

äther ein Condensationsproduct darzustellen, in der Absicht, es mit einem durch Acetyliren des Dioxychinoxalins zu erhaltenden Körper zu vergleichen. Es zeigte sich aber, dass *o*-Toluyldiacetat nicht mit Oxaläther reagirt; ebenso verhielt sich Oxaläther gegen Acetanilid vollkommen indifferent.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.

#### 140. Richard Meyer und Wilh. Müller: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidokörper. III.

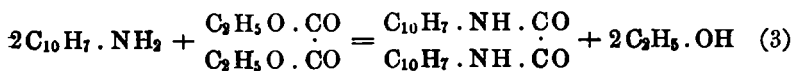
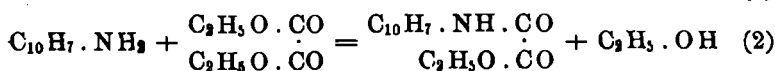
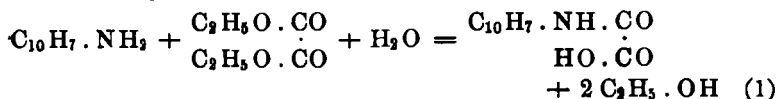
(Eingegangen am 1. April.)

Die Condensation des Oxaläthers mit den Aminen der Naphtalinreihe vollzieht sich im Allgemeinen unter analogen Verhältnissen wie mit denen der Benzolreihe. Im Folgenden sind deshalb hauptsächlich die abweichenden Erscheinungen hervorgehoben.

##### $\alpha$ -Naphtylamin und Oxaläther.

Die Einwirkung von Oxaläther auf  $\alpha$ -Naphtylamin ist schon vor längerer Zeit von M. Ballo<sup>1)</sup> studirt worden. Er erhielt beim Erhitzen beider Körper in alkoholischer Lösung das Naphtylaminsalz der  $\alpha$ -Naphtyloxaminsäure; in Abwesenheit von Alkohol dagegen neben dem Aethylester der  $\alpha$ -Naphtyloxaminsäure eine in Alkohol schwer lösliche Substanz, welche er nicht näher untersuchte. Wir haben den letzteren Versuch wiederholt und das zweite Reactionsproduct als  $\alpha$ -Dinaphtyloxamid charakterisirt.

Demnach reagirt Oxaläther mit  $\alpha$ -Naphtylamin im Sinne der drei Gleichungen:



1) vollzieht sich bei Gegenwart, 2) und 3) bei Abwesenheit von Alkohol.

Die Umsetzung des trocknen Oxaläthers mit  $\alpha$ -Naphtylamin wurde — ebenso wie bei den früheren Versuchen — durch 3 bis 4-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 6, 247.

stündiges Erhitzen der Componenten herbeigeführt. Die Reactionsproducte schieden sich z. Th. schon in der Hitze, weiter dann aber beim Erkalten krystallinisch aus. Sie wurden durch kochenden Alkohol von einander getrennt. Die Eigenschaften des darin leicht löslichen  $\alpha$ -Naphtyloxaminsäureesters fanden wir den Angaben Ballo's entsprechend; Schmp.  $106^{\circ}$ .

Das schwer lösliche  $\alpha$ -Dinaphtyloxamid konnte aus heissem Eisessig umkrystallisirt werden und wurde so in farblosen Nadelchen erhalten. Schmp.  $234^{\circ}$  (nach Ballo  $231^{\circ}$ ). Der Körper löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 77.65, H 4.70, N 8.24.

Gef. » » 77.68, » 4.50, » 8.48.

### $\beta$ -Naphtylamin und Oxaläther.

Die Reaction erfolgt hier in demselben Sinne wie bei dem  $\alpha$ -Naphtylamin: es entstehen neben einander  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester,  $C_{10}H_7.NH.CO.CO.OC_2H_5$  und  $\beta$ -Dinaphtyloxamid,  $C_{10}H_7.NH.CO.CO.NH.C_{10}H_7$ , welche wieder durch kochenden Alkohol getrennt wurden.

$\beta$ -Naphtyldioxamid wurde schon von C. A. Bischoff und A. Hausdörfer <sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtylamin und Oxalsäure, ferner von Nordenskjöld <sup>2)</sup> durch Kochen von Cyan- $\beta$ -naphtylamin mit Eisessig erhalten. Der Körper krystallisirt aus Eisessig in glänzenden farblosen Nadeln; den Schmelzpunkt fanden wir, übereinstimmend mit Bischoff und Hausdörffer, zu  $276^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{16}N_2O_2$ .

Procente: C 77.65, H 4.70, N 8.24.

Gef. » » 77.81, » 4.66, » 8.58.

Der  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester schoss aus kochendem Alkohol — unter Anwendung von etwas Knochenkohle — in farblosen glänzenden Blättchen an. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Schmp.  $119.5^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}NO_3$ .

Procente: C 69.13, H 5.35, N 5.76.

Gef. » » 69.30, » 5.24, » 5.94.

Der  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester wird durch Natronlauge und Ammoniak sehr leicht verseift. Suspendirt man ihn in Wasser und fügt tropfenweise Natronlauge hinzu, so löst er sich beim Erwärmen; beim Erkalten scheiden sich dann farblose Nadeln aus, welche sich als das schwer lösliche Natriumsalz der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3267.

<sup>2)</sup> Beilstein's Handb. d. organ. Chem. 3. Aufl. II, 620.

$\beta$ -Naphtyloxaminsäure,  $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot COOH$ ,  
 erwiesen. Die freie Säure wird aus dem Natriumsalz durch Salzsäure  
 abgeschieden und krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen,  
 glänzenden farblosen Nadeln. In Alkohol und Benzol ist sie leicht  
 löslich. Sie schmilzt bei  $190^{\circ}$  unter Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9NO_3$ .

Procente: N 6.51.

Gef. » » 6.66.

#### $\beta$ -Naphtyloxamid, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ .

Uebergiesst man den  $\beta$ -Naphtyloxaminsäureester mit wässrigem  
 Ammoniak und lässt über Nacht stehen, so wandelt er sich in das  
 Oxamid um. Es wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus  
 Alkohol umkrystallisirt, woraus es in farblosen, glänzenden Blättchen  
 anschoss. Schmp.  $248^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 13.10.

Gef. » » 13.36.

#### 1,2-Naphtylendiamin und Oxaläther.

Durch 3—4-stündiges Kochen von Oxaläther mit 1,2-Naphtylen-  
 diamin <sup>1)</sup> wird das 1,2-Naphtylenoxamid,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \cdot CO \\ < \\ NH \cdot CO \end{matrix}$   
 erhalten, welches dem früher beschriebenen *o*-Phenyl- und *o*-To-  
 luylen-Oxamid vollkommen entspricht. Wie diese kann es auch als  
 Dioxychinoxalin betrachtet werden. Aus dem Reactionsproducte,  
 welches ausser dem Oxamid noch eine andere Substanz enthielt,  
 konnte ersteres durch Extrahiren mit Alkohol isolirt werden. Es ist  
 in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich, konnte aber aus  
 kochendem Eisessig, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt und  
 so in kleinen gelblichen Nadeln erhalten werden. Es schmilzt nicht  
 bei  $300^{\circ}$ . Ammoniak verändert es nicht, in verdünnter Natronlauge  
 aber löst es sich und fällt auf Zusatz auch schwacher Säuren unver-  
 ändert wieder aus.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8N_2O_2$ .

Procente: C 67.92, H 3.77, N 13.21.

Gef. » » 67.93, » 3.76, » 13.36.

#### 1,4-Naphtylendiamin und Oxaläther.

Das Verhalten des 1,4-Naphtylendiamins zu Oxaläther entspricht  
 dem des *p*-Phenylendiamins: es entsteht der 1,4-Naphtylendiox-

<sup>1)</sup> Erhalten nach den Angaben von E. Bamberger u. W. J. Schieffel-  
 lin, durch reducirende Spaltung von Benzolazo- $\beta$ -naphtylamin (diese Berichte  
 22, 1376).

aminsäureäthylester,  $C_{10}H_8(NH.CO.COOC_2H_5)_2$ . Doch ist zum Gelingen der Operation die Anwendung einer sehr reinen Base absolut erforderlich, andernfalls erhält man nur dunkle und schmierige Massen. Es wurde deshalb das nach E. Bamberger und W. J. Schieffelin<sup>1)</sup> aus Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin bereitete 1,4-Naphtyldiaminsulfat in kleinen Mengen mit Soda zerlegt und die ausgefällte Base, noch ehe sie sich zersetzen konnte, schnell abgesaugt und getrocknet. — Der mittels dieses Präparates bereitete Ester konnte aus Alkohol leicht in farblosen, silberglänzenden Nadeln erhalten werden; er löst sich auch ziemlich leicht in Benzol. Schmp. 203°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2O_6$ .

Procente: C 60.34, H 5.03, N 7.82.  
Gef. » » 60.43, » 5.14, » 8.25.

Auch dieser Ester wird — ebenso wie der *p*-Phenylendioxaminsäureester — ansserordentlich leicht verseift. Verdünnte Natronlauge führt ihn in das Natriumsalz der 1,4-Naphtyldioxaminsäure über, welches sich nach etwa 24-stündigem Stehen aus der Lösung theilweise abscheidet, aber bedeutend leichter löslich ist, als das *p*-phenylendioxaminsäure Natrium. Durch Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak und Stehenlassen über Nacht wurde das

1,4-Naphtyldioxamid,  $C_{10}H_8(NH.CO.CO.NH_2)_2$  erhalten. Dasselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und schmilzt nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_2O_4$ .

Procente: N 18.67.  
Gef. » » 18.92.

#### 1,5-Naphtyldiamin und Oxaläther.

Um in den Besitz des erforderlichen 1,5-Naphtyldiamins zu gelangen, haben wir mehrere der für diesen Zweck von anderen Chemikern angewandten Methoden versucht, fanden es aber schliesslich bequemer, in folgender Weise zu verfahren. Je 4 g 1,5-Dinitronaphtalin wurden mit 32 g Zinnchlorür (Theorie 25 g  $SnCl_2 \cdot 2aq$ ) in 40 ccm rauchender alkoholischer Salzsäure in einem Becherglase von mindestens 300 ccm Inhalt sehr vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis schwache Reaction eintrat. Darauf wurde das Gefäss vom Wasserbade genommen, worauf die Reaction bald von selbst stürmisch verlief. Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat des 1,5-Naphtyldiamins (kein Zinndoppelsalz) in gelblichen Krystallen aus, welche abgesaugt und mit rauchender Salzsäure gewaschen werden. — Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz in warmem Wasser gelöst, etwa noch vorhandenes Dinitronaphtalin abfiltrirt, darauf die noch warme Lösung mit Natronlauge versetzt bis zur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 1381.

schwach alkalischen Reaction. Die Base scheidet sich als weisser, flockiger Niederschlag ab und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden.

Die Umsetzung des 1.5-Naphtylendiamins mit Oxaläther entspricht der des isomeren 1.4-Diamins und liefert den

1.5-Naphtylendioxaminsäureäthylester,  
 $C_{10}H_6(NH.CO.COOC_2H_5)_2$ .

Derselbe ist in Alkohol erheblich schwerer löslich, als der isomere 1.4-Ester und krystallisirt daraus in glänzenden, farblosen Nadeln. Schmp. 206—208°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{18}N_2O_6$ .

Procente: C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 60.57, » 5.05, » 8.30.

Mit Natronlauge zeigt der in Wasser suspendirte Ester eine Erscheinung, welche der am *p*-Phenylendioxaminsäureester beobachteten vollkommen gleicht: im ersten Augenblicke findet Lösung statt, gleich darauf aber trübt sich die Flüssigkeit wieder, und es scheidet sich das sehr schwer lösliche Natriumsalz der 1.5-Naphtylendioxaminsäure,  $C_{10}H_6(NH.CO.COOH)_2$  aus. Das Na-Salz ergab bei der

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8N_2O_6Na_2$ .

Procente: Na 13.29.

Gef. » » 13.00.

Die daraus durch Salzsäure abgeschiedene 1.5-Naphtylendioxaminsäure zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die 1.5-Verbindung; sie schmilzt bei 235° unter starkem Aufschäumen.

Ammoniak führt den 1.5-Naphtylendioxaminsäureester in 1.5-Naphtylendioxamid,  $C_{10}H_6(NH.CO.CO.NH_2)_2$  über. Es gleicht den analogen Verbindungen an Schwerlöslichkeit, konnte aber aus kochendem Alkohol in haarfeinen, farblosen Nadeln erhalten werden. Es schmilzt nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N_4O_4$ .

Procente: N 18.67.

Gef. » » 18.67.

Auf die ausserordentliche Schwerlöslichkeit des 1.5-naphtylendioxaminsäuren Natriums sei noch einmal besonders hingewiesen. In diesem Punkte zeigt die 1.5-Säure grössere Aehnlichkeit mit der *p*-Phenylendioxaminsäure, als die isomere 1.4-Säure. In andern Fällen, wie bei der Bildung der Chinone oder der Azofarbstoffe, zeigt sich gerade das umgekehrte Verhältniss.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Labor. für analyt. und techn. Chemie.