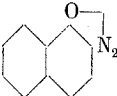


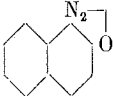
# Ueber die Naphtalendiazooxyde $C_{10} H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} N_2 \\ O \end{smallmatrix} \right\rangle$ .

Von

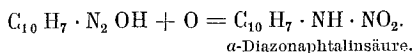
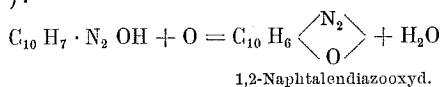
**Eugen Bamberger und Marie Baum.**

Das 2,1-Naphtalendiazooxyd  ist in einer früheren

Mitteilung <sup>1)</sup> beschrieben worden; das Isomere von der Formel

 von Bamberger und Schlein schon vor einer Reihe von Jahren <sup>2)</sup> entdeckt, bildet den Gegenstand der nachfolgenden Zeilen.

Man erhält dasselbe durch Oxydation von  $\alpha$ -Naphtalindiazotat mit alkalischem Ferridcyankalium neben  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure und andern Substanzen, unter welchen sich  $\alpha$ -Naphtylamin und wahrscheinlich auch  $\alpha$ -Azonaphtalin sowie  $\alpha$ -Naphtylferrocyanwasserstoffsäure befinden <sup>3)</sup>:



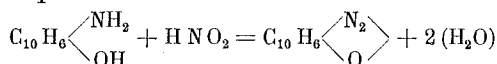
In sehr geringer Menge lässt es sich ferner bei der Diazotie-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. XLII (1897), 136.

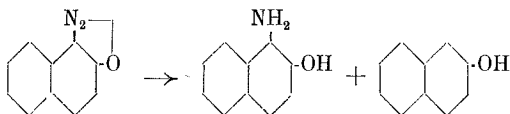
<sup>2)</sup> Bericht d. Deutch. chem. Gesellsch. **27** (1894), 683.

<sup>3)</sup> Vgl. Schlein „Ueber das Verhalten des  $\alpha$ -Diazonaphtalins gegen Ferridcyankalium“, Leipzig, 1894. Die  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure ist gelb, während alle übrigen bisher dargestellten Alphylnitramine (soweit sie nicht chromophore Atomgruppen enthalten) farblos sind.

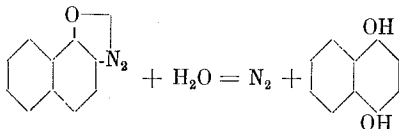
rung des 1,2-Aminonaphtols neben dem als Hauptprodukt entstehenden  $\beta$ -Naphtochinon isolieren:



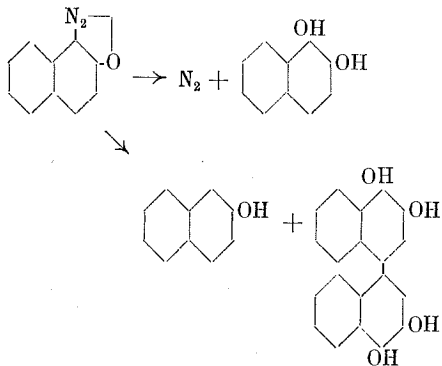
Reduktionsmittel verwandeln das 1,2-Naphtalendiazoxyd wieder in dieses Aminonaphtol zurück, welchem sich — wenn die Reaktionsenergie nicht durch geeignete Mittel gemässigt wird —  $\beta$ -Naphtol beimengt:



Während sich das früher beschriebene 2,1-Naphtalendiazoxyd gegen erhitzte Schwefelsäure insofern abnorm verhält, als es durch dieselbe nicht in Ortho-, sondern in Paranaphtohydrochinon verwandelt <sup>1)</sup> wird:

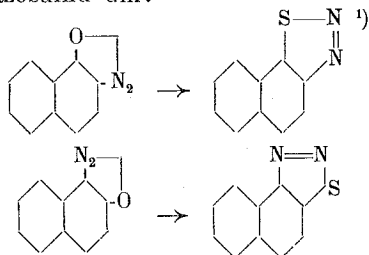


erzeugt 1,2-Naphtalendiazoxyd bei analoger Behandlungsweise das zu erwartende Reaktionsprodukt: Orthonaphtohydrochinon, welches — beiläufig bemerkt — bei dieser Gelegenheit zum ersten Mal in reinem Zustand kennen gelernt wurde; bei der genannten Umsetzung wird es von geringen Mengen  $\beta$ -Naphtol und  $\beta$ -Dinaphtyl-dihydrochinon begleitet:



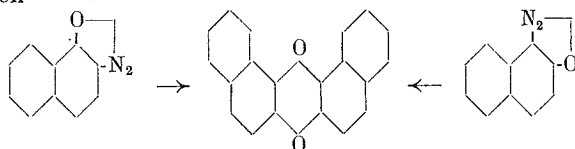
<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. loc. cit. p. 145.

Im Verhalten gegen Phosphorpentasulfid stimmen die isomeren Naphtalendiazooxyde überein; jedes von ihnen wandelt sich in das entsprechende Diazosulfid um:



Damit ist ein experimentell nachweisbarer Zusammenhang zwischen den Diazooxyden und den besonders von Jacobson und seinen Schülern genau untersuchten Diazosulfiden<sup>1)</sup> hergestellt.

Erhitzt man die in einem indifferenten Medium von genügend hohem Siedepunkt (z. B. Xylol) aufgelösten Naphtalendiazooxyde, so entsteht aus beiden Isomeren unter Elimination des gesamten Stickstoffgehalts ein und derselbe Körper von der Formel  $(C_{10}H_6O)$  entsprechenden prozentualen Zusammensetzung; wie seine physikalischen Eigenschaften voraussehen liessen und wie ebullioskopische Messungen direkt bewiesen, entspricht die Molekulargrösse dieser Substanz dem Symbol  $C_{20}H_{12}O_2$ . Ihre Entstehung kann durch die Zeichen

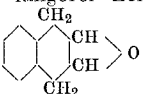


wiedergegeben werden. Wir nennen sie Bis-1,2-Naphtalenoxyd. Die Thatsache, dass sie und nicht das Naphtalenoxyd  $C_{10}H_6O$  in beiden Fällen entsteht, spricht für die Richtigkeit<sup>3)</sup> des (offen-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. XLII (1897) p. 141.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. 277, 209.

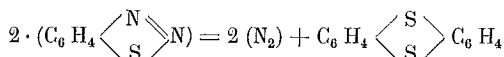
<sup>3)</sup> Das von mir und Lodter vor längerer Zeit in Liebigs Ann. 288, 89

beschriebene Tetrahydronaphtalenoxyd  steht durchaus nicht im

Widerspruch mit Kekulé's Satz, denn es leitet sich von einem hydrierten Sechsering ab, in welchem offenbar ganz andere Spannungsverhältnisse herrschen als im nichthydrierten. Diese Bemerkung gilt auch für die später von Zincke dargestellten cyklischen Oxyde, deren Typus dem Bamberger-Lodter'schen entspricht.  
Bamberger.

bar auf sterische Ursachen zurückzuführenden) „Kekulé'schen Satzes.“

Der Uebergang der Naphtalendiazooxyde in Bis-Naphtalenoxyd, dessen Typus<sup>1)</sup> unseres Wissens neu ist, ist das Seitenstück zu der von Jacobson<sup>2)</sup> bewirkten Umwandlung der Diazosulfide in Dialphylensulfide:



### Experimenteller Teil.

#### *Darstellung*<sup>3)</sup> und *Eigenschaften des 1,2-Naphtalendiazooxyds.*

5 gr<sup>4)</sup> ganz reines  $\alpha$ -Naphtylamin werden in einer Reibschale geschmolzen und unter stetigem Rühren mit 22,5 gr konzentrierter Salzsäure versetzt. Der sich alsbald bildende schlagrahmartige Brei wird nach Hinzufügung einiger Eisstückchen auf  $-5^{\circ}$  abgekühlt, und zwischen dieser Temperatur und  $0^{\circ}$  mit einer Lösung von 2,4 gr Natriumnitrit in 30 cm<sup>3</sup> Wasser diazotiert. Auch wenn man dieser Vorschrift genau folgt und das Nitrit sehr langsam hinzufügt, erzielt man niemals eine vollständig klare Lösung. Die daher stets zu filtrierende, hellrot gefärbte Flüssigkeit lässt man nun in dünnem Strahl und unter fleissigem Rühren in das Oxydationsgemisch einlaufen, das kurz zuvor aus 50 gr Ferrid-

<sup>1)</sup> Ueber vergebliche Versuche zur Darstellung des Phenylenoxyds s. Vaubel, J. pr. Ch. **46**, 51.

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. **277**, 215.

<sup>3)</sup> In die in der Schlein'schen Dissertation (s. obige Fussnote) mitgeteilte Vorschrift zur Darstellung des 1,2-Naphtalendiazooxyds hat sich ein Schreib- oder Druckfehler eingeschlichen, welcher — obwohl vermutlich nur eine einzelne Zahlenangabe betreffend — die p. 9 der Dissertation empfohlene Vorschrift wertlos macht. Wir überzeugten uns durch Dutzende von Versuchen, dass dieselbe nur minimale Ausbeuten an Diazooxyd liefert, während die von Herrn Schlein thatsächlich stets befolgte Vorschrift ausnahmslos etwa 15 Prozent ergab. Frl. Baum unterzog sich schliesslich der Mühe, eine neue Anweisung auszuarbeiten; die Frucht dieser Bemühung ist die im Text angegebene Methode. Will man auf sicheren Erfolg rechnen, so sind sämtliche Vorsichtsmassregeln peinlich zu beachten.

<sup>4)</sup> Man kann ohne Beeinträchtigung der Ausbeute 10 gr auf einmal verarbeiten.

cyankalium, 22,5 gr Kaliumhydroxyd und 150 gr Wasser hergestellt wurde; während der ganzen Dauer der Operation bleibe die Temperatur zwischen  $-4^\circ$  und  $-6^\circ$ . Das Volumen der vereinigten Lösungen soll 400 ccm betragen. Bei Beobachtung dieser Kautelen tritt Schaumbildung erst zum Schluss und auch dann nur in geringem Masse ein.

Nachdem die Flüssigkeit 16—18 Stunden einer Temperatur von  $0^\circ$  überlassen ist, enthält sie kein normales Diazotat mehr, in der Regel aber Isodiazotat. Gleichwohl filtriere man nach dieser Zeit von dem nur spärlich auskrystallisierten Ferro- und Ferricyanid und den sie begleitenden, dunkelbraunen Harzmassen, damit sich dem Niederschlag kein Naphtalendiazooxyd beimenge; dasselbe fällt schon nach kurzem Stehen aus der filtrierten Lösung in wasserhellen, bernsteingelben, kompakten Prismen aus, welche — wie der Schmelzpunkt zeigt — keiner weiteren Reinigung bedürfen. In der Regel ist die Abscheidung nach 24—48 Stunden beendet. Ausbeute 10—14 Prozent des Naphtylamins.

Aus dem Filtrat fällt bei niederer Temperatur reine  $\alpha$ -Diazonaphtalinsäure  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NO_2$  vom Schmelzpunkt  $123^\circ$ — $124^\circ$  als gelbes, glänzend krystallinisches Pulver auf Zusatz von Essigsäure aus. (1—1,3 gr.)

Langsam abgeschieden, bildet das 1,2-Naphtalendiazooxyd prächtig ausgebildete, gelbe Prismen, deren Farbnuance von der Dicke der Krystalle abhängt. Wir haben alle möglichen Abstufungen — vom hellen Weingelb bis zu tiefem Gelbbraun — unter Händen gehabt. Der Güte des Herrn Prof. Grubenmann verdanken wir folgende krystallographische Angaben:

„System: rhombisch.

(001) (111) nach den Axen  $\bar{a}$  und  $\bar{b}$  als Diagonalen gerade auslöschend;

11  $\bar{a}$  gelbbraun, 11  $\bar{b}$  braun, dunkel.“

1,2-Naphtalendiazooxyd schmilzt bei  $94,5$ — $95^\circ$  und löst sich in den üblichen organischen Solventien sehr leicht, nur in kaltem Ligroin schwierig. Letzteres oder verdünnter Alkohol eignen sich zum Umkrystallisieren. Wasser nimmt es nur unbedeutend auf. Aus erkaltendem Ligroin scheidet es sich in der Regel als harziges Oel ab, welches indess sehr rasch zu vollständig reinen, prachtvollen Krystallen erstarrt.

Es ist auffallend lichtempfindlich, nicht nur in festem, sondern auch in gelöstem Zustand. Man lasse es daher stets an einem dunkeln Ort krystallisieren.

|     |             |                             |                            |
|-----|-------------|-----------------------------|----------------------------|
| I   | 0,243 gr —  | 0,6263 gr CO <sub>2</sub> — | 0,7650 gr H <sub>2</sub> O |
| II  | 0,1057 gr — | 0,2732 gr CO <sub>2</sub> — | 0,342 gr H <sub>2</sub> O  |
| III | 0,1124 gr — | 16,3 cm <sup>3</sup> N —    | 11° — 721 mm               |

|   |       |      |      |
|---|-------|------|------|
| Ber.: für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O | Gef.: |      |      |
|   | I     | II   | III  |
| C = 70,58 %   | 70,29 | 70,5 | —    |
| H = 3,53 %  | 3,5   | 3,6  | —    |
| N = 16,48 %   | —     | —    | 16,4 |

Das chemische Verhalten des 1,2-Naphtalendiazooxyds entspricht der für das Isomere bei früherer Gelegenheit (D. Zeitschr. **42**, 137, 1897) gegebenen Beschreibung so genau, dass es genügt, auf diese zu verweisen. Also auch hier gilt, dass die bisher bekannten Diazooxyde den Charakter echter Diazoverbindungen in viel stärker ausgesprochenem Grade zeigen wie diejenigen des Naphtalins.

*Ueberführung von 1,2-Aminonaphtol in 1,2-Naphtalendiazooxyd.*

1,2-Aminonaphtol wird nach den Beobachtungen von Grandmougin und Michel <sup>1)</sup> durch salpetrige Säure „und zwar anscheinend ebenso glatt wie durch Oxydationsmittel“ in  $\beta$ -Naphtochinon übergeführt. Dieser Angabe ist als Ergänzung hinzuzufügen, dass neben dem letzteren auch — freilich nur in äusserst geringer Menge — 1,2-Naphtalendiazooxyd erzeugt wird:

6 gr Aminonaphtol werden mit 20 cm<sup>3</sup> einer 19prozentigen Salzsäure übergossen und mit einer mässig konzentrierten Lösung von 2,1 gr Natriumnitrit in einer Kältemischung diazotiert. Wenige Minuten nach beendeter Operation schieden sich reichliche Mengen  $\beta$ -Naphtochinon aus (3,7 gr). Das Filtrat desselben wurde in 30 cm<sup>3</sup> gekühlter, 30prozentiger Natronlauge gegossen — es färbt sich dabei sofort dunkelgrün — und sehr oft mit niedrig siedendem Petroläther ausgeschüttelt. Der gelbe Extrakt setzte, nachdem er unter Lichtabschluss durch Destillation vom grössten Teil des Lösungsmittels befreit und der letzte Rest desselben freiwillig ver-

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. **25**, 983.

dunstet war, das Naphtalendiazooxyd in gelben, eisblumenartig verwachsenen Nadeln ab, welche einmal aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisiert alle dem reinen Präparat zukommenden Eigenschaften zeigten.

Dass das Oxyd seine Entstehung nicht der Wirkung der vor der Extraktion hinzugefügten Lauge verdankt, beweist ein weiterer Versuch, bei welchem die diazotierte Lösung ohne weiteres, also bei Gegenwart der überschüssig vorhandenen Salzsäure, mit Petroläther ausgeschüttelt wurde; auch aus diesem Extrakt liess sich (neben  $\beta$ -Naphtochinon) das Diazooxyd in reinem Zustand isolieren.

0,068 gr — 10,2 cm<sup>3</sup> N — 15° — 720 mm.

Ber.: für  $C_{10}H_6N_2O$

Gef.:

N = 16,48 %

16,5 %

Die

*Reduktion des 1,2-Naphtalendiazooxyds<sup>1)</sup> zu 1,2-Aminonaphtol*

vollzog sich rasch, als 2 gr Diazooxyd in eine durch etwas Zinn geklärte, warme Lösung von 10 gr Zinnsalz in konzentrierter Salzsäure eingetragen wurden. Die anfangs grüne Flüssigkeit entfärbt sich sehr bald und setzt beim Erkalten farblose, glänzende, bei 121° schmelzende Blättchen — reines  $\beta$ -Naphtol — ab, aus dessen Filtrat auf Zusatz von rauchender Salzsäure nach kurzem Stehen weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln auskrystallisieren, welche alle Eigenschaften des Chlorhydrats vom 1-Amino-2-Naphtol zeigen. Es wurde nicht nur als solches, sondern auch durch Ueberführung in  $\beta$ -Naphtochinon und dieses schliesslich noch in Form seines sehr charakteristischen Anilidderivats<sup>2)</sup> identifiziert.

Die Entstehung des  $\beta$ -Naphtols ist die Folge zu weitgehender Reduktion; sie lässt sich daher vermeiden, wenn man von Anfang an für gute Kühlung Sorge trägt.

*Einwirkung von Schwefelsäure auf 1,2-Naphtalendiazooxyd.*

*Naphto-1,2-hydrochinon.*

0,5 gr Diazooxyd wurden so lange mit 40 cm<sup>3</sup> verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Vol) unter Rückfluss gekocht, bis die anfangs heftige Stickstoffentwicklung ganz aufgehört hatte, was nach etwa

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Herrn Schlein, Dissert. p. 18.

<sup>2)</sup> Lieb. Ann. 211, 75. Es schmilzt — beiläufig bemerkt — unter Zersetzung bei 245—250°.

anderthalb Stunden der Fall war. Die ursprünglich gelbe Lösung entfärbt sich im Verlauf der Zersetzung und scheidet schliesslich, noch während sie erhitzt wird, einen weissen, mit grauen Partikeln verunreinigten Krystallbrei aus. Das in ziemlich geringer Menge erzeugte  $\beta$ -Naphthol beseitigt man durch einen Dampfstrom; es wird dem Destillat durch Aether entzogen und ist nach ein- bis zweimaliger Krystallisation aus kochendem Wasser rein (Schmpkt.  $121^{\circ}$ ; Schmelzpkt. des daraus dargestellten Phenylazonaphthols  $131-132^{\circ}$ ).

Der Kolbenrückstand besteht aus einer gelben Flüssigkeit, welche — nachdem sie kochend von geringen Harzmengen abfiltriert ist — beim Erkalten in reichlicher Menge weisse Flocken vom unscharfen Schmelzpunkt  $187-190^{\circ}$  absetzt; da man in denselben Dinaphtyldihydrochinon vermutete, so wurden sie mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gekocht. Das Acetylprodukt bildet weisse, seideglänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt  $165$  bis  $166^{\circ}$ , welche sich in jeder Beziehung identisch erwiesen mit dem von Korn<sup>1)</sup> beschriebenen und vergleichshalber von uns dargestellten Tetracetyl- $\beta$ -Dinaphtyldihydrochinon.

Der Aetherextrakt der vom Dinaphtyldihydrochinon abfiltrierten Lösung hinterliess einen reichlichen, braun gefärbten, stark zum Niessen reizenden Rückstand, welcher aus erkaltendem Ligroin in rein weissen, zu Rosetten gruppierten Nadeln anschoss. Diese stickstofffreien Krystalle üben (namentlich beim Erwärmen der Lösung) eine heftige Reizwirkung auf Haut und Augen aus, schmelzen bei  $102,5^{\circ}$  und lösen sich in Alkalien mit rein gelber, an der Luft allmählich braun werdender Farbe. Da die heisse, wässrige Lösung derselben auf Zusatz von Ferrichlorid einen aus prächtig orangegelben Nadeln von reinem  $\beta$ -Naphthochinon bestehenden Krystallbrei<sup>2)</sup> lieferte, konnte die Substanz vom Schmelzpunkt  $102,5^{\circ}$  nichts anderes als  $\beta$ -Naphthohydrochinon sein — eine Schlussfolgerung, welche durch die Analyse<sup>3)</sup> bestätigt wurde:

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **17**, 3025. Die Substanz schmilzt ohne Zersetzung.

<sup>2)</sup> Zuerst scheidet sich etwas Harz ab, von dem man schnell heiss abfiltriert.

<sup>3)</sup> Eine Wiederholung der Analyse, die durch einen kleinen Fehler bei der C-Bestimmung entstellt ist, wurde unterlassen, da die Identität mit dem auf anderem Wege dargestellten Naphthohydrochinon in unanfechtbarer Weise festgestellt wurde.



0,1399 gr — 0,3789 gr  $CO_2$  — 0,0630 gr  $H_2O$

|   |              |
|---|--------------|
| <u>Ber.: für <math>C_{10}H_6(OH)_2</math></u> | <u>Gef.:</u> |
| C = 75,00                                     | 73,90        |
| H = 5,00                                      | 5,00         |

Nun stimmen aber die Angaben von Liebermann und Jacobson<sup>1)</sup> über  $\beta$ -Naphtohydrochinon so mangelhaft mit den Eigenschaften des von uns aus Naphtalendiazoxyd erhaltenen Körpers überein — nach L. und J. „schmilzt die reine Substanz bei etwa 60 °“, ferner färbt sich nach ihnen die gelbe alkalische Lösung „bei Luftzutritt intensiv grün“ — dass ein direkter Vergleich beider Präparate zur Entscheidung der Identitätsfrage unerlässlich war.

Den Angaben von L. und J. folgend, trugen wir in eine (bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte) Lösung von schwefliger Säure frisch bereitetes, noch filterfeuchtes  $\beta$ -Naphtochinon ein; es löste sich leicht unter Hinterlassung geringer Harzmengen auf, von welchen möglichst rasch filtriert wurde, denn es begann bereits die Abscheidung der silberglänzenden, heftig zum Niessen reizenden Hydronaphtochinonschüppchen. Sie schmolzen unscharf bei etwa 57°; ein- oder zweimaliges Umkrystallisieren aus Ligroin genügte jedoch, um den Schmelzpunkt auf die konstant bleibende Höhe von 102,5°, d. h. auf die von uns bei dem Diazoxyd-Präparat beobachtete Temperatur zu bringen. Die so gereinigte Substanz gab eine gelbe, alkalische Lösung, welche sich an der Luft nicht grün, sondern olivbraun färbte, — ganz, wie wir es zuvor an unserm Produkt beobachtet hatten. Die zum Ueberfluss ausgeführte Analyse ergab Folgendes:

0,1388 gr — 0,3812 gr  $CO_2$  — 0,0643 gr  $H_2O$

|   |              |
|---|--------------|
| <u>Ber.: für <math>C_{10}H_6(OH)_2</math></u> | <u>Gef.:</u> |
| C = 75,00                                     | 74,90        |
| H = 5,00                                      | 5,14         |

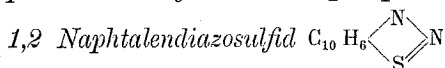
Die irrtümlichen Angaben von L. und J. sind wohl darauf zurückzuführen, dass ihre für rein gehaltenen Proben noch mit Dinaphtyldihydrochinon verunreinigt waren. Letzteres erhielten auch wir und zwar in überwiegender Menge, als zur Reduktion des Naphtochinons eine verdünntere Lösung von schwefliger Säure

<sup>1)</sup> Lieb. Ann. 211, 58.

verwendet wurde <sup>1)</sup>. Das hochschmelzende Reaktionsprodukt wurde in Form des schon erwähnten, bei 165—166° schmelzenden Tetracetylderivats identifiziert; seine alkalische Lösung zeigte bei Luftzutritt die von L. und J. für Naphtohydrochinon angegebene Grünfärbung.

Obige zwei, nach verschiedenen Methoden bereiteten Naphtohydrochinone haben wir zum Zweck weiterer Identifizierung noch mittels Acetanhydrid und essigsauerm Natrium behandelt. Aus beiden entstand das nämliche, konstant bei 108° schmelzende Acetylprodukt; Korn giebt 104—106° an.

*1,2-Naphtalendiazooxyd und Phosphorpentasulfid.*



Die in der Ueberschrift genannten Körper wirken in unverdünntem Zustand beim Erwärmen mit explosionsartiger Vehemenz auf einander ein; man kann derselben indess durch Zusatz eines indifferenten Mittels — Seesand oder noch zweckmässiger Benzol — wirksam begegnen. Da die Trennung des Reaktionsprodukts von gleichzeitig entstehendem Schwefel nicht ohne Verluste durchführbar ist, lässt die Ausbeute an reinem Diazosulfid zu wünschen übrig:

Ein Gemisch von 1 gr Naphtalendiazooxyd, 1,6 gr frisch bereitetem Phosphorpentasulfid und 6 cm<sup>3</sup> trockenem Benzol wird auf dem Wasserbad langsam erwärmt; bei etwa 25° beginnt sich Stickstoff zu entwickeln und das Gemenge nimmt eine dunklere Farbe an. Man erhöht nun die Temperatur sehr allmählich bis zum Siedepunkt des Benzols; alsdann ist die Gasabscheidung zur Hauptsache beendet und der blasig aufgetriebene Kolbeninhalt ganz dunkel, fast schwarz gefärbt. Nachdem das Benzol auf kochendem Wasserbad entfernt ist, entzieht man der Reaktionsmasse das Naphtalendiazosulfid durch überhitzten<sup>2)</sup> Wasserdampf (Temperatur

<sup>1)</sup> Das Naphtochinon löste sich bis auf wenig Harz auf; als in das Filtrat längere Zeit Schwefeldioxyd eingeleitet wurde, schieden sich gelbbraune, unscharf gegen 190 schmelzende Flocken ab, welche beim Acetylieren das Korn'sche Tetracetyldinaphtyldihydrochinon vom Schmelzpunkt 165—166° lieferten.

<sup>2)</sup> Das Diazosulfid verflüchtigt sich auch mit ungespanntem Dampf — aber sehr viel langsamer als mit überhitztem.

des Oelbads 130—150°); es sammelt sich, mit Schwefel verunreinigt, im Kühler und Kondensat in Form krystallinischer, gelblich weisser Flocken.

Zur Entfernung des Schwefels wird dieses Rohprodukt (im Gewicht von 0,5 gr) mit warmem Aether extrahiert, welcher die Hauptmenge des ersteren zurücklässt; die in den Aether mitübergehenden Anteile werden durch halbstündiges Kochen mit einer Natriumsulfidlösung (8 gr in 40 gr Wasser), dem man noch eine viertelstündige Behandlung mit (40 cm<sup>3</sup>) siedender normaler Natronlauge folgen lässt, beseitigt. Der Schwefel ist damit so gründlich entfernt, dass eine sich nun anschliessende (eventuell zu wiederholende) Krystallisation aus kochendem Alkohol genügt, um das Naphtalendiazosulfid in analysenreinen Zustand überzuführen.

Es bildet atlasglänzende, weisse, bei 68,5° schmelzende Nadeln von starkem Lichtbrechungsvermögen, welche sich in Ligroin und Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte sehr viel weniger lösen. Aether nimmt es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr reichlich, Wasser äusserst schwierig auf.

Es ist, wie das früher beschriebene Isomere, von indifferentem chemischem Charakter.

*Kryoskopische Moleculargewichtsbestimmungen (Benzol<sup>1</sup>) und Analysen.*

| Subst. | Lös.-Mittel | Erniedrigung | Conc. in % | M     |                         |
|--------|-------------|--------------|------------|-------|-------------------------|
| 0,1407 | 16,82       | 0,234°       | 0,8365     | 174   |                         |
| 0,2544 | 16,82       | 0,401°       | 1,5124     | 188   |                         |
| 0,3500 | 16,82       | 0,555°       | 2,0809     | 187   |                         |
|        |             |              |            |       | Ber.: Gef. (im Mittel): |
| 0,1133 | 11,62       | 0,273°       | 0,9750     | 178,5 | M = 186 183,6           |
| 0,2221 | 11,62       | 0,515°       | 1,9114     | 185,5 |                         |
| 0,3470 | 11,62       | 0,792°       | 2,9861     | 188,5 |                         |

I 0,1540 gr — 0,3621 gr CO<sub>2</sub> — 0,0433 gr H<sub>2</sub>O

II 0,1351 gr — 0,3196 gr CO<sub>2</sub> — 0,0388 gr H<sub>2</sub>O

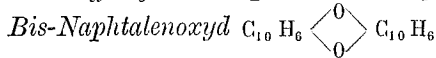
III 0,0938 gr — 12,45 cm<sup>3</sup> N — 13,5° — 734 mm Hg von 0°

IV 0,1490 gr — 0,1830 gr BaSO<sub>4</sub> — 0,02513 S

<sup>1</sup>) Konstante = 50.

| Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S | Gef.: |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|-------|
|  | I     | II    | III   | IV    |
| C = 64,52  | 64,13 | 64,52 | —     | —     |
| H = 3,22   | 3,12  | 3,19  | —     | —     |
| N = 15,05  | —     | —     | 15,08 | —     |
| S = 17,20  | —     | —     | —     | 16,87 |

*Entstickstoffung der Naphtalendiazooxyde.*



Eine Lösung von 4 gr des früher<sup>1)</sup> beschriebenen 2,1-Naphtalendiazooxyds in 30—40 cm<sup>3</sup> Xylol wurde bis zur Beendigung der anfangs lebhaften Stickstoffentwicklung, d. h. etwa 3—4 Stunden im Sieden erhalten. Beim Abkühlen scheiden sich kleine, aus Krystallwärzchen gruppenförmig zusammengesetzte Aggregate aus, von welchen weitere Mengen durch Einengen des Xylofiltrats zu erhalten sind. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Toluol oder noch zweckmässiger Chloroform — nötigenfalls unter Anwendung von Tierkohle — ist das Bis-Naphtalenoxyd unschwer zu reinigen.

Es bildet — aus erkaltendem Chloroform krystallisiert — glänzende, flache, weisse Nadeln, welche rasch erhitzt bei 256° schmelzen und sich in Alkohol und Aether nur wenig, schwierig in Benzol, leichter in siedendem Toluol, Xylol und besonders Chloroform lösen. Sie sind von indifferentem chemischen Charakter.

*Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen (nach Landsberger in Benzol<sup>2)</sup>) und Analysen.*

| Subst. | Lös.-Mittel | Erhöhung | Conc. in % | M     |         |                      |
|--------|-------------|----------|------------|-------|---------|----------------------|
| 0,1473 | 13,890      | 0,110°   | 1,0583     | 251,1 |         |                      |
| 0,2840 | 22,916      | 0,125°   | 1,2393     | 258,7 | Ber.:   | Gef. : <sup>3)</sup> |
| 0,1096 | 14,3504     | 0,0825°  | 0,7637     | 247,2 | M = 284 | 257,8                |
| 0,1760 | 14,95       | 0,115°   | 1,177      | 273,0 |         |                      |

0,2029 gr — 0,6229 gr CO<sub>2</sub> — 0,0772 gr H<sub>2</sub>O

| Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | Gef.: |
|---|-------|
| C = 84,51   | 83,73 |
| H = 4,22  | 4,22  |

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. 42 (1897) 137.

<sup>2)</sup> Konstante = 26,1.

<sup>3)</sup> Der Kohlenstoffgehalt ist etwas zu niedrig, weil das Präparat — obwohl konstant schmelzend — Spuren einer stickstoffhaltigen Beimengung enthielt, welche sich qualitativ nicht, wohl aber nach Dumas' Methode nachweisen liessen. 0,1 gr Substanz lieferten schätzungsweise 0,4 cm<sup>3</sup> Stickstoffgas.

Das 1,2-Naphtalendiazooxyd (Schmelzpunkt 94,5—95°) verhält sich in kochender Xylollösung seinem Isomeren so ähnlich, dass eine besondere Beschreibung unterbleiben kann. Das Reaktionsprodukt — durch Krystallisation aus siedendem Toluol, dann aus siedendem Chloroform gereinigt — erwies sich durch Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt etc. identisch mit dem zuvor beschriebenen Bis-Naphtalenoxyd. Analysen waren unnötig.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidg. Polytechnikums.