

141. Richard Meyer und Wilhelm Müller: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf aromatische Amidkörper IV.

(Eingegangen am 1. April.)

1.8-Naphtylendiamin und Oxaläther.

Das Verhalten des 1.8-Naphtylendiamins gegen Oxaläther ist ein ganz anderes als das aller übrigen Mono- und Diamine, soweit dasselbe untersucht wurde. Während diese sämmtlich farblose Oxamide liefern, resultirt aus dem Peridiamin der rothe de Aguiar'sche Körper, dessen nähere Erforschung den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete.

Das zur Darstellung des Körpers erforderliche Diamin ist, ebenso wie die 1.5-Verbindung, von verschiedenen Chemikern auf verschiedene Weise bereitet worden. Nach mehrfachen Versuchen blieben wir bei dem von de Aguiar¹⁾ angegebenen Verfahren stehen. Da dasselbe von seinem Urheber nur im Principe charakterisirt wurde, und da wir bei wiederholten Darstellungen die Erfahrung machten, dass das Einhalten ganz bestimmter Bedingungen zum Gelingen unerlässlich ist, so möge hier der Modus procedendi, welcher sich nach vielen Versuchen bewährt hat, kurz beschrieben werden.

Je 2 g 1.8-Dinitronaphtalin werden mit 20 g Jodphosphor gut verrieben und die Mischung mit 16 ccm Wasser rasch in ein Becherglas von 300—400 ccm Inhalt gespült. Nach 1—2 Minuten tritt dann meist die Reaction schon in der Kälte von selbst ein; sollte sie ausbleiben, so wird sie durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade sicher eingeleitet. Sie verläuft fast momentan unter heftigem Aufbrausen. Ist sie beendet, so fügt man noch 24 ccm Wasser zu und kocht auf. Hierbei muss Alles bis auf einen ganz kleinen Rest in Lösung gehen. Filtrirt man dann kochend heiss durch ein Faltenfilter, so krystallisirt beim Erkalten das schöne, von de Aguiar beschriebene Jodhydrat in grossen, fast farblosen Prismen aus.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt besonders in der Absicht, den grossen Ueberschuss an Jodphosphor zu vermeiden; aber entweder blieb die Reaction unvollständig oder sie wurde — bei Anwendung von weniger Wasser — bis zur Feuererscheinung gesteigert, wobei der grösste Theil des Productes verloren ging.

Die Abscheidung der freien Base aus dem Jodhydrate geschah nach den Angaben von de Aguiar durch Natronlauge; sie wurde durch Lösen in Alkohol und Zufügung der doppelten Menge Wasser in farblosen, bei 66.5° schmelzenden Krystallnadelchen erhalten. Die

¹⁾ Diese Berichte 7, 306.

Ausbeute an reinem 1.8-Naphtylendiamin betrug 65—70 pCt. der theoretischen Menge.

de Aguiar hat seinen rothen Körper durch Erwärmen von 1 Th. des Diamins mit 10 Th. Oxaläther auf dem Wasserbade dargestellt. Wir fanden, dass die Reaction ganz ebenso, aber schneller — in einigen Stunden — verläuft, wenn man bis zum Sieden des Oxaläthers am Rückflusskühler erhitzt. In beiden Fällen beobachteten wir aber, dass sich als Nebenproduct stets eine gewisse Menge von oxalsaurem 1.8-Naphtylendiamin bildet. Beide Substanzen konnten leicht durch Chloroform oder noch besser durch heisses Wasser getrennt werden, da der rothe Körper in ersterem leicht, das Oxalat darin aber fast unlöslich ist; während gegenüber dem Wasser das umgekehrte Verhältniss obwaltet. — Das Oxalat, welches de Aguiar schon aus 1.8-Naphtylendiamin und Oxalsäure darstellte, wurde aus kochendem Wasser in gelblichen Nadeln erhalten, welche bei 271° unter starker Gasentwicklung schmolzen. Ein nach de Aguiar dargestelltes Präparat zeigte dasselbe Verhalten.

Der von dem Oxalat durch heisses Wasser getrennte rothe Körper wurde dann durch Umkrystallisiren aus Chloroform in feinen rothen Nadeln erhalten. Seine Farbe ist der des Zinnobers sehr ähnlich. Er löst sich, ausser in Chloroform, auch in Alkohol, Eisessig und Benzol, nicht aber (entgegen der Angabe de Aguiar's) in Wasser; aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser wieder ausgefällt, während die Lösung in Eisessig auf Zusatz von Wasser keine Fällung giebt. Die Lösung in Benzol ist auffallend hell. — Beim Erhitzen zersetzt sich der Körper ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

de Aguiar hat aus seinen Analysen die empirische Formel $C_{14}H_{12}N_2O_2$ abgeleitet; wir fanden dieselbe bestätigt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

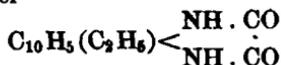
Procente: C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » » 70.23, 69.73, » 4.93, 4.96. » 11.81, 11.82.

Der Körper löst sich in verdünnten Mineralsäuren mit rother Farbe; gegen Alkalien ist er aber ziemlich empfindlich: die salzsaure Lösung giebt auf Zusatz von Natronlauge einen anfangs hellen Niederschlag, der sich beim Stehen stark vermehrt und bald dunkelbraun wird. Auf den ungelösten Körper wirkt kalte verdünnte Natronlauge nicht ein; beim Kochen aber erfolgt bald Zersetzung unter Bildung eines schmutzig-braunen Niederschlages. — Setzt man zu der mit Wasser verdünnten essigsauen Lösung Eisenchlorid, so färbt sie sich dunkel und setzt allmählich einen braunvioletten Niederschlag ab; mit Chromsäure giebt die Lösung in Eisessig sofort eine braunviolette Fällung, welche bald rein braun wird; ähnlich verhält sich Kalium-

dichromat in wässrig-schwefelsaurer Lösung. — Das Verhalten bei der Reduction soll sogleich besprochen werden.

Die Constitution des merkwürdigen Körpers glaubte de Aguiar durch die Formel



ausdrücken zu können, wonach es ein im Naphtalinkern äthylirtes 1.8-Naphtylenoxamid wäre. Argumente sind für diese Auffassung nicht angeführt, und konnten wohl auch zur damaligen Zeit kaum verlangt werden. Nach heutigen Begriffen muss aber die de Aguiar'sche Formel als wenig wahrscheinlich bezeichnet werden. Zunächst giebt sie von der intensiven Farbe des Körpers keinerlei Rechenschaft; dann weiter erscheint es mindestens ungewöhnlich, dass unter den angewandten Versuchsbedingungen, zumal beim Erwärmen der Componenten auf dem Wasserbade, die Aethylgruppe in den Naphtalinkern einwandern soll.

Um der Constitutionsfrage näher zu kommen wurde das Verhalten des Körpers gegen nascirenden Wasserstoff studirt. Eine heisse concentrirte Lösung in Eisessig wurde mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis die dunkelrothe Farbe in Hellgelb umgeschlagen war; darauf die klare Lösung vom Zinkstaub und dem ausgeschiedenen Zinkacetat abgegossen, mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb eine gelbe Substanz, welche aus 40-procentigem Weingeist umkrystallisirt wurde. So resultirten gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 221°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: C 72.72, H 5.05, N 14.14.

Gef. » » 73.09, 73.23, 72.93, » 5.09, 4.70, 5.00, » 14.21.

Der Körper ist hiernach als ein Oxydihydronaphtochinoxalin



aufzufassen. Seine Entstehung beweist, dass der rothe Körper in der That ein Derivat des Naphtalins und nicht eines Aethylnaphtalins ist.

Es konnte nun aber weiter erwiesen werden, dass die rothe Substanz in ihrem Moleküle Aethyl an Sauerstoff gebunden enthält, und zwar konnte durch die Zeisel'sche Methode quantitativ die Anwesenheit einer Aethoxylgruppe nachgewiesen werden. Zwei nach den Angaben Zeisel's ausgeführte Versuche ergaben:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)$.

Procente: OC_2H_5 18.72.

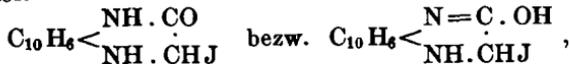
Gef. » » 18.62, 18.24.

Beim Erkalten der in dem Reactionskölbchen bei der Destillation zurückgebliebenen Jodwasserstofflösung schieden sich lange, schwarze glänzende Nadeln aus. Da es nicht ohne Interesse zu sein schien, deren Natur aufzuklären, so wurde noch einmal 1 Th. des rothen Körpers mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° einige Zeit erhitzt. Die heisse Lösung wurde dann durch Filtriren über Glaswolle von einer kleinen Menge ungelöster Substanz befreit und schied dann beim Erkalten wieder dieselben dunklen Spiesse ab. Diese erwiesen sich in den üblichen Solventien so gut wie unlöslich; einen Schmelzpunkt liessen sie nicht erkennen. Durch Wasser wird die Substanz allmählich unter Abgabe von Jodwasserstoff zersetzt.

Das Ergebniss der Jodbestimmung passt am besten auf die Formel $C_{12}H_9N_2OJ$, wäre aber auch noch mit $C_{12}H_7N_2OJ$ zu vereinigen:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_7N_2OJ$.	Proc.: J 39.44.
» » $C_{12}H_9N_2OJ$.	» » 39.20.
	Gef. » » 39.21.

Doch ist in Rücksicht auf die reducirende Wirkung der Jodwasserstoffsäure die wasserstoffreichere Formel wohl ohne Zweifel die richtige. — Die Constitution der Jodverbindung entspricht demnach der Formel:

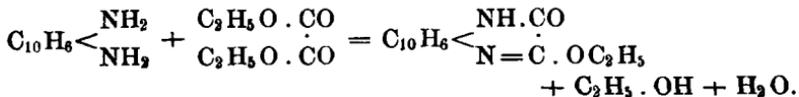


wonach sie als ein jodirtes Oxyhydrochinoxalin aufzufassen ist.

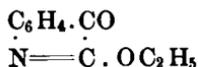
Was nun den rothen Körper selbst anbelangt, so muss er nach den Ergebnissen der vorstehend mitgetheilten Versuche als Monoäthyläther eines Dioxynaphthochinoxalins aufgefasst werden:



Seine Bildung aus den Componenten erklärt sich dann am einfachsten bei Annahme der ersteren Formel im Sinne der Gleichung:



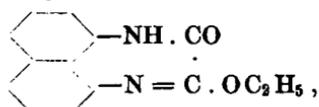
Seine Färbung wird verständlich, wenn man ihn mit dem Aether des Isatins



vergleicht. Er kann als Aether eines Isatins der Naphtalinreihe angesehen werden, in dessen Stickstoffring aber noch ein zweites Stickstoffatom eingetreten ist, und welches vielleicht als Naphthisatazin bezeichnet werden könnte. Wegen der Empfindlichkeit der rothen

Substanz gegen Alkali war es nicht thunlich, durch Verseifung derselben die nicht ätherificirte Muttersubstanz daraus abzuschneiden.

Löst man die Formel des rothen Körpers noch weiter auf, so gelangt man zu dem folgenden Bilde:



welches durch die Anwesenheit eines aus 5 Kohlenstoff- und 2 Stickstoff-Atomen bestehenden Siebenringes charakterisirt ist. Die ausserordentlich leichte Bildung des Körpers aus den Componenten erscheint hiernach um so bemerkenswerther, weil das 1.8-Naphtylendiamin mit Phenanthrenchinon kein Chinoxalin bildet¹⁾, was Hinsberg gerade auf die fehlende Tendenz zur Bildung solcher siebengliedriger Ringgebilde zurückführt. In theoretischer Hinsicht ist aber zu berücksichtigen, dass die bekannten Baeyer'schen Speculationen über 5- und 6-Ringe sich nur auf den Kohlenstoff beziehen, und dass wir trotzdem im Suberon einen siebengliedrigen Kohlenstoffring kennen; Ringe, welche ausser Kohlenstoff noch andere Elemente enthalten, zeigen aber bezüglich der Zahl ihrer Glieder eine viel grössere Mannigfaltigkeit. Ferner ist das chemische Verhalten des rothen Körpers mit der angenommenen Formel gerade in Rücksicht auf diesen Punkt gut im Einklange: Die Empfindlichkeit gegen Alkali zeigt deutlich, dass diesem Siebenring keine grosse Stabilität zukommt: wie er sich leicht schliesst, so wird er auch leicht wieder gesprengt, wobei das Molekül zerfällt. Die bei der Einwirkung von Alkali, und auch von Oxydationsmitteln beobachteten Erscheinungen weisen deutlich darauf hin, dass hierbei vorübergehend die 1.8-Base abgeschieden, aber dann rasch weiter verändert wird.

Um zu erfahren, ob auch unter anderen Bedingungen das Peridi-amidonaphtalin zur Bildung ähnlicher siebengliedriger Combinationen befähigt ist, wurde versucht, es mit Oxalsäure und mit Glycolsäure zu condensiren. Im ersteren Falle aber wurde nur das schon oben erwähnte Oxalat erhalten; im zweiten resultirte ein Product, welches anscheinend mit dem durch Reduction des rothen Körpers entstehenden Oxydihydrochinoxalin identisch war, sich aber leider nicht reinigen und sicher charakterisiren liess.

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

¹⁾ Diese Berichte 22, 861.