

Das Anhydrid der Pentamethyldicarbonsäure (1, 2) schmilzt bei etwa 64—67°.

Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Alkohol; schwerer löslich in Ligroin, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

In der Kälte löst es sich nur langsam in kohlensaurem Natron und verdünntem Ammoniak auf, schneller aber beim Erwärmen.

Mit Resorcin und Schwefelsäure erwärmt, giebt es auf Zusatz von Ammoniak die Fluoresceïnreaction in prachtvollster Weise.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Körper beschäftigt und beabsichtige über die Ergebnisse derselben in dem Journal of the Chemical Society ausführlich zu berichten.

### 633. R. Nietzki und O. Goll: Ueber Azonaphtalin und seine Derivate.

(Eingegangen am 10. December.)

Vor Kurzem haben wir durch Zersetzung des Diazoazonaphtalins mit siedendem Alkohol einen Körper dargestellt, den wir, seiner Zusammensetzung und Entstehung zufolge, als das dem Azobenzol analoge  $\alpha$ -Azonaphtalin<sup>1)</sup> betrachteten. Es handelte sich nun darum, die vermuthete Constitution der Substanz durch weitere Thatsachen zu beweisen. Wir haben deshalb zunächst die Einwirkung reduzierender Agentien auf den Körper und die Umlagerungsproducte der hierbei entstandenen Hydrazoverbindung einem genaueren Studium unterzogen.

Die Darstellung des Azonaphtalins haben wir insofern etwas vereinfacht, als wir die Bildung und Zersetzung des Diazoazokörpers in einer einzigen Operation ausgeführt haben. 1 Theil Amidoazonaphtalin wurde in 100 Theilen Alkohol von 95 pCt. gelöst, alsdann 5 Theile concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt, und die noch warme Flüssigkeit mit der berechneten, in möglichst wenig Wasser gelösten Menge von Natriumnitrit allmählich versetzt. Die violette Farbe der Flüssigkeit geht beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung in eine rothgelbe über.

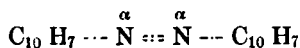
Man kocht schliesslich einige Stunden und fällt das Product mit Wasser aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 297.

Das rohe Azonaphtalin löst man zur weiteren Reinigung am besten in heissem Anilin. Versetzt man die noch warme Lösung vorsichtig mit Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten der Körper in millimeterdicken, stahlblauen Krystallen aus, welche für die weitere Verarbeitung genügend rein sind.

Das Azonaphtalin zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Letztere löst es in der Kälte mit blauer Farbe. Wird diese Lösung auf etwa 180° erhitzt, so nimmt sie, unter Uebergang der blauen Farbe in Violett, eine prachtvoll ziegelrothe Fluorescenz an.

Die Constitution des Azonaphtalins lässt sich aus seiner Bildung mit ziemlicher Sicherheit ableiten: Bei der Condensation des  $\alpha$ -Naphtylamins mit Diazokörpern greift die Azogruppe zur Amidogruppe in die zweite  $\alpha$ -Stelle desselben Benzolkerns ein. Das Amidoazonaphtalin spaltet sich bei der Reduction in  $\alpha$ -Naphtylamin und  $\alpha$ 1- $\alpha$ 2-Naphtylen-diamin, welch' letzteres durch Oxydation in  $\alpha$ -Naphtochinon übergeht. Die beiden Stickstoffatome des Azonaphtalins müssen somit ebenfalls in der  $\alpha$ -Stellung stehen, und es muss diesem die Formel:



zukommen.

Der Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten der Azoverbindungen der Benzolreihe. Durch geeignete Reductionsmittel, wie Zinkstaub und alkalischen Alkohol, oder alkoholisches Schwefelammonium, wird er leicht in das farblose Hydrazonaphtalin verwandelt, welches analog dem Hydrazobenzol bei der Behandlung mit Mineralsäuren in zwei isomere Diamidodinaphtyle übergeht. Erhitzt man das Azo- oder Hydrazonaphtalin mit alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 130°, so wird es zum Theil in  $\alpha$ -Naphtylamin übergeführt.

### Hydrazonaphtalin.

Für die Darstellung des Hydrazonaphtalins diene uns folgendes Verfahren:

1 Theil Azonaphtalin wurde in einer Lösung von 1½ Theilen Natronhydrat in 160—170 Theilen Alkohol möglichst fein suspendirt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und vorsichtig bis zur Entfärbung Zinkstaub eingetragen. Um die leicht eintretende Oxydation des Productes zu verhindern, wurde die Flüssigkeit direct in schwefelammoniumhaltiges Wasser hineinfiltrirt.

Der ausfallende, flockige, schwach röthlich gefärbte Niederschlag wird getrocknet und mit heissem Benzol extrahirt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Hydrazonaphtalin aus und bildet nach

mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol farblose, bei 275° schmelzende Blättchen.

Es ist unlöslich in Wasser, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und ist in reinem und trockenem Zustande völlig luftbeständig, während es sich in alkoholischer Lösung an der Luft allmählich zu Azonaphtalin oxydirt. Es lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen theilweise unzersetzt sublimiren.

Die Analyse bestätigte die Formel:  $C_{10}H_7---NH---NH---C_{10}H_7$ .

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$	Gefunden
C	84.51	84.52 pCt.
H	5.63	5.95 »
N	9.86	10.31 »

Bekanntlich lagert sich das Hydrazobenzol bei Behandlung mit Mineralsäuren leicht in die isomeren Diamidodiphenyle um, und es entsteht dabei vorwiegend die unter dem Namen Benzidin bekannte Paraverbindung, daneben in geringerer Menge das von G. Schultz entdeckte Diphenylin.

In ähnlicher Weise entstehen beide Basen, wenn man Azobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt.

Auch in der Naphtalinreihe liessen sich nach beiden Methoden zwei isomere Diamine erhalten. Je nach der Wahl der Methode konnte man hier jedoch in vorwiegender Menge die eine oder die andere der beiden Basen darstellen.

Wir bezeichnen das eine Diamidodinaphtyl, da es dem Benzidin in vieler Hinsicht analog ist, mit dem Namen »Naphtidin«, das andere, da es sich gewissermaassen dem Diphenylin nähert, mit dem Namen »Dinaphtylin«.

### Naphtidin.

Erwärmt man das Hydrazonaphtalin vorsichtig mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade unter Einhaltung einer Temperatur von 70—80°, so geht es fast völlig klar in Lösung, und auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu dem Filtrat scheidet sich ein schwer lösliches Chlorhydrat aus. Die Quantität dieses Salzes, dessen Base wir als »Naphtidin« bezeichnen wollen, ist jedoch eine geringe. Die Hauptmenge des Hydrazokörpers, etwa  $\frac{2}{3}$  desselben, ist in das isomere Dinaphtylin verwandelt, welches in Form seines leicht löslichen Chlorhydrats in den Mutterlaugen bleibt.

In reichlicher Menge erhält man jedoch das Naphtidin bei der Reduction des Azonaphalins mit Zinnchlorür. Man löst den Azokörper zweckmässig in etwa 45 Theilen heissem Eisessig und fügt von einer Zinnchlorürlösung, welche aus 1 Theil Zinnsalz, 2 Theilen Salzsäure und 2—3 Theilen Wasser bereitet ist, soviel hinzu, bis das

ursprünglich rothe Gemisch farblos geworden ist. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird das schwer lösliche Chlorhydrat gefällt, und durch Waschen mit verdünnter Salzsäure, Lösen in heissem Wasser und Fällern mit concentrirter Salzsäure schliesslich rein erhalten. Durch Alkalien lässt sich aus diesem Salz eine Base abscheiden, welche aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen, aus Benzol in farblosen Täfelchen krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei  $198^{\circ}$ .

Die Analyse bestätigte die Formel:

	$C_{10} H_6 N H_2$	
	$\vdots$	
	$C_{10} H_6 N H_2$	
Ber. für $C_{20} H_{16} N_2$		Gefunden
C 84.51		84.02 pCt.
H 5.65		6.16 »

Das Naphtidin bildet zweisäurige Salze, welche sich im Allgemeinen durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Das oben erwähnte Chlorhydrat ist in kochendem Wasser, wie es scheint, unter theilweiser Zersetzung löslich, denn die entstehende trübe Lösung wird erst auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure klar. Ein geringer Ueberschuss der letzteren genügt jedoch, um das Salz fast vollständig aus der Lösung auszuscheiden.

Das reine Chlorhydrat bildet farblose, silberglänzende Blättchen. Sein Chlorgehalt entspricht der Formel:

	$C_{20} H_{16} N_2 (H Cl)_2$ .	
Berechnet		Gefunden
Cl 19.88		19.54 pCt.

Versetzte man seine Lösung mit Platinchlorid, so fielen gelbe Nadeln eines Platindoppelsalzes aus, welches sich vermuthlich wegen der oxydirenden Wirkung des Platinchlorids beim Trocknen etwas grün färbte. Wohl aus diesem Grunde stimmte der Platingehalt nicht ganz scharf auf die Formel:

	$C_{20} H_{16} N_2 (H Cl)_2 Pt Cl_4$ .	
Berechnet		Gefunden
	I.	II.
Pt 28.20	27.66	27.83 pCt.

Das Sulfat des Naphtidins übertrifft das Benzidinsulfat fast noch an Schwerlöslichkeit. Es bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung:

	$C_{20} H_{16} N_2 \cdot H_2 S O_4$ .	
Berechnet		Gefunden
$H_2 S O_4$ 25.65		25.21 pCt.

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Chlor, erzeugen in der Lösung der Naphtidinsalze eine schön carmoisinrothe Färbung, bei grösserer Concentration einen rothen Niederschlag.

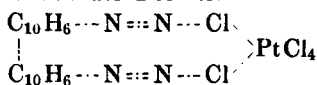
Beim Erwärmen mit Chromsäure tritt zuerst  $\alpha$ -Naphtochinon auf, schliesslich wird Phtalsäure gebildet.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird das Naphtidin in ein farbloses Diacetylderivat übergeführt. Dasselbe schmilzt über  $300^{\circ}$  und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Es konnte deshalb für die Analyse nicht umkrystallisirt werden.

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$	Gefunden
C 78.26	77.72 pCt.
H 5.44	6.03 »

Durch salpetrige Säure wird das Naphtidin in einen Diazokörper übergeführt, welcher sich mit den Sulfosäuren des  $\beta$ -Naphtols zu violetten Azofarbstoffen combiniren lässt.

Die erwähnte Diazoverbindung bildet ein in schön gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Platinsalz, welches im schwefelsäuretrockenen Zustand den der Formel:



entsprechenden Platingehalt ergab.

Berechnet	Gefunden
Pt 27.53	27.33 pCt.

Wir haben vergeblich versucht, durch Kochen des Diazokörpers mit Wasser eines der bekannten Dinaphtole zu erhalten. Es bildeten sich stets stark gefärbte Körper, deren Reinigung nicht gelang. Dagegen glückte es uns, den dem Naphtidin entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

Naphtidinsulfat wurde in die Diazoverbindung verwandelt, und diese in bekannter Weise mit Alkohol und Aether abgeschieden. Das Diazosulfat, welches gelbliche Blättchen bildet, wurde mit siedendem Alkohol zersetzt und das entstandene Product mit Wasser ausgefällt. Wir erhielten eine schwach röthlich gefärbte, harzartige Masse, welche wir nach dem Trocknen der Destillation unterwarfen. Bei ziemlich hoher Temperatur ging ein fast farbloses Oel über, welches nach einigen Augenblicken krystallinisch erstarrte. Der entstandene Körper löste sich leicht in Benzol, Ligroin und Aether, etwas schwieriger in Alkohol.

Aus Aetheralkohol krystallisirte derselbe in farblosen, durchsichtigen Octaedern, welche bei  $153.5^{\circ}$  schmolzen. Bei höherer Temperatur sublimirte der Körper in farblosen, glänzenden Blättchen. Die Analyse zeigte, dass hier ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{20}H_{14}$ , also ein Dinaphtyl, vorlag.

	Berechnet	Gefunden
C	94.49	93.97 pCt.
H	5.51	5.42 „

Der von uns beobachtete Schmelzpunkt des Körpers liess vermuthen, dass wir das von Lossen entdeckte  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl in Händen hatten, welches nach den Angaben dieses Forschers bei 154° schmilzt. Die Schmelzpunkte der beiden anderen Dinaphtyle differiren erheblich und werden von Smith für die  $\beta$ - $\beta$ -Verbindung auf 187°, für die  $\alpha$ - $\beta$ -Verbindung auf 76° angegeben.

Ein directer Vergleich mit einem auf anderem Wege dargestellten  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl bestätigte die Identität beider Körper.

### Dinaphtylin.

Das beim Behandeln von Hydrazonaphtalin mit Salzsäure entstehende leicht lösliche Chlorhydrat entspricht einer Base, welche durch Fällen der salzsauren Lösung mit Alkali und nachfolgende Krystallisation aus Benzol in farblosen, bei 273° schmelzenden Blättchen erhalten wurde.

Die Analyse dieser Base, welche wir als Dinaphtylin bezeichnen, bestätigte die vermuthete Isomerie mit dem Naphtidin.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$	I.	Gefunden II.
C	84.51	84.01	84.47 pCt.
H	5.63	5.78	5.93 „

Die Salze des Dinaphtylins sind leicht löslich und zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, dass sie beim Kochen mit Säuren (selbst mit Essigsäure und Pikrinsäure) Ammoniak abspalten und in das weiter unten beschriebene Dinaphtylimid übergehen.

Wir mussten in Folge dieser leichten Zersetzlichkeit auf eine Reindarstellung der Salze verzichten und haben nur das schwer lösliche, in goldgelben Blättchen krystallisirende Platindoppelsalz analysirt, welches die Zusammensetzung:



besitzt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.20	27.98 pCt.

Durch Oxydationsmittel wurden die Salze des Dinaphtylins braun gefärbt. Beim Erwärmen mit Chromsäure konnte das Auftreten von  $\alpha$ -Naphtochinon nicht beobachtet werden; es wurde jedoch und zwar in sehr reichlicher Menge Phtalsäure gebildet.

Wir versuchten nun ebenfalls durch die Griess'sche Reaction den dem Dinaphtylin entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen.

Die Diazoverbindung der Base liess sich mit Aether-Alkohol nur schwierig und unvollständig abscheiden. Wir stellten deshalb eine concentrirte Lösung derselben dar, und trugen diese direct in siedenden Alkohol ein. Das erhaltene Product wurde durch Destillation gereinigt und aus Alkohol umkrystallisirt. Da das Material für die Analyse nicht genügte, mussten wir uns mit der Bestimmung des Schmelzpunktes begnügen. Derselbe wurde ebenfalls zu  $153.5^{\circ}$  gefunden und änderte sich auch bei mehrmaligem Umsublimiren nicht. Der Körper war also ebenfalls  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl und zeigte übrigens in der Art und Weise, zu sublimiren, völlige Uebereinstimmung mit dem aus dem Naphtidin erhaltenen Kohlenwasserstoff.

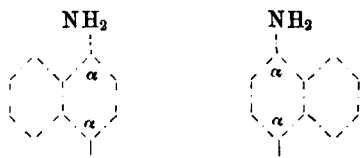
Sucht man nun aus den vorliegenden Thatsachen die Constitution der beiden Diamidodinaphtyle, des Naphtidins und des Dinaphtylins abzuleiten, so kommt man zu folgenden Schlüssen:

Beide Basen leiten sich von ein und demselben Kohlenwasserstoff, dem  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyl ab. Die Amidogruppe muss nun aber ebenfalls in der  $\alpha$ -Stellung stehen, denn das Azonaphtalin ist ein  $\alpha$ -Derivat.

Die Verschiedenheit der beiden Basen kann also nur auf dem Umstande beruhen, dass diesen  $\alpha$ -Stellen eine verschiedene Lage zukommt. Die Thatsache, dass beide Basen bei der Oxydation Phtalsäure bilden, beweist aber, dass jede derselben wenigstens einen Naphtalinrest enthält, in welchem die Stellungen  $\alpha^1$  und  $\alpha^2$  besetzt sind, welcher also die Amidogruppe und die Bindung in einem Benzolkern enthält.

Es muss demnach mindestens eine dieser beiden Basen zwei verschiedenen constituirten Naphtalinreste enthalten. Für die andre ist diese Möglichkeit ebenfalls nicht ausgeschlossen; doch kann hier auch die symmetrische Constitution vorliegen.

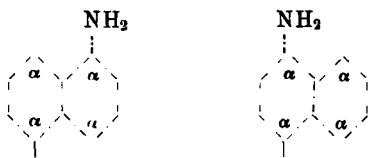
Betrachtet man die Eigenschaften des Naphtidins, so findet man eine unverkennbare Aehnlichkeit mit dem symmetrisch constituirten Benzidin. Das Naphtidin bildet wie dieses durchweg schwer lösliche Salze und geht bei der Oxydation in  $\alpha$ -Naphtochinon über, während das Benzidin gewöhnliches Chinon bildet. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass dem Naphtidin die symmetrische Constitutionsformel:



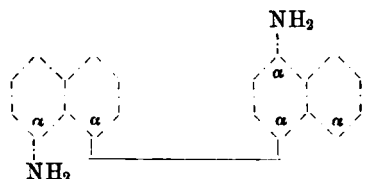
zukommt.

Die Eigenschaften des Dinaphtylins, namentlich aber das verschiedene Verhalten der beiden Stickstoffatome würden dagegen viel

eher auf eine unsymmetrische Constitution hindeuten. Es könnte diesem eine der nachstehenden Formeln zukommen:



oder



### Dinaphtylcarbazol.

Erhitzt man eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von salzsaurem Dinaphtylin zum Sieden, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer völlig unlöslichen, farblosen, krystallinischen Substanz. Nach etwa einstündigem Kochen enthielt die, von dem ausgeschiedenen Körper abfiltrirte Flüssigkeit keine Spur von Dinaphtylin, dagegen reichliche Mengen von Salmiak.

Der ausgeschiedene Körper war chlorfrei und zeigte keine basischen Eigenschaften. Aus Eisessig oder Benzol krystallisirte er in langen, farblosen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Der Körper sublimirt unzersetzt in farblosen Nadeln.

Die Analyse führte zu der Formel  $C_{20}H_{13}N$ .

	Berechnet	Gefunden
C	89.88	89.69 pCt.
H	4.87	4.92 „
N	5.24	5.55 „

Der Körper schien mithin aus dem Dinaphtylin durch Abspaltung eines Ammoniakmoleküls nach der Gleichung:



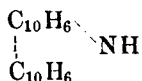
entstanden zu sein. Eine quantitative Bestimmung des abgespaltenen Ammoniaks lieferte scharf die von der Theorie verlangte Zahl und zeigte so, dass der Process glatt nach obiger Gleichung verläuft:

	Berechnet	Gefunden
$NH_3$	5.98	5.96 pCt.

Versucht man die obige Formel zu interpretiren, so drängt sich die Vermuthung auf, dass hier das zurückbleibende Stickstoffatom in



Form einer Imidgruppe die beiden Naphtalinreste bindet, und dass dem Körper mithin die Constitutionsformel:



zukommt.

Der Körper wäre somit ein Carbazol der Naphtalinreihe. Da alle Eigenschaften der Substanz dieser Auffassung entsprechen, schlagen wir für dieselbe den Namen Dinaphtylcarbazol vor. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothbrauner Farbe, eine Spur Salpetersäure erzeugt in dieser Lösung eine tief dunkelgrüne Färbung, welche der, unter gleichen Umständen mit Carbazol erhaltenen, täuschend ähnlich ist.

Mit Pikrinsäure bildet das Dinaphtylcarbazol eine, aus Benzol oder Alkohol in rothen Nadeln krystallisirende, durch Ammoniak zersetzbare Verbindung von der Zusammensetzung:



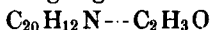
und dem Schmelzpunkt 226°. Dieselbe ist theilweise unzersetzt sublimirbar.

	Berechnet	Gefunden
C	62.90	62.53 pCt.
H	3.23	3.69 »

Durch Behandlung mit Natriumnitrit in Eisessiglösung geht das Dinaphtylcarbazol in ein Nitrosamin über, welches in kleinen, gelben, über 300° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Durch Reduction mit Zinnchlorür wird dasselbe in den Carbazolkörper zurückverwandelt.

Aus Mangel an Material konnten wir diese Substanz nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Ein vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab 8.77 pCt. N, während die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}---\text{NO}$  9.45 pCt. N verlangt.

Durch längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 220° geht das Dinaphtylcarbazol in ein über 300° schmelzendes Acetylderivat über. Dasselbe ist in Benzol unlöslich, aus Eisessig und Alkohol krystallisirt es in farblosen Blättchen. Leider genügte das vorliegende Material nicht zu einer genauen Analyse. Eine mit nur wenig Substanz ausgeführte Verbrennung ergab einen für die Formel:



um etwa 1 pCt. zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

Basel. Universitätslaboratorium.