenzidins ist darin sehr gering. Spätere Erfahrung zeigte übrigens, dass sich diese Base in salzsäurehaltigem, auch kochendem Wasser nicht

löst. Mit solchem Wasser konnte das ihr beigemischte Benzidin relativ rasch extrahirt werden.

Die Ausbeute an rohem, bezw. namentlich dinaphtylirte Base noch enthaltendem α -Naphtylbenzidin betrug $\frac{3}{5}$ — $\frac{4}{5}$ der möglichen Menge, wie folgende Beispiele zeigen:

A) 100 Grm. Benzidin und 70 Grm. α -Naphtol (ohne weiteres), dann 20 Grm. und 40 Grm. Benzidin mit 14 Grm. bezw. 28 Grm. α -Naphtol (plus jeweilen 2 Grm. Chlorealcium) lieferten 93 Grm., 21,2 Grm. und 38,5 Grm. rohes α -Naphtylbenzidin, das sind 61,5%, 70,3% und 63,8% der (auf das angewandte Naphtol) berechneten Menge.

B) 100 Grm., 200 Grm., 400 Grm. Benzidin mit 56 Grm., 112 Grm. und 224 Grm. α -Naphtol (plus 2 Grm., 2 Grm. und 6 Grm. Chlorealcium) lieferten 95 Grm., 178 Grm. und 380 Grm. mononaphtylirte Base, das sind 78,8%, 73,8% und 78,8% der theoretischen Menge.

70%—80% des rohen Naphtylbenzidins sind reine Verbindung. So ergab die Untersuchung des 2. und 3. Präparates sub B 20,5% und 21% fremde, aber noch etwas mononaphtylirte Base enthaltende Stoffe, resp. in der Hauptsache α -Dinaphtylbenzidin. (Verfahren unter Sulfatdarstellung und Benzolaukochen, wie später zu besprechen.)

Die gänzliche Reinigung des rohen α -Naphtylbenzidins ist etwas umständlich. Beim Auskochen desselben mit wenig Benzol (5—6fache Menge) blieb die eingemischte Dinaphtylverbindung theilweise ungelöst, theilweise schied sie sich aus dem erkaltenden Filtrat zuerst ab und später krystallisirte in der Hauptsache röthliche, blätterige Mononaphtylbase. Diese Base ist in ihren Lösungen, zumal wenn mangelhaft rein, nicht luftbeständig. Sie liess sich durch erneutes Umlösen aus Benzol oder Alkohol-Benzol schon desshalb nicht vom richtigen Schmelzpunkt (gefd. 153° statt 155°) und nicht farblos erhalten.

Am besten wird die rohe Naphtylbase zuerst entweder I) mit überhitztem Wasserdampf oder II) im Vacuum destillirt (wobei das allermeiste Dinaphtylbenzidin und nahezu alle färbenden, sonst stark anhängenden Stoffe zurückbleiben), und dann intermediär in ihr Sulfat übergeführt.

I) Die Verflüchtigung des rohen Amins mit Dampf geschah aus einer Kupferblase hinüber (durch luftdicht verbundene Tubulaturen) in ein vertical gestelltes und von Brausewasserstrahlen durchsetztes Kupferrohr. Bei 260°—280° destillirte

das primäre Benzidinderivat noch zu langsam. Eine beträchtliche weitere Temperatursteigerung führte zur Mitverflüchtigung erklecklicher Mengen Dinaphtylbenzidin. Als geeignet erwies sich, den Wasserdampf und ebenso die Schmelze auf circa 300° bis schliesslich 330° zu erhitzen. Mit zu erhitzen (direct durch Brennerflammen) ist das die Kupferblase und den Brauseapparat verbindende Rohr, da es sich anderenfalls leicht, insbesondere gegen das Ende der Destillation, mit einem hoch schmelzenden Körper (in der Hauptsache Dinaphtylbenzidin) verstopft.

Das ablaufende, stark milchige Brausewasser passirte Colatorien — ohne sich aber absolut zu klären. Auf den Colatorien blieb ein sehr lockerer, schaumiger bis flockiger, zunächst rein weisser Körper zurück. Später (gegen Schluss) wurde der Körper gelbstichig, welche Erscheinung auf reichlicher anwesendes α -Dinaphtylbenzidin hinweist — allerdings nur indirect, da mitübergegangene Spuren eines farbigen Stoffs sie erzeugen. Zuletzt kamen einige dunklere, bröcklige Partikelchen und das klare Brausewasser. — Wie nun gerade verfahren wurde, erheischte die Destillation von 60, dann 170 Grm. (anderes Präparat) rohem α -Naphtylbenzidin gegen 1½ und zwischen 4 und 5 Stunden.

Die Kupferblase enthielt einen ziemlich erheblichen, bräunlichen, nadligkrystallinischen Rückstand, bezw. rohes und von Mononaphtylbase nicht ganz freies Dinaphtylbenzidin (Schmelzp. gef. 234°—235°, normal 245°). Beim Umlösen der Masse aus Benzol blieb die Mononaphtylbase in der Mutterlauge. (Isolirt als Sulfat.)

Das getrennt aufgefangene a) farblose und b) gefärbte Destillat — nach dem Abpressen und Trocknen bei gelinder Wärme gleichartig aussehende, lichtgraue Stoffe — schmolz, jenes von 150°—153° (2 Präparate gleich), dieses von 150°—157°, mit erst bei 170° ganz klarem Fluss. — Die Untersuchung von a) ergab für 2 Präparate verschiedener Darstellung 3,1% und 3,6% eingemischtes, allerdings noch rohes Dinaphtylbenzidin (Schmelzp. 230°—235°), diejenige von b) 23% (Schmelzp. 231°—234°).

Auf vordem erwähnte 170 Grm. rohes α -Naphtylbenzidin sind erhalten worden: a) 90,5 Grm. farbloses, b) 18 Grm. gelb-

stichiges Destillat und 27,5 Grm. Rückstand. Stoffeinbusse daher 35 Grm.

Beabsichtigte Versuche, um den Verlust bei der Dampfdestillation einzuschränken, mussten wegen anderweitiger Inanspruchnahme unerledigt bleiben.

Im Ganzen ist wohl vorzuziehen:

II) die Destillation im Vacuum. — Die rohe Mononaphtylbase wird vortheilhaft zuerst im Kohlendioxyd- oder noch besser im Wasserstoffstrom (geringere Gasaufnahme) bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Sie schäumt dann später bei der Destillation im Vacuum nicht mehr erheblich.

Der Destillirapparat bestand aus 2 langhalsigen Rundkolben mit einem ihnen (um vorzeitig erstarrtes Destillat rasch wieder schmelzen zu können) zweckentsprechend eingeschmolzenen Verbindungsrohr. Dieses ging, an seinem obern Ende steil heruntergebogen, durch eine kugelartige Ausbauschung (Vorrichtung gegen allfällige Siedewurfstösse) in den Siedekolben über. Er trug ein bis 550° reichendes Thermometer. Der Druck bei den Vacuumdestillationen war circa 12—14 Mm. Gegen 340° begann das α -Naphtylbenzidin überzugehen, von 350°—360° destillirte eine ansehnliche Partie, von 360°—370° die Hauptmenge, hierauf von 370°—380° nur wenig und von 380°—390° fast gar nichts. Das hellgelbe bis (in anderen Fällen) röthlichgelbe, dickölige Destillat erstarrte ausgesprochen strahlig-krystallinisch. Schmelzpunkt einer solcher Masse 152°—153°.

Neue Destillation brachte kein viel helleres Destillat und hat (ausser bei event. übergespritztem Stoff) wenig Zweck. Sie erfolgte übrigens, wie vorauszusehen, in engeren Temperaturgrenzen, nämlich für die ganz überwiegende Stoffmenge von 350°—360°.

Die erste Destillation der Rohbase drei verschiedener Darstellungen, mit Ingredientienmischung B, ergab (auf 40 Grm., 53 Grm. und 130 Grm.):

68,9 %	76,4 %	70,2 % Destillat
27,5 „	21,4 „	26,2 „ Rückstand.

Gefunden in zwei solchen Destillaten 4,5% und 4,7%, in einem zweimal destillirten Präparat 3,5% (noch rohes) α -Dinaphtylbenzidin. — Das die Destillationsrückstände bildende

α -Dinaphtylbenzidin schmolz beträchtlich niedriger als die reine Verbindung und enthielt relativ viel Mononaphtylbase. In einem Siederückstand vom Schmelzp. 220° — 235° wurden 19% gefunden.

Das überdestillirte α -Naphtylbenzidin wurde, behufs Befreiung von aller dinaphtylylirten Verbindung, in sein Sulfat übergeführt. Durch anhaltendes Erwärmen und Digeriren der sehr fein gepulverten Mononaphtylbase mit verdünnter Schwefelsäure war eine rückstandlose Metamorphose nicht zu erzielen. Am besten ist es, die Lösung der Base in heissem Benzol (circa das 6fache Gewicht) mit überschüssiger 15—20 procent. Schwefelsäure durchzuschütteln, wobei sich weisses, etwas aufgequollenes, jedoch bald feinkörnig werdendes Sulfat ausscheidet. Nach Zusatz von mehr Wasser wird das Benzol abdestillirt und das unlösliche Sulfat mit kaltem Wasser behutsam ausgewaschen, dann gut getrocknet. Ein starker Wasserüberschuss wirkt merklich zersetzend.

Das α -Dinaphtylbenzidin löst sich auch in siedendem Benzol nur spärlich. Daher ist das Naphtylbenzidinsulfat zuerst mit viel Benzol anhaltend (2—3 Stunden lang) gekocht, dann unter Nachwaschen abfiltrirt und mit reichlich verdichtet zurückfallendem Benzoldampf extrahirt worden. Die Extraction geschah auf dem noch im Glastrichter ruhenden Filter und in einem geräumigen, durch einen tubulirten Deckel dampfdicht geschlossenen Kupfertrichter. Die Tubulatur trug ein laanges weites Rückflussrohr. Ein durch Umhüllung vor Wärmeverlust geschütztes Kupferrohr (für den aufsteigenden Benzoldampf) führte vom Schenkel bis dicht unter den Rand des Trichters. Dem Schenkel des Trichters war der Kochkolben mit Benzol angefügt. Sehr empfehlenswerth ist, auf das Sulfat ein paar Papierscheiben, dann eine poröse Thonplatte zu legen, da das zurückrieselnde Benzol sonst Canäle wühlt und die Masse mangelhaft extrahirt.

Es wurde für sehr lebhaftes Kochen gesorgt. Das dem Sulfat eingemischte Dinaphtylbenzidin gerieth im Verlauf von 5—6 Stunden vollständig in den Kochkolben. Neues Extractionsbenzol gab beim Abdestilliren, schliesslich auch nach stundenlangem Rückflusssieden, kaum noch einen Rückstand.

Das nun ganz weisse α -Naphtylbenzidinsulfat lieferte beim anhaltenden Erwärmen mit verdünntem Ammoniak schwach graustichige, für gewöhnlich nicht deutlich krystallinische, doch in einem Fall aus hübschen Flittern bestehende freie Base. Sie färbte sich meistens beim Trocknen röthlich bis röthlich-braun, namentlich oberhalb eines bestimmten Temperaturpunktes; 60° — 70° sind nicht zu überschreiten.

Das naphtylirte Benzidin wurde übrigens vor der Krystallisation aus Solventien fast immer nochmals im Vacuum destillirt. Es geschah dies anfangs nach zuvorigem Umlösen aus Benzol (bezw. um event. der Zersetzung entgangene kleine Sulfatmengen zu eliminiren, aber sie fehlen bei sorgfältiger Arbeit), später direct. — Destillationsverhältnisse s. später.

Die überdestillirte, an der Oberfläche strahligh-krystallinische, auf Bruchflächen meistens ausgesprochen stenglig-krystallinisch erstarrte, noch schwach gelbliche Benzidinbase schmolz beinahe normal, von 154° — $154,5^{\circ}$ (statt $154,5^{\circ}$ — 155°). Sie wurde durch Extraction als feines, gesiebtes Pulver mit kaltem Alkohol oder Aether weiss erhalten, sodann (um Oxydationsfärbungen zu vermeiden) noch feucht aus heissem Benzol umgelöst und schliesslich bei gelinder Wärme direct oder besser unter Luftausschluss durch Kohlendioxyd getrocknet.

Ihre Analyse (bei 110° getrocknetes Präparat) lieferte auf die Formel $C_{22}H_{18}N_2 = C_{12}H_8 \cdot NH_2 \cdot NHC_{10}H_7$ stimmende Werthe.

	Berechnet:	Gefunden:
C	85,16 %	85,35 %
H	5,81 „	6,08 „
N	9,03 „	9,13 „

Das α -Naphtylbenzidin krystallisirt aus warmem Benzol in büschelartig gruppirten, häufig etwas verflachten, farblosen oder nahezu farblosen Stengeln bis Prismen. Die Mutterlaugen färben sich leicht röthlich bis schliesslich bräunlich; sie liefern dann entsprechend farbstichige Krystalle. Aus heissem Alkohol krystallisirt die Naphtylbase in ziemlich langgestreckten, glasglänzenden Blättern bis dünnen Tafeln.

Das α -Naphtylbenzidin wird von Alkohol und Aether in der Kälte sehr wenig und auch beim Kochen nur spärlich gelöst. In heissem Anilin löst es sich sehr leicht. Gut löslich ist die Base in siedendem Benzol, schon in $4-4\frac{1}{2}$ Theilen.

Die gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten gänzlich. Sonst aber vollendet sich die Ausscheidung, ausser beim Schütteln, nur langsam. Die Löslichkeit in der Kälte ist gering.

Gefunden auf 1 Theil Naphtylverbindung bei 18,5° 58,5, bei 19° 59,6 Theile Benzol.¹⁾ Ihre Lösungen fluoresciren schwach bläulich.

Die reine α -Base schmolz unter vorausgehendem Sintern bei 154°—155° und nach dem Erstarren bei erneutem Erhitzen noch gleich. (Hier übrigens und auch später immer wurde die Schmelzprobe im Versuchsröhrchen nur wenige Grade unter ihrem schon approximativ bestimmten Schmelzpunkt in das Schwefelsäurebad eingeführt. Beim anhaltenden Erhitzen färben resp. oxydiren sich alle hier besprochenen Stoffe und erniedrigen den Schmelzpunkt.)

Das α -Naphtylbenzidin destillirte bei 2—3 Mm., 11—12 Mm. und 20—25 Mm. Druck bei 300°—305°, 355°—360° und 380°—390° (uncorr.). Doch unterliefen auch Siedeverzüge bis zu 10° und darüber. Wurde in einem solchen Falle die Temperatur um circa 20° sinken gelassen und wieder erhitzt, so versiedete ein grosser Theil des rückständigen Körpers noch ehe der frühere Kochpunkt erreicht war.

Bemerkenswerther Weise destillirte das α -Naphtylbenzidin auch unter dem gewöhnlichen Luftdruck (755 Mm. Bstd.) annähernd constant von 500°—505°, doch nicht ohne Kohle zurückzulassen. Das gelbröthliche, nur langsam erhärtende Destillat enthielt sehr wenig Naphtalin, etwas α -Naphtylamin, reichlich Benzidin und ganz überwiegend noch intactes α -Naphtylbenzidin. (Ist isolirt worden durch Auskochen des Destillates mit reinem, dann salzsäurehaltigem Wasser und Behandlung des rückständigen Salzsäuresalzes mit Ammoniak.) Die gereinigte Base siedete (Druck circa 11 Mm.) bei 350°—360°, schmolz, nachfolgend aus Benzol umgelöst, gegen 154° und zeigte die charakteristischen Farbenreactionen. Diese s. später.

¹⁾ Nicht destillirte, sonst sorgfältig gereinigte Base löste sich in Benzol bedeutend leichter, schon in 35,7 Theilen bei 19°. Sie krystallisirte auch aus Benzol in Blättern, also anders als der destillirte Körper.

Das α -Naphtylbenzidin verhält sich wässrigen Säuren gegenüber ausgesprochen einsäurig. Seine Salze scheinen in Wasser durchweg wenig oder nicht löslich zu sein.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{18}N_2 \cdot HCl$.

Bereitet durch Schütteln einer warmen benzolischen Lösung der naphtylirten Base mit verdünnter Salzsäure. Der weisse, flockige Niederschlag bildete, vom Benzol befreit und wie üblich gesondert, eine poröse, etwas graustichige Masse, welche beim Extrahiren mit Benzol ganz weiss wurde.

Chlorgehalt der bei 105° getrockneten Verbindung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2 \cdot HCl$:
10,21 %	10,24 %

Mit überschüssigem Wasser, besonders beim Erhitzen, zersetzt sich die Salzsäureverbindung. Das Wasser wird sauer, doch erzeugt Ammoniak keine Fällung. Heisses Benzol entzog dem Siederrückstand eine beträchtliche Menge freie und beim Abdestilliren krystallinisch zurückbleibende Base. Schmelzp. $153^\circ - 153,5^\circ$.

Kochender und am besten etwas salzsäurehaltiger Weingeist wirkte auf das Chlorhydrat nur schwach lösend, aber die erkaltende Lösung gestand doch gänzlich zu einer durchsichtigen, der Kieselsäuregallerte ähnlichen Masse. Diese verschwand, an der Luft sich selbst überlassen, bis auf einige unbedeutende Häutchen.

Sulfat, $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$.

Es wurde dem Chlorhydrat conform dargestellt. Das (nach Abdestillation des Benzols u. s. w.) feinkörnige oder lockere Bröckchen bildende Sulfat war zunächst gelbstichig, aber nach der Extraction mit Benzol weiss.

Schwefelsäuregehalt des bei 110° getrockneten Präparates.

Gefunden:	Berechnet für obige Formel:
13,76 %	13,65 %

Verhalten zu Wasser. a) Das Sulfat wurde mit kaltem Wasser sehr anhaltend bis fast zur Neutralität des anfangs deutlich sauren Filtrates gewaschen. Benzol entzog ihm $\frac{1}{2}$ % seines Gewichts freie Base.

b) 2,5 Grm. Sulfat sind mit 250 Ccm. Wasser 45 Minuten lang rückfliessend erhitzt worden. Sie verloren (trocken) an Benzol 0,073 Grm. freie Base, das sind beinahe 3 % des eigenen Gewichtes.

Wir gedenken noch der Färbungen des α -Naphtylbenzidins durch salpetrige Säure und Salpetersäure.

Benutzt wurden je $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ procent. Lösungen der Base, von Natriumnitrit und Kaliumnitrat in conc. Schwefelsäure. (Doch kommt auf just diese Concentrationen wenig an.) Der basische Körper wurde (wie hier so durchweg auch anderwärts) in lauwarmer Säure gelöst und ein paar Stunden sich selbst überlassen. Derart ergaben sich bei wiederholten Versuchen am sichersten ganz gleiche Färbungen.

NaNO_2 . Die gelbstichige Lösung des α -Naphtylbenzidins färbte sich mit dem Nitrit resp. salpetriger Säure lebhaft grün, später mit schwärzlichem Stich und wurde über Nacht meistens dunkelgraublau.

KNO_3 . Salpetersäure erzeugte eine intensiv rothbraune Färbung. Sie hielt sich über Nacht. Ist charakteristisch.

α -Dinaphtylbenzidin.

Die bisherigen Versuche mit α -Naphtol und überschüssigem Benzidin ergaben viel Mononaphtyl- und wenig Dinaphtylbenzidin. Bei erhöhten Naphtolmengen wächst entsprechend die Ausbeute an dem zweiten Körper.

Hauptsächlich eingehaltene Mengenverhältnisse: 1 Theil Benzidin auf 2 und auf 4 Theile Naphtol, das ist die reichlich $2\frac{1}{2}$ - und 5 fach molekulare Menge.

Bei einem früheren Anlass wurden 19 Grm. Benzidin mit 29 Grm. α -Naphtol erhitzt. Das Verarbeitungsverfahren wich von demjenigen bei späteren Versuchen theilweise ab (worauf nicht eingegangen werden kann) und sei bloss erwähnt, dass neben 10,7 Grm. Mononaphtylbase 21,2 Grm. an nahezu reinem Dinaphtylbenzidin erhalten worden sind, resp. 47,1 % der theoretischen Menge.

Nach dem Verhältniss 1 : 2 wurden (bei 3 Versuchen) 150 Grm. Benzidin und 300 Grm. α -Naphtol in dem bei der Darstellung des α -Naphtylbenzidins erwähnten Apparate und im ununterbrochenen Kohlendioxydstrom erhitzt. Die Erschei-

nungen waren ähnliche. Gegen 230° — 240° (langsam gesteigertes Erhitzen) trat zuerst ersichtlich Wasserbildung ein; sie wurde bis 280° — 290° sehr lebhaft und vollzog sich überwiegend in den ersten 7—8 Stunden und bis circa 300° . Doch ist im Ganzen 15—16 Stunden lang und schliesslich auf 330° — 340° erhitzt worden. Die Schmelze erstarrte unter Bildung grosser kugliger Aggregate zu einer hellgelben, krystallinischen und dabei etwas zähen Masse. Sie ist durch Zerreiben und anhaltendes Auskochen mit Weingeist, unter Wiederholung dieses Verfahrens, vom unveränderten Naphtol event. Benzidin, sowie theilweise vom vorhandenen Naphtylbenzidin befreit und pulverig erhalten worden. Nun folgte eine sehr anhaltende (12—15 stündige) Extraction des Pulvers im früher beschriebenen Dampf-Kupfertrichter durch rückfliessend siedenden und zeitweise erneuerten Weingeist, bis dieser, anfangs sich beträchtlich färbend, nahezu farblos blieb und einen nur unerheblichen Destillationsrückstand lieferte. Noch während des Kochens hatte sich eine sehr geringe Menge α -Dinaphtylbenzidin ausgeschieden.

Das rückständige, lichtgelbliche bis lichtgelblichgraue, feine Pulver schmolz (bei drei verschiedenen Darstellungen) von 241° — 242° (statt 245°) — und, nach einer weiteren Extraction mit Weingeistdampf, noch gleich. Durch Umlösen der Verbindung aus heissem Anilin wird der richtige Schmelzpunkt unschwer erreicht. Doch ist ihre Extraction (zwei Präparate weiter verarbeitet) im Kupfertrichter mit Benzoldampf, da sie automatisch geht, zweifellos vorzuziehen. Nach circa 3 Stunden wurde frisches Benzol genommen. Die successiven Benzolauszüge schieden noch heiss und später beim Erkalten krystallinisches α -Dinaphtylbenzidin aus, das von vornherein nahezu richtig schmolz. Gefundene Schmelzpunkte der Krystalle vom Auszug I) $243,5^{\circ}$ — 244° , II) 244° — $244,5^{\circ}$, III) $244,5^{\circ}$ — 245° . — Nur die Mutterlauge der Krystallisation zu I) hinterliess einen nicht unbedeutenden dunklen Rückstand (3% — 4% der extrahirten Masse), die Rückstände der Mutterlaugen zu II) und III) waren unbedeutend.

Das im Kupfertrichter gebliebene und die überwiegende (10—15 fache) Menge bildende α -Dinaphtylbenzidin schmolz bei 244° — $244,5^{\circ}$ und im 2. Fall bei $243,5^{\circ}$ — 244° . Noch-

malige Behandlung mit Benzoldampf änderte den Schmelzpunkt nicht.

Auf Eingangs erwähnte Benzidin- und α -Naphtylmengen (150 Grm. und 300 Grm.) wurden erhalten A) mit Weingeist, B) zudem mit Benzol behandeltes, hier sowohl ungelöstes als auskrystallirtes α -Dinaphtylbenzidin:

A)	212 Grm.	240 Grm.	247 Grm.
B)	—	222 „	236 „

statt ber. 355,4 Grm., das sind:

A)	59,7 %	67,5 %	69,5 %
B)	—	62,5 „	66,4 „

der Theorie.

Die alkoholischen Auszüge (siehe oben) sind in einem Fall (A, 212 Grm.) behufs weiterer Untersuchung abdestillirt worden. Es blieb eine zähe, pechartige Masse zurück. Diese wurde durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Lauge vom überschüssigen Naphtol befreit und hierbei körnig erhalten. Durch kochendes Benzol ging fast Alles in Lösung. Eingeleiteter Chlorwasserstoff erzeugte einen klumpigen, braunen Niederschlag, der mit salzsäurehaltigem Benzol extrahirt wurde. Das graduell eingeeengte Filtrat schied einen krystallinischen Stoff aus und zuletzt kam unerquickliche schmierige Substanz. Beim Umlösen obigen Stoffs aus Benzol wurden lange feine Nadeln vom Habitus des α -Naphtylenoxyds erhalten. Sie waren stickstofffrei (Berlinerblauprobe) und schmolzen bei 183°, während für das α -Naphtylenoxyd 182° und 184° angegeben sind. Dinaphtyloxyd ist nicht aufzufinden gewesen.

Der Chlorwasserstoff-Niederschlag wurde zunächst mit Wasser ausgezogen (Entfernung von event. vorhandenem Salzsäurebenzidin), dann durch Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in das pulverig auftretende Sulfat des α -Naphtylbenzidins übergeführt. Dieses ist durch Auskochen mit Benzol von etwas eingemischtem α -Dinaphtylbenzidin befreit und schliesslich, wie üblich, auf die freie Base verarbeitet worden. Sie destillirte bei 13 Mm. Druck der grossen Hauptmenge nach von 355°—365° (uncorr.) und schmolz nach einmaligem Umlösen aus Benzol bei 154,5° (statt 155°). — Ausbeutebetrag 39 Grm.

Nun das Ingredientienverhältniss 1 Benzidin zu 4 α -Naphtol.

Es wurden 50 Grm. und 200 Grm. dieser Stoffe schliesslich auf 300° und in Summa 13 Stunden lang erhitzt (Reactionsverlauf im Ganzen wie früher). Dann aber wurde das überschüssige Naphtol abdestillirt, bis sozusagen nichts mehr überging, resp. bis 365°. Das Destillat wog 85 Grm. Es löste sich nahezu gänzlich in verdünnter Lauge und siedete bei 285,5°. (Kochpunkt des α -Naphtols 282°.)

Der Siederückstand bei 365° erstarrte ausgezeichnet blättrigkrystallinisch, war aber erst nach einigen Stunden hart und leicht zu pulvern. Kalter Weingeist entzog dem Pulver 27 Grm. eines zu circa $\frac{2}{3}$ von 284°—295° siedenden Körpers, das ist in der Hauptsache α -Naphtol. (Leider ist der Siederückstand weggeräumt worden.) Der ersten Extraction des Pulvers folgte nun im Kupfertrichter diejenige a) mit Weingeistdampf¹⁾ und dann b) mit Benzoldampf. Schmelzpunkt des ungelösten Körpers sub a) 243°, sub b) 243,5°—244°, ferner c) der Krystallisationen aus dem gewechselten Rücklaufbenzol 243°, 244° und 244,5°, d) des Mutterlaugenrückstandes der letzten Krystallisation 244°.

Das α -Dinaphtylbenzidin sub a) wog 105 Grm., sub b) (hier die Krystallisationen aus dem Rücklaufbenzol inbegriffen) 103,5 Grm. statt berechneter 118,5 Grm., das sind 88,6% und 87,3% der Theorie.

Die Ausbeute ist mit der verdoppelten Naphtolmenge um circa 20% gestiegen. Und das unveränderte α -Naphtol lässt sich nahezu rein abdestilliren. Ein sehr grosser Naphtolüberschuss ist zweifellos zu empfehlen.

Die in der einen oder anderen Weise erhaltene Dinaphtylverbindung, ein graustichig lichtgelbliches Pulver, hielt einen gelblichen Stich hartnäckig zurück. Sie konnte jedoch durch wiederholtes Umlösen aus heissem Anilin, unter einer Kohlendioxydatmosphäre (da sonst Dunkelfärbung resp. Oxydation eintritt), weiss erhalten werden in perlmutterähnlich glän-

¹⁾ Die Untersuchung des alkoholischen Auszugs ergab die Gegenwart von etwas α -Dinaphtylbenzidin, von α -Naphtylbenzidin und α -Naphtylenoxyd.

zenden Flittern bis Blättchen. Beim schliesslichen Umlösen einer Partie aus vielem heissem Benzol ergaben sich feine, fast immer etwas verflachte, farblose und eher glasglänzende Nadeln.

Analysenergebniss.

	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C	88,07 %	87,77 %
H	5,51 „	5,84 „
N	6,42 „	6,55 „

Das α -Dinaphtylbenzidin ist auch in siedendem Alkohol und Aether nur sehr wenig, dagegen in heissem Anilin und Nitrobenzol sehr leicht löslich, so dass die erkaltenden Lösungen compact erstarren. In Benzol löst sich die Dinaphtylverbindung wenig.

1 Theil derselben wurde bei 24° gelöst gefunden in 405, bei Siedehitze (nach 3 stündigem Erhitzen) in 67,3 Theilen Benzol.

Diese Lösungen fluoresciren lebhaft bläulich-violett. Sie färben sich an der Luft allmählich röthlich bis schliesslich rothbraun. Aehnlich verhält sich angefeuchtete feste und besonders die nicht ganz reine Verbindung.

Das reine α -Dinaphtylbenzidin schmilzt, unter vorangehendem Schrumpfen, bei $244,5^{\circ}$ — 245° (Schmelzprobe bei 240° ins Heizbad eingeführt). Es lässt sich unverändert destilliren. Hierbei diente allerdings nicht völlig reine Verbindung vom Schmelzpt. 241° — 242° . (Die beabsichtigte Versuchswiederholung mit ganz reinem Präparat war nicht mehr auszuführen.) Sie siedete, Druck circa 3 Mm., fast gänzlich von 380° — 390° und bei erneuter Destillation, Druck 2—2,5 Mm., zwischen 360° — 370° , die Hauptmenge von 365° — 366° . (Schmelzpunkt des schön strahligh erstarrten Destillats 242° und nach der Behandlung als Pulver mit Aether $244,5^{\circ}$ — 245° .)

Noch ist versucht worden, das so hochmolekulare Dinaphtylbenzidin mit überhitztem Wasserdampf zu destilliren. Destillationsapparat wie beim α -Naphtylbenzidin. Angewandt 100 Grm. Dinaphtylverbindung vom Schmelzpt. 241° — 242° . Temperatur des Wasserdampfes und der Schmelze (in der Kupferblase) circa 400° . Relativ reichlich ging über ein lichtgelblicher, später intensiver bis chromgelb gefärbter Körper.

Versuchsdauer $2\frac{1}{2}$ Stunden. Destillat 80,1 Grm., Blasenrückstand (dunkler, krystallinischer, erst oberhalb 300° schmelzender Körper) 5,1 Grm. Die Hauptfraction des Destillats (gut $\frac{11}{12}$) schmolz noch unter dem Ausgangskörper resp. bei 235° — 237° und, nach der Krystallisation aus Anilin, bei 244° — $244,5^{\circ}$. Soweit diese Beobachtungen entnehmen lassen, gelingt die Verflüchtigung des α -Dinaphtylbenzidins durch Wasserdampf nicht ohne alle Zersetzung.

Die Basicität des dinaphtylyrten Benzidins ist gering. Seine Lösung in warmem Benzol wird durch eingeleiteten Chlorwasserstoff wohl gefällt (siehe Isolirung des α -Naphtylenoxyds), aber beim Durchschütteln mit 25 procent. Schwefelsäure trat keine nachweisbare Reaction ein.

Mit salpetriger Säure und Salpetersäure giebt auch die α -Dinaphtylverbindung farbige Reactionen (Versuchseinzelheiten wie beim α -Naphtylbenzidin).

NaNO_2 . Ihre Lösung in conc. Schwefelsäure färbte sich mit dem Nitrit resp. salpetriger Säure gelblichgrün, dann beinahe undurchsichtig dunkel und war, nach starker Verdünnung (mit conc. Schwefelsäure), noch dunkelgrün.

KNO_3 . Bewirkte gleichfalls eine intensiv dunkelgrüne Färbung. Sie hält an. Kennzeichnet das α -Dinaphtylbenzidin.

β -Naphtylbenzidin.

Diese Base wurde aus β -Naphtol und Benzidin ungefähr gleich ausgiebig erhalten, wie aus letzterem mit α -Naphtol das α -naphtylyrte Benzidin. Doch sind weitere Versuche wünschenswerth, namentlich auch rücksichtlich der Bedeutung des Chlorcalciums für die Reaction.

Angewandt wurden:

- A) 100 Grm. Benzidin und 70 Grm. β -Naphtol (plus 2 Grm. CaCl_2).
- B) 150 Grm. Benzidin und 87 Grm. β -Naphtol (plus 2 Grm. CaCl_2).
- C) 300 Grm. Benzidin und 168 Grm. β -Naphtol.
- D) 100 Grm. Benzidin und 70 Grm. β -Naphtol.

Die Mischungen wurden unter den bei der Darstellung des α -Naphtylbenzidins mitgetheilten Cautelen erhitzt. Auf Luftausschluss ist wiederum sehr zu achten. Wasser machte sich gegen 220° bemerkbar. Die Hauptmenge tritt in den ersten 3—4 Stunden aus.

Mischung A) ist nur 6 Stunden lang auf 260° — 270° , B) circa 9 Stunden lang auf 290° — 320° , C) ungefähr gleich, D) 11 Stunden lang auf 290° — 310° erhitzt worden, doch stieg hier die Temperatur einige Zeit auf 360° .

Die graulichgelblichen bis hellgrauen krystallinischen Reaktionsmassen waren leicht fein zu pulvern. A, B und C sind durch erschöpfendes Auskochen mit reinem und laugehaltigem Wasser vom intacten β -Naphtol und Benzidin befreit worden (siehe auch beim α -Naphtylbenzidin). D dagegen wurde successiv mit salzsäurehaltigem, laugehaltigem und reinem siedendem Wasser extrahirt. Salzsäure- β -Naphtylbenzidin löst sich in Wasser nicht. Und das Benzidin wird, nach dem zweiten Verfahren, rascher entfernt.

Die mehr oder weniger hellgrauen Extractionsrückstände, bezw. rohes β -Naphtylbenzidin, wogen:

A) 90 Grm. B) 146 Grm. C) 220 Grm. D) 116 Grm.
das sind

A) 59,8 % B) 77,5 % C) 60,8 % D) 77,0 %
des theoretischen Betrages.

Das rohe β -Naphtylbenzidin enthält zwischen 20 % und 30 % dinaphtylylrte Verbindung (siehe später einen Ausnahmefall). Diese blieb beim Auskochen mit Benzol, als darin sehr wenig löslich, zum allergrössten Theile zurück. Die Extraction der Präparate A und B mit überschüssigem Benzol (je 2 Liter) ergab 19,5 Grm. und 30,7 Grm. (das sind 21,7 % und 21,8 %) ungelöstes β -Dinaphtylbenzidin vom Schmelzp. 230° — 231° (statt 238° — 239°); andere 5—6 Grm. müssen, nach der ermittelten Löslichkeit zu schliessen, ausgezogen worden sein.

Das von den erkaltenden Auszügen in röthlichen Blättchen abgesetzte β -Naphtylbenzidin liess sich durch alleiniges Umkrystallisiren (aus Benzol) ebensowenig rein erhalten wie die isomere α -Verbindung und aus denselben Gründen. Gleich dieser Base muss das β -Naphtylbenzidin nach einander destillirt und in sein Sulfat übergeführt werden.

Zuerst sei einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf gedacht.

200 Grm. des rohen Präparats C wurden (in der mehrfach erwähnten Kupferblase mit angefügtem Brauseapparat)

auf 330° – 340° erhitzt und Dampf von 310° darüber geleitet. Es destillierte anhaltend ein lockerer, schwammig aussehender, weisser Stoff; später und bei sinkender Verflüchtigung wurde er schwach bis zuletzt stark gelbstichig. Nach $5\text{--}5\frac{1}{2}$ Stunden hörte die Destillation fast ganz auf.

Erhalten wurde in 5 Fractionen 125,7 Grm. gleichartiges, weisses, nach dem Trocknen hellgraues Destillat vom Schmelzp. 138° – 140° , dann wieder in 5 Fractionen 6,3 Grm. lichtgelbliche bis röthlichbräunliche Verbindung, welche höher und bis 212° schmolzen resp. in steigender Menge Dinaphtylverbindung enthielten. Dazu kamen in der Destillationsblase 33 Grm. röthlichbräunlicher, strahlig-blättriger Rückstand vom Schmelzpunkt 229° , d. i. angenähert reines β -Dinaphtylbenzidin.

Das Hauptdestillat enthielt $3,1\%$ (Schmelzp. 231°) dieser Verbindung. (Bestimmung siehe diejenige des isomeren α -Körpers.)

Vortheilhafter als mit überhitztem Dampf wird auch das β -Naphtylbenzidin im Vacuum destillirt. Hierbei diente I. aus Benzol umgelöste bezw. vom meisten β -Dinaphtylbenzidin befreite, II. noch ganz rohe β -Mononaphtylbase.

I. 83 Grm. ungelöste Base der Darstellung B (bräunliche, blättrig-krystallinische Masse) wurden bei 13–14 Mm. Druck destillirt. Die grosse Hauptmenge siedete von 380° – 390° ; 3,4 Grm. blieben zurück, wobei noch reichlich primäres Produkt. Das ölige, hellgelbe Destillat erstarrte zu einer blättrig-krystallinischen Masse vom Schmelzp. $143,5^{\circ}$ – 144° . Es enthielt 2% Dinaphtylbenzidin¹⁾ (Schmelzp. 233°).

II. Angewandt 110 Grm. des rohen Präparates D. Dasselbe siedete, Druck 13 Mm., bis über 400° , wo dann sozusagen nichts mehr überging. Rückstand im Siedekolben 42 Grm.²⁾ Destillat (Aussehen wie sub I) 65,5 Grm. Wieder destillirt, kochte es bei 12–13 Mm. Druck fast constant zwischen 378° bis 380° .

¹⁾ Die Krystallisation einer Partie des Destillats aus heissem Benzol brachte nahezu weisse Blättchen vom Schmelzp. 144° – $144,5^{\circ}$. Sie waren von β -Dinaphtylbenzidin nicht frei. Gefunden $0,8\%$.

²⁾ Bei der Bereitung des Präparates D war die Temperatur eine Zeit lang bedeutend zu hoch gestiegen. Der unerwartet grosse Siederückstand erklärt sich wohl dadurch am ehesten.

Die mit Wasserdampf und im Vacuum erzielten Destillate sind übereinstimmend verarbeitet worden. Hierbei ergaben sich nur geringfügige Verschiedenheiten. Speciell werden die Beobachtungen mit den doch reineren Vacuumdestillaten besprochen.

Die zunächst fein gepulverten Destillate lösten sich in dem 6—7fachen Gewicht kochenden Benzols so gut wie rückstandslos auf. Bei einer geringen Abkühlung (so beim Abfiltriren oder schon beim Umgiessen in einen andern Kolben) schied sich, zwar nicht immer, aber doch wiederholt, nun bedeutend schwerer löslich gewordene, krystallinische Base massenhaft aus. Sie löste sich bei lange unterhaltenem Kochen mit reichlich mehr Benzol wieder auf. (In einem Fall gelang die Lösung nur allein durch ein stundenlang fortgesetztes Kochen. Möglicher Weise ist dieses die Hauptsache.) Die schwach gelbliche Solution schied beim Durchschütteln mit verdünnter überschüssiger Säure einen etwas aufgequollenen, flockigen, bald aber dicht und pulverig werdenden Niederschlag aus. Derselbe ist nicht anders verarbeitet worden wie unter analogen Umständen das rohe α -Naphtylsulfat. Es lässt sich auf dieses verweisen. Nur sei erwähnt, dass das Auskochen des Sulfats der β -Base mit Benzol schliesslich im kupfernen Rückflusstrichter eine Reihe von Stunden fortgesetzt werden muss, weil sich das eingemischte β -Dinaphtylbenzidin noch viel schwieriger in Benzol löst als die isomere α -Verbindung. Aus dem Extractionsbenzol schied sich, zuerst schon in der Wärme, krystallinisches β -Dinaphtylbenzidin aus. Doch schliesslich lieferte das erneuerte Benzol auch nach mehrstündigem Rückfluss sieden so gut wie keinen Destillationsrückstand.

Das gereinigte Sulfat ist mit verdünntem Ammoniak anhaltend erwärmt u. s. w. auf β -Naphtylbenzidin verarbeitet worden. Dieses, eine grauweisse Masse, wurde im Vacuum destillirt. Das blättrig erstarrte, noch etwas gelbliche Destillat entfärbte sich, als staubfeines Pulver, beim Digeriren und Waschen mit kaltem Alkohol, worauf die Krystallisation aus heissem Benzol folgte. Besässen die zuerst angeschossenen Krystalle einen leichten Graustich, so sind sie rasch (zweckmässig durch einen Wattepfropfen) abzufiltriren. Das Filtrat krystallisirt massenhaft in farblosen, nach dem Trocknen in

gelinder Wärme (am besten unter Luftausschluss) in weissen und perlmutterähnlich glänzenden Blättchen.

Stickstoffgehalt des bei 110°—120° getrockneten Präparates:

N Gefunden: 9,46; 9,43 %. Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2$: 9,03 %.

Es sei noch erwähnt, dass das β -Naphtylbenzidin aus verdünnten, warmen, benzolischen Lösungen, beim langsamen Erkalten, in durchsichtigen, farblosen und häufig gut ausgebildeten rhombischen Täfelchen anschießt, welche durch Verwachsung an den Ecken, seltener den Kanten entlang, Gruppen bilden und nur hier und da einzeln auftreten. Aus heissen verdünnten alkoholischen Solutionen krystallisirt die β -Base in Blättern.

Das β -Naphtylbenzidin ist durchweg schwerer löslich als die isomere Alphaverbindung. Es löst sich in Alkohol und Aether, selbst beim Kochen, wenig auf. Von Benzol wird es nur in der Hitze reichlich aufgenommen.

1 Thl. der Base löste sich bei 19° in 232, bei 20,5° in 218 Thln. Benzol. (Nicht destillirtes und auch nicht völlig reines Präparat war bedeutend leichter löslich. Gefunden bei 20°: 1 Thl. desselben auf 117,4 Thle. Benzol.) Die benzolische Lösung fluorescirt bläulich.

Bemerkenswerth sind die Schmelzverhältnisse des β -Naphtylbenzidins. Die im Vacuum destillirte, dann gepulverte Base schmolz direct und auch nach der Extraction mit Weingeist (Weisswaschen) zwischen 150°—151°, mitunter schrumpfte sie vorher, um 144°, schwach ein. Nach der Krystallisation aus Benzol backten einzelne Präparate bei 144°—145° zusammen, wurden dann glasartig, andere geriethen bei erwähnter Temperatur theilweise bis ganz in Fluss, sie erstarrten 2°—3° höher entweder sofort krystallinisch oder zunächst glasartig mit nachfolgendem Krystallinisch- und zugleich Undurchsichtigwerden. Bei 150°—150,5° oder 150,5°—151° verflüssigten sich alle Proben und erstarrten beim Erkalten krystallinisch. Sie schmolzen hinterdrein bei mehrfach wiederholtem Erhitzen noch 1—2 Mal direct zwischen 150° und 151°, später aber schon bei 144°, ohne dass weitere Temperaturerhöhung zum Erstarren führte. — Zweifelsohne verschmiert resp. oxydirt sich das wiederholt eingeschmolzene β -Naphtylbenzidin und schmilzt dann niedriger. In der That verflüssigten sich nicht völlig reine Präparate von vornherein definitiv bei 142°—144°.

Das reine β -Naphthylbenzidin siedete bei 2—2,5 Mm. und 12—13 Mm. Druck von 300° — 310° resp. 370° — 373° (uncorr.).

Es destillirte (in einer Wasserstoffatmosphäre) unter dem gewöhnlichen Luftdruck (740 Mm. Bstd.), gleich der isomeren Alphabase, innerhalb weniger Grade, von 504° — 510° , doch blieb ein ziemlich erklecklicher kohligter Rückstand. Das grösstentheils krystallinisch erstarrte und lichtgelbliche Destillat (7,1 Grm. auf 9,5 Grm. Ausgangssubstanz) bestand sehr überwiegend (5,8 Grm.) aus β -Naphthylbenzidin mit erheblichen Mengen Benzidin und Naphtalinspuren. Erstere Base ist in der beim α -Naphthylbenzidin angegebenen Weise isolirt und sicher als solche erkannt worden (Schmelzp. 142° — 143° ; Siedepunkt, 13 Mm. Druck, ca. 370° ; Farbenreactionen).

Gleich den Salzen des α -Naphthylbenzidins sind auch diejenigen der isomeren Betabase wenig löslich oder unlöslich. Sie werden am besten wie jene bereitet — durch Schütteln der in Benzol gelösten Base mit Säure u. s. w. Auch ist beim Auswaschen überschüssiges und namentlich heisses Wasser zu vermeiden.

Chlorhydrat.

Dargestellt wie oben. Es bildet einen lockeren, erst nach der Extraction mit Benzol völlig weissen Stoff.

Berechnet für die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2 \cdot HCl$ 10,24 %, gefunden (bei 105° getrocknetes Präparat) 10,34 % Chlor.

Das Chlorhydrat löst sich in salzsäurehaltigem kochendem Weingeist etwas auf und krystallisirt daraus in kleinen, zu Flöckchen vereinigten Nadelchen.

Heisses Wasser wird durch das Salz scharf sauer. Benzol entzieht diesem dann eine erkleckliche Menge krystallinisch zurückbleibender freier Base.

Sulfat.

Darstellung s. o. Bildete nach der Behandlung mit warmem Benzol ein nahezu kreideweisses Pulver.

Berechnet für $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$ 13,65 %, gefunden (Trocknung bei 110°) 13,45 % Schwefelsäure.

2 Grm. des Salzes gaben an Benzol, nach vorangegangenen $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen mit 250 Ccm. Wasser, 0,054 Grm. β -Naphthylbenzidin ab, d. s. 2,7 % ihres Gewichts.

Die in conc. Schwefelsäure gelöste β -Base färbte sich mit salpetriger Säure (NaNO_2) successiv gelblich, gelblichgrün, grün, später stark ins Schwärzliche ziehend, dann folgte eine im auffallenden Licht bräunliche bis schliesslich braune Farbe mit grünlichem Stich im durchfallenden Licht.

Salpetersäure (KNO_3) bewirkte eine intensiv rothbraune Färbung. Sie gleicht unter correspondirenden Umständen derjenigen des α -Naphtylbenzidins, sticht aber mehr ins Rothe.

β -Dinaphtylbenzidin.

Bei der Darstellung dieses Stoffs fanden sich ganz ähnliche Verhältnisse wie bei derjenigen der isomeren α -Verbindung.

Benzidin und Naphtol wurden im Verhältniss von 1 zu A) $1\frac{1}{2}$, zu B) $1\frac{2}{3}$ (sehr angenähert), zu C) 2, zu D) 4 Gewichtstheilen in der schon bei anderen Naphtylbenzidinen besprochenen Weise erhitzt. Gegen 230° entstand merklich Wasser, ganz reichlich um 280° — 290° , so dass die Hauptreaction nach 4—5 Stunden vorüber war. Doch ist 2— $2\frac{1}{2}$ Mal länger und schliesslich bis über 330° (für die naphtolreichste Mischung auf 305°) erhitzt worden. — Die krystallinisch erstarrten, meistens hellgelblichen Reaktionsmassen liessen sich leicht fein pulvern.

Schmelze A wurde mit vielem Aether sehr anhaltend und wiederholt ausgekocht, bis dieser nur noch Spuren von Stoff löste. Das zurückgebliebene, nahezu weisse Dinaphtylbenzidin schmolz bei 237° , statt wie normal $238,5^\circ$ — 239° .

Die Massen B und C sind mit siedendem Weingeist extrahirt, dann im kupfernen Rückflusstrichter zuerst eine Reihe von Stunden mit Weingeistdampf, später auch anhaltend mit Benzoldampf behandelt worden, bis der mehrmals gewechselte Weingeist (nach 2stündigem Sieden) nur noch sehr geringe Destillationsrückstände lieferte und anderseits die erkalteten Mutterlaugen der krystallinischen Absätze im Rücklaufbenzol (dieses Anfangs gefärbt, schliesslich so gut wie farblos) blos Spuren von krystallinischem Stoff zurückliessen.

Uebrigens schmolzen erwähnte Absätze von reinem β -Dinaphtylbenzidin wenig verschieden. Beispielsweise gefunden: 237° — $237,5^\circ$ und $237,5^\circ$ — 238° . — Der noch etwas graulich-violette Extractionsrückstand B schmolz bei 237° , der kreide-

weisse und blättrig-krystallinisch gewordene Rückstand C bei 238° — $238,5^{\circ}$.

Nun die naphtolreichste Reactionsmasse D. Sie wurde im Destillirkolben bis auf 375° erhitzt resp. bis sich fast kein β -Naphtol mehr verflüchtigte. Nahezu die Hälfte (48%) der ursprünglichen Menge ging über.¹⁾ Der blättrig erstarrte, sehr leicht pulverbare Rückstand ist, unter Anwendung von Alkohol und Benzol, ganz so wie B und C verarbeitet worden. Beschaffenheit des hierbei erhaltenen β -Dinaphtylbenzidins übereinstimmend mit derjenigen des Präparats C. Schmelzp. 238° .

Erhalten wurden auf beistehend verzeichnete Mischungen von Benzidin und β -Naphtol:

- A) 19 Grm. und 29 Grm. B) 60 Grm. und 101 Grm.
C) 70 Grm. und 140 Grm. D) 30 Grm. und 120 Grm.,

die nachfolgenden Quanta β -Dinaphtylbenzidin — und zwar unter Extraction im Fall I. A mit Aether; B, C und D mit Weingeist, II. B, C und D ausserdem mit Benzol, wobei die aus letzterem krystallisirte Verbindung mit eingerechnet ist. (Sie beträgt nur 2—3% der Gesamtmenge.)

- I. A) 31,2 Grm. B) 101 Grm. C) 149 Grm. D) 67 Grm.
II. — B) 99,8 Grm. C) 146,5 Grm. D) 66 Grm.

d. s.

- I. A) 69,3 % B) 71,0 % C) 89,8 % D) 94,2 %
II. — B) 70,2 % C) 88,3 % D) 92,8 %

der theoretischen Ausbeute an β -Dinaphtylbenzidin.

Das dinaphtylirte Benzidin wurde behufs der Analyse ein paar Mal aus heissem Anilin umgelöst (schliesslich unter Nachwaschen mit Benzol, salzsäurehaltigem Weingeist, dann Wasser) und bei 110° getrocknet.

	Berechnet für $C_{32}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C	88,07 %	87,82 %
H	5,51 „	5,63 „
N	6,42 „	6,55 „

Der dinaphtylirte Körper krystallisirt aus sehr vielem heissem Benzol in ganz feinen Blättchen, aus nicht zu wenig

¹⁾ Das überdestillirte β -Naphtol siedete von 284° — 285° . Eine Probe löste sich so gut wie complett in Benzol.

Nicht unerklecklich viel β -Naphtol war im Destillationsrückstand geblieben und ging bei der Extraction mit Weingeist in diesen über.

heissem Anilin in weissen, perlmutterähnlich glänzenden Blättern bis feinen Täfelchen. Er wird von kochendem Anilin sehr reichlich aufgenommen, und die erkaltenden Lösungen erstarren complett; in Weingeist und Aether ist er fast unlöslich, in Benzol sehr wenig löslich.

Gefunden bei Siedehitze (nach 3stündigem Rückflusskochen): 1 Thl. dinaphtylirte Base auf 307 und 309 Thle. Benzol. Bei 20° erheischte ihre Lösung mehrere Tausend (5000—7000) Theile dieses Solvens. Die Lösungen fluoresciren bläulich-violett.

Ganz reines, mehrmals aus Anilin umkrystallisirtes β -Dinaphtylbenzidin zeigte als den höchsten Schmelzp. 238,5° bis 239° (Schmelzprobeführung ins Heizbad bei 230°).¹⁾ Bei 2—2,5 Mm. Druck siedete die Dinaphtylverbindung zwischen 370°—380° (uncorr.) und zwar ganz überwiegend von 375° bis 376°. Das (zunächst völlig eingeschmolzene) Destillat erstarrte ausgezeichnet strahlig-grossblättrig-krystallinisch.

Gleich dem α -Dinaphtylbenzidin hat auch der isomere β -Körper nur sehr schwach basische Eigenschaften.

Seine Lösung in conc. Schwefelsäure färbt sich mit salpetriger Säure (NaNO₂) stahlblau, dann sehr charakteristisch intensiv blau, mit Salpetersäure (KNO₃) intensiv blau.

α - β -Dinaphtylbenzidin.

Bei der Einwirkung des β -Naphtols auf α -Naphtylbenzidin und von α -Naphtol auf β -Naphtylbenzidin ist wohl zuerst an die Bildung des obigen Diamins zu denken, zweitens an diejenige einer Mischung von α - und β -Dinaphtylbenzidin.

In der That entsteht z. B. aus p-Oxydiphenylamin mit p-Toluidin²⁾ und aus p-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Anilin³⁾ kein gemischtes Diamin (Phenylparatolyl-p-phenylendiamin), sondern übereinstimmend eine Mischung von Diphenyl-p-phenylendiamin und Diparatolyl-p-phenylendiamin.

¹⁾ Bemerkenswerther Weise schmelzen die beiden betanaphtylirten Benzidine niedriger als die ihnen entsprechenden Alphabasen.

²⁾ Calm, Ber. 16, 2809.

³⁾ Hatschek u. Zega, dies. Journ. [2] 33, 236.

p-Oxyphenyl-p-tolylamin und o-Toluidin¹⁾ erzeugen zugleich Diparatolyl-p- und Diorthotolyl-p-phenylendiamin u. s. w.

Dagegen lassen sich bekanntlich zahlreiche gemischte Amine, so beispielsweise das Phenyl-p-tolylamin, α - β -Dinaphtylamin, Phenyl- α - und Phenyl- β -naphtylamin u. s. w. aus den geeigneten Phenolen und primären Aminen darstellen.

Die Reaction der beiden Naphtole und Naphtylbenzidine von jeweilen verschiedenem Präfix liefert nur einen einzigen Körper, das α - β -Dinaphtylbenzidin.

Das α -Naphtylbenzidin (A) und β -Naphtylbenzidin (B) wurde ein jedes mit seinem vierfachen Gewicht (das ist die reichlich 8,5fache molekulare Menge) des Naphtols von anderem Vorzeichen, wie immer in einer Kohlendioxydatmosphäre, erhitzt. Noch unter 270° entstand deutlich Wasser, ausgiebig bei 280°—290°. Die Reaktionsmassen sind anhaltend auf diese Temperatur, schliesslich auf ca. 300° erhitzt worden, bis die Wasserbildung, soweit erkennbar, fast ganz aufgehört hatte. Gesamte Operationsdauer 11—12 Stunden.

Die erstarrten Schmelzen bildeten gelbliche, krystallinische, harte Massen. Masse B (aus β -Naphtylbenzidin und α -Naphtol) ist übrigens durch erneutes Erhitzen bis auf 370° vom meisten überschüssigen α -Naphtol befreit worden. (Vortheilhaftere Arbeitsweise. Destillat nahezu reines α -Naphtol.) Beide Reaktionsprodukte liessen sich leicht fein pulvern. Sie sind durch wiederholtes Auskochen mit laugehaltigem Wasser vom α - resp. β -Naphtol befreit, dann zur Eliminirung anderer Stoffe, namentlich Oxyde des Naphtalins, mit Aether extrahirt und hierbei weiss erhalten worden.

Die dunklen, nicht gerade erheblichen Rückstände des Extractionsäthers lösten sich in wenig Aether, bis auf geringe Mengen ähnlicher heller Stoffe, wie vorhin erwähnt. Sie wurden mitsammt der ihnen zugehörenden Hauptpartie aus vielem kochendem Benzol umgelöst.

Präparat A wie B krystallisirte in schwach gelbstichigen, beinahe farblosen Nadeln. Aehnliche Krystalle lieferten auch die Mutterlaugen. Die erste Krystallisation betrug bei A

¹⁾ Hatschek u. Zega, dies. Journ. [2] 33, 237.

85,5%, bei B 86,5% der Gesamtausbeute. Schmelzp. 200,5° bis 201° und 200°—200,5° statt 200,5°—201°. Nicht viel anders (200° und 197°) schmolz die Krystallisation der ersten Mutterlaugen A und B. Die zweiten Mutterlange-Krystallisationen (geringe Mengen), von beträchtlich niedrigerem Schmelzpunkt, wurden durch Umlösen aus Benzol auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht. Schliesslich blieben in beiden Fällen dunkle, feste Mutterlaugenrückstände, welche noch α - bzw. β -Naphtylbenzidin enthielten (nachgewiesen, unter zuvoriger Isolierung als Salzsäuresalz, durch bekannte Farbenreactionen).

α - und β -Dinaphtylbenzidin sind überhaupt unfindbar gewesen, obschon sich selbst kleine Mengen, namentlich des β -Körpers, kaum hätten übersehen lassen. Eine gegenseitige Verdrängung der beiden Naphtyle findet darnach nicht statt.

Bei früheren Versuchen wurde ein jedes der beiden Naphtylbenzidine mit seinem gleichen Gewicht des Naphtols von verschiedenem Vorzeichen erhitzt, jedoch unter Zugabe von 20% Chlorcalcium. Dieses allerdings dürfte hier entbehrlich sein. Beim Erhitzen wurde ähnlich verfahren, aber die Temperatur der Schmelzen schliesslich auf 340° erhöht. Sie bildeten beim Erstarren gelbliche, harte, hier glasartige Massen. Diese sind durch Wasser von Chlorcalcium befreit und darauf nach dem schon mitgetheilten Verfahren verarbeitet worden.

Die Präparate C) aus Naphtylbenzidin und β -Naphtol und D) aus β -Naphtylbenzidin und α -Naphtol stimmten unter einander und mit den vordem beschriebenen Präparaten überein, waren aber nicht ohne weiteres so rein wie letztere, bzw. erreichte die Reinigung eine Krystallisation (aus Benzol) mehr.

Erhalten aus:

- A) 10 Grm. α -Naphtylbenzidin und 40 Grm. β -Naphtol
- B) 10 Grm. β -Naphtylbenzidin und 40 Grm. α -Naphtol
- C) 10 Grm. und 10 Grm. der Körper sub A
- D) 10 Grm. und 10 Grm. der Körper sub B

statt berechneter 14,07 Grm. α - β -Dinaphtylbenzidin:

- A) 11,4 Grm. B) 11,6 Grm. C) 7,0 Grm. D) 7,6 Grm.

reine krystallisirte Verbindung, d. s. successive:

81,0 %	82,1 %	49,8 %	54 %
--------	--------	--------	------

der theoretischen Menge.

Bestimmt wurde der Stickstoffgehalt je eines a) aus α -Naphtylbenzidin und β -Naphtol, b) aus β -Naphtylbenzidin und α -Naphtol dargestellten Präparats.

Gefunden: a) 6,53 %, b) 6,75 % Stickstoff. Berechnet für Dinaphtylbenzidin, $C_{32}H_{24}N_2$: 6,42 %.

Das α - β -Dinaphtylbenzidin krystallisirt aus warmem Benzol in mehr oder weniger büschlig gruppirten Nadelchen bis verflachten Stengelchen, welche mitunter, namentlich bei langsamer Krystallisation, auch dendritische Verzweigungen tragen. Ganz reine Verbindung ist seideähnlich glänzend und weiss. Jedoch haftete ein leichter Gelbstich wiederholt sehr an sonst normalen Präparaten. Sie liessen sich durch wiederholtes Umlösen aus Benzol, am besten nach der Destillation im Vacuum, farblos erhalten. Schmelzpunkt der α - β -Verbindung (beider Darstellungsweisen) 200,5°—201°. Dieselbe siedete bei 2 Mm. und 3,5 Mm. Druck von 365°—375° (Hauptmenge 370°) und von 380°—390° (uncorr.). Siedeverzüge kamen auch hier vor.

Die Löslichkeit des α - β -Dinaphtylbenzidins ist grösser als diejenige des isomeren α_2 - und β_2 -Körpers. Von heissem Anilin wird es in sehr grosser Menge aufgenommen. In Alkohol und Aether ist es auch bei Siedehitze nur wenig löslich.

4,82 Grm. der α - β -Verbindung lösten sich beim anhalten- den Kochen nicht vollständig in 140 Ccm. Benzol, wohl aber in 150 Ccm.

1 Thl. des α - β -Dinaphtylbenzols

I. aus α -Base und β -Naphtol, erheischte bei 24° 201 Thl. Benzol zur Lösung,

II. aus β -Base und α -Naphtol, bei 17° resp. 24° 224 und 201 Thl.

Die benzolischen, zunächst farblosen Lösungen des α - β -Körpers röthen sich beim Stehen an der Luft. Sie fluoresciren violett.

Gegen salpetrige Säure und Salpetersäure ($NaNO_2$ und KNO_3) verhielten sich die aus den Naphtylbenzidinen und Naphtolen mit verschiedenen Präfixen dargestellten α - β -Präparate identisch.

Natriumnitrit färbte ihre Lösungen in conc. Schwefelsäure übereinstimmend hübsch grün, hierauf schwärzlich bläulich resp. bei grosser Verdünnung stahlblau.

Salpeter verursachte, soweit erkennbar, die gleichen Färbungen.

Das α - β -Dinaphtylbenzidin zersetzt sich mit 20procent. Salzsäure bei höherer Temperatur vollständig.

Bei 250° entstanden reichlich auch harzige, in Lauge und Säure nicht lösliche Theile, jedenfalls Condensationsprodukte der zunächst gebildeten Naphtole. Es sind 200° nicht erheblich zu überschreiten. Dauer des Erhitzens 5 Stunden. Der Inhalt des Versuchsrohrs, eine gelbliche Flüssigkeit mit weissen lockern Theilen und einer compact erstarrten, dunklen Masse, wurde mit vielem Wasser vermischt und destillirt. Zuerst ging ganz überwiegend feinnadlige, später (Vorlagenwechsel) blätterig-krystallinische Substanz über. Nach längerer Zeit (unter zeitweisem Wasserzusatz) fortgesetztem Sieden enthielt der Destillationskolben nur noch sehr wenige unlösliche und definitiv unflüchtige Substanz.

Die beiden Destillatsfractionen sind mit Aether erschöpfend extrahirt und die Aetherrückstände aus warmem Wasser fractionirt krystallisirt worden. β -Naphtol liess sich aus jedem der Residua in den ihm zukommenden Blättchen vom Schmelzpunkt 122° sehr leicht rein darstellen. Dagegen ist die Reindarstellung des hauptsächlich im erstern Destillat vorhandenen, leichter flüchtigen und auch leichter löslichen α -Naphtols nicht vollständig gelungen. Es wurde wohl durch wiederholtes Umlösen in den ihm typischen schönen, langen Nadeln erhalten, welche aber noch unter 90° schmolzen. (Angeblich richtiger Schmelzp. 94°.) Dagegen stimmten die Farbenreactionen des Präparats durchaus auf α -Naphtol. (Rothstichig dunkelvioletle Färbung, dann Fällung der verdünnten wässrigen Solution durch Chlorkalklösung und Fällung rothstichig violetter Flocken durch Eisenchlorid).

Die im Siedekolben naphtolfrei zurückgebliebene gelbliche Flüssigkeit lieferte mit Lauge einen reichlichen krystallinischen

Niederschlag, welcher durch wiederholtes Umlösen aus heissem Wasser in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt $127,5^{\circ}$ — 128° und mit überhaupt allen Eigenschaften des Benzidins erhalten wurde.¹⁾

Das α - β -Dinaphtylbenzidin wird also durch Salzsäure bei 200° in Benzidin und in die beiden isomeren Naphtole glatt zersetzt.

Die hier mitgetheilten Versuche sind im wissenschaftlichen Laboratorium der früheren Firma: „Basler Chemische Fabrik Bindschedler“ (gegenwärtig: Basler Chemische Fabrik) ausgeführt worden.

¹⁾ Der Schmelzpunkt des Benzidins wird in den meisten Lehrbüchern immer noch zu 122° angegeben. Gewöhnliches käufliches, sowie als purissimum bezogenes Benzidin schmolzen nach mehrmaliger Krystallisation aus heissem Wasser, wie oben angegeben, bei $127,5^{\circ}$ bis 128° . Bemerkt sei auch, dass das reine Benzidin unter dem gewöhnlichen Luftdruck (740 Mm. B.) von 400° — 401° constant destillirte. (Diphenylamin siedete am gleichen Thermometer bei 300°). Die destillirte und undestillirte Base schmolzen so gut wie gleich.
