

67. Otto Fischer und Erich Schindler: Über die Oxydation der Naphthazine mit Chromsäuren. (III). Beziehung der Azine zu den Chinoxalinen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Januar 1908.)

Vor 1½ Jahren¹⁾ haben wir berichtet, daß man Naphthophenazin über das Diketoprodukt zum Phenylchinoxalin abbauen kann. Diese Versuche wurden nun auch mit Erfolg auf die beiden Naphthazine ausgedehnt.

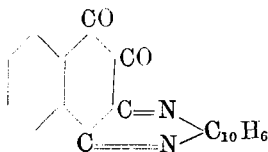
*Symm. α, β-Naphthazin*²⁾). Dasselbe wurde durch Umkrystallisieren aus Pyridin-Benzol gereinigt und in folgender Weise oxydiert: 5 g Substanz wurden in 240 g Eisessig und 60 g Acetanhydrid siedend gelöst, dann 17 g Chromsäurekrystalle in kleinen Mengen in dem Maße zugegeben, daß die Flüssigkeit im schwachen Sieden blieb. Nach dem Erkalten wurden gelbrote, voluminöse Nadelchen abgesaugt und mit Eisessig, sowie mit Wasser und zuletzt mit Alkohol gut ausgewaschen. Die sehr schwer lösliche Substanz wurde aus Pyridin oder noch besser aus siedendem Anisol umkrystallisiert, woraus wir gelbbraune, konzentrisch gruppierte Nadeln gewannen, die sich beim Erhitzen von 260° an dunkel färben und bei ca. 300° unter Zersetzung schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch Spuren der Substanz rein gelb, durch größere Mengen gelbbraun gefärbt.

0.1559 g Sbst.: 0.4432 g CO₂, 0.0484 g H₂O. — 0.1454 g Sbst.: 11.85 ccm N (22°, 742 mm).

C₂₀H₁₀N₂O₂. Ber. C 77.4, H 3.2, N 9.0.

Gef. » 77.5, » 3.4, » 9.0.

Die Substanz ist demnach Diketo-*symm.*-α, β-naphthazin,



Wenn man die Oxydation in Eisessig ohne Zusatz von Acetanhydrid vornimmt, so entsteht eine anscheinend einheitliche rotgelbe Substanz, die im durchscheinenden Lichte in konzentrierter Schwefelsäure rot, im auffallenden grün erscheint. Diese Substanz gab bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut auf C₂₀H₁₂N₂O stimmten. Es

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2238 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **23**, 1333 [1890].

scheint, daß diese Substanz aus Mischkrystallen des Diketoprodukts mit unverändertem α, β -Naphthazin besteht¹⁾.

Das *symm.*-Diketonaphthazin geht, mit heißem Eisessig übergossen und mit Phenylhydrazin tropfenweise versetzt, in eine dunkle Lösung über, aus der nach Zusatz von ausgekochtem Wasser braune, mikroskopische Nadelchen sich abscheiden, die sich in alkoholischer Kalilauge mit bläulicher Farbe auflösen, während sie von konzentrierter Schwefelsäure grün gelöst werden. Es dürfte demnach Dioxy-naphthazin vorliegen.

Diacetylverbindung des *symm.* Dioxy-naphthazins. 3 g Diketoprodukt wurden mit 6 g Zinkstaub innig verrieben und mit einem Gemisch von 100 g Eisessig und 50 g Acetanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann vom Zink heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich gelbe Kryställchen ab, die man mehrere Male aus Eisessig-Acetanhydrid umkrystallisierte, wobei schöne, gelbe Sternchen, aus 3 bis 4 Nadeln zusammengesetzt, gewonnen wurden. Die Krystalle lösen sich in den meisten Solvenzien schwer, leichter in siedendem Pyridin und Acetessigester. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure grün und schmilzt unter Zersetzung über 270°.

0.0988 g Sbst.: 6.3 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{24}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 7.07. Gef. N 7.2.

Die Konstitution der Verbindung kann verschiedèn gedeutet werden. Beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge geht sie unter teilweiser Abspaltung von Acetyl mit grüner Farbe in Lösung.

Oxim. Wie das Diketonaphthophenazin gibt auch das Diketoprodukt des *symm.* Naphthazins ein Monoxim, wenn man es, in einem Gemisch von Eisessig und Acetanhydrid (2:1) gelöst, mit salzsaurem Hydroxylamin, in Wasser gelöst, längere Zeit stehen läßt. Die abgeschiedenen Nadeln sind meist schwer löslich, ließen sich aber aus Pyridin oder Acetessigester gut umkrystallisieren. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure braun.

0.1410 g Sbst.: 16.8 ccm N (23°, 742 mm).

$C_{20}H_{11}N_3O_2$. Ber. N 12.9. Gef. N 13.1.

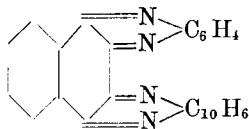
Symm. Diketonaphthazin und *o*-Phenylendiamin. 1 g Diketonaphthazin und 0.4 g *o*-Phenylendiamin wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol 4 Stunden auf 130° unter Druck erhitzt. Man erhielt so sehr schwer lösliche, dunkelgelbe Nadeln, die nach mehrmaligem Auskochen mit Alkohol aus viel siedendem Pyridin umkrystallisiert wurden. Mit Mineralsäuren in Eisessiglösung versetzt, gibt die Substanz rote, durch Wasser zerlegbare Salze. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot.

¹⁾ Heinrich Straus, Dissertation, Erlangen 1905.

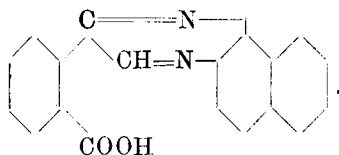
0.1883 g Sbst.: 18.8 ccm N (25°, 742 mm).

$C_{26}H_{14}N_4$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.7.

Die Substanz kann als $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ -Naphthophenazin-*symm.* naphthazin bezeichnet werden.



o-Carboxyl- α -phenyl-naphthochinoxalin¹⁾,



25 g Diketonaphthazin wurden mit 300 g konzentrierter Natronlauge unter ständigem Rühren gekocht und zuletzt stark eingedampft. Den Rückstand laugte man mit $\frac{1}{2}$ l kochendem Wasser aus, wobei nur ein Teil in Lösung ging. Man behandelte nun den ungelösten Teil noch mehrere Male in derselben Weise mit Natronlauge und kochte mit Wasser aus. Die vereinigten Laugen setzten beim längeren Stehen grünliche Suspensionen ab, die abfiltriert wurden, worauf man die nunmehr gelbe Lösung bis zur Abscheidung von weißlichen Krusten des Natriumsalzes der neuen Säure einkochte. Dann wurde mit Salzsäure angesäuert, der entstehende dunkle Niederschlag in Ammoniak gelöst und diese Lösung mit guter Tierkohle gekocht. Das Filtrat gab nun beim Ansäuern schwach gelbe, dünne Nadeln, die man aus Eisessig oder Nitrobenzol umkrystallisieren kann. Die gewonnene Säure (6 g) sublimiert, vorsichtig erhitzt, teilweise unzer setzt und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Sie schmilzt unter Zersetzung etwas über 300°.

0.2010 g Sbst.: 0.5578 g CO_2 , 0.069 g H_2O . — 0.1342 g Sbst.: 11.2 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{19}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 75.9, H 4.0, N 9.3.

Gef. » 75.7, » 3.8, » 9.27.

α -Phenyl-naphthochinoxalin. Die Säure $C_{19}H_{12}N_2O_2$ wurde mit Seesand innig verrieben und in einem Retörtchen schnell und kräftig erhitzt; es destillierte eine gelbrote, rasch erstarrende Masse, die auf Ton gestrichen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin

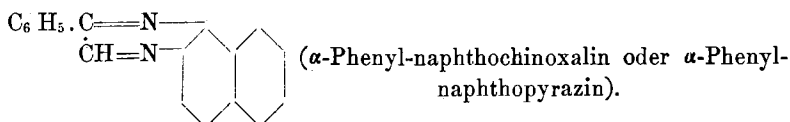
¹⁾ Bezüglich der Konstitution vergleiche diese Berichte 39, 2241 [1906].

gewann man hellgelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Äther und schwer in kaltem Petroläther lösen, unzersetzt sublimieren und bei 153° schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrot. Die Ausbeute beträgt 60—70 % der theoretischen Berechnung.

0.1340 g Sbst.: 0.4137 g CO₂, 0.0564 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₈H₁₂N₂. Ber. C 84.38, H 4.7, N 10.90.
Gef. » 84.20, » 4.7, » 11.04.

Die Konstitution ergibt sich aus folgender Formel:



Oxydation des *asymm.* α,β-Naphthazins.

4 g Naphthazin wurden mit 300 g Eisessig und 100 g Acetanhydrid zum Sieden erhitzt; dann wurde die Flamme abgestellt und 20 g Chromsäure ohne Lösungsmittel in kleinen Mengen zugesetzt, so daß die Flüssigkeit im schwachen Sieden blieb. Nach beendigter Oxydation ließ man 12 Stunden stehen, filtrierte das rote Produkt ab und wusch es mit Essigsäure und später mit heißem Alkohol aus. 4 g Naphthazin lieferten etwa 3.2—3.3 g Diketonaphthazin, das in den meisten Lösungsmitteln, außer Pyridin, Acetanhydrid, Naphthalin und Nitrobenzol, sehr schwer löslich ist. Aus Pyridin gewinnt man die Substanz in dunkelbraunroten, aus Acetanhydrid in mehr hellroten oder braunroten Nadeln. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel von etwa 240° an und verkohlt bei höherer Temperatur; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot ohne Fluorescenz.

0.1979 Sbst.: 0.5610 g CO₂, 0.0592 g H₂O. — 0.1305 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 733 mm).

C₂₀H₁₀N₂O₂. Ber. C 77.3, H 3.3, N 9.15.
Gef. » 77.4, » 3.2, » 9.00.

Charakteristisch ist, daß dieses Orthodiketoprodukt leicht zu einem blauen, aus lebhaft flimmernden Nadelchen bestehenden Hydroprodukt reduziert wird. Übergießt man z. B. das Diketoprodukt mit etwa 400 Teilen Eisessig, dem man 10 % Acetanhydrid zugesetzt hat, und erwärmt auf dem Wasserbade, so löst sich die Substanz nur zum geringen Teile mit schwacherer Farbe. Setzt man nun einige Tropfen Phenylhydrazin zu, so geht das Diketoprodukt mit tiefbrauner Farbe

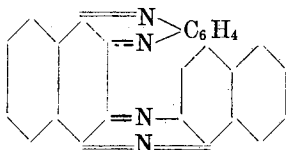
in Lösung. Nachdem man nun verschlossen einige Stunden hat stehen lassen, ist die Lösung erfüllt mit winzigen Kryställchen, die, abfiltriert und mit Wasser, später mit Äther ausgewaschen, ein lockeres, blaues Pulver bilden, das, mit Alkohol oder Essigsäure befeuchtet, an der Luft wieder braun wird und das Diketoprodukt zurückbildet.

Oxim des Diketo-*asymm.*-naphthazins. Zur Darstellung desselben wurde 1 g Substanz mit 500 ccm Eisessig zum Sieden erhitzt, wobei nicht vollständige Lösung eintritt; man gab nun $\frac{1}{2}$ g salzsaures Hydroxylamin in konzentrierter, wäßriger Auflösung hinzu, wobei die Flüssigkeit eine klare, gelbe Farbe annahm. Beim Abkühlen krystallisierten gelbe Nadelchen aus, die nach dem Trocknen besonders durch Reiben stark elektrisch werden; sie sind meist schwer löslich, doch lassen sie sich aus heißem Eisessig oder Acetanhydrid umkrystallisieren und werden von konzentrierter Schwefelsäure purpurrot aufgenommen. Es liegt auch hier ein Monoxim vor.

0.1246 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{20}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 12.9. Gef. N 12.9.

$\alpha, \beta, \beta, \alpha$ -Naphthophenazin-*asymm.*-naphthazin,



Dasselbe wurde ebenso dargestellt, wie oben für das isomere Produkt angegeben ist, und bildet gelbe Nadelchen, die aus heißem Eisessig oder Chloroform, auch aus Pyridin umkrystallisierbar sind und mit Mineralsäuren dunkelrote, durch Wasser zerlegbare Salze geben. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braun. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 284°.

0.1966 g Sbst.: 25.8 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{20}H_{14}N_4$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.8.

Durch die Bildung dieses Diazins mit *o*-Phenylendiamin ist nachgewiesen, daß das Diketoprodukt ein Orthodiketon ist.

o-Carboxyl- β -phenyl-naphthochinoxalin.

Beim energischen Kochen und Eindampfen mit 10—15 Teilen konzentrierter Natronlauge in derselben Weise, wie oben beim isomeren Diketo-*symm.*-Naphthazin angegeben, scheidet die filtrierte Lauge bei einiger Konzentration ein in Natronlauge schwer lösliches Natriumsalz in rötlichen, krystallinischen Massen ab. Durch Umkrystallisieren

aus stark verdünnter Natronlauge gewann man fast farblose Nadeln. Diese liefern, in heißem Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure eine sehr voluminöse Ausscheidung der neuen Säure in Form von farblosen, mikroskopischen Nadeln. 20 g Diketon gaben ca. 12 g Ausbeute. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und in Alkohol, wird dagegen von Chloroform, Aceton und Acetanhydrid beträchtlich gelöst und sublimiert, vorsichtig erhitzt, in langen Nadeln, während sie beim raschen Erhitzen auf 246° unter Gasentwicklung schmilzt. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine himbeerrote Lösung. Die Substanz ist nur schwach sauer; kocht man daher z. B. die Lösung des Ammoniumsalzes ein, so entweicht alles Ammoniak, und die Säure scheidet sich ab; ebenso wird das Natriumsalz durch starkes Verdünnen mit Wasser teilweise dissoziiert.

0.1401 g Subst.: 0.3896 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — 0.1260 g Subst.: 10.5 ccm N (17^b, 731 mm).

C₁₉H₁₂N₂O₂. Ber. C 75.9, H 4.0, N 9.3.
Gef. » 75.8, » 3.9, » 9.3.

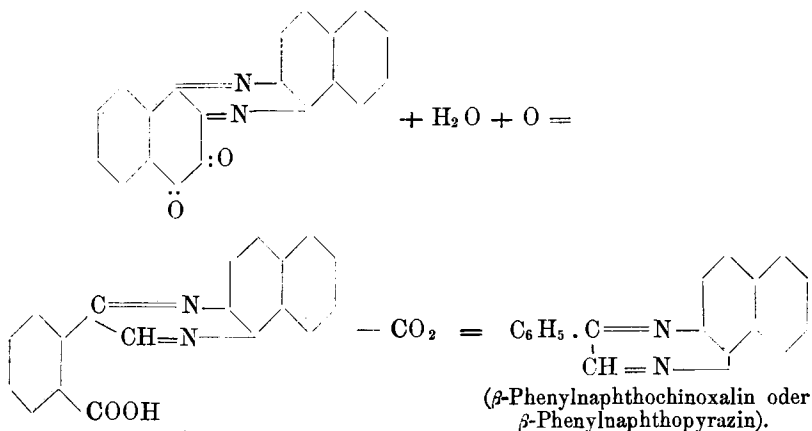
β-Phenyl-naphthochinoxalin. Daß die Aufspaltung des oxydierten Naphthalinringes bei der Einwirkung von Natronlauge auf Diketo-*asymm.*-naphthazin ebenso erfolgt ist, wie beim Diketonaphthophenazin resp. beim Diketo-*symm.*-naphthazin ergibt sich daraus, daß die Carboxy-*β*-phenylnaphthochinoxalin genannte Substanz beim Erhitzen in *β*-Phenyl-naphthochinoxalin und Kohlensäure zerfällt.

Die Säure wurde, mit Sand vermischt, zunächst im luftverdünnten Raum vorsichtig geschmolzen, wobei langsam Kohlensäure entwich. Nachdem die Masse etwa 1/2 Stunde in dieser Weise erhitzt war, wurde die Temperatur stark gesteigert, wobei eine noch stark braun gefärbte, alsbald erstarrende, dicke Flüssigkeit überging, die zunächst mit Ammoniak gewaschen wurde; dann löste man in Chloroform, schüttelte mit Tierkohle und setzte dem Filtrat Äther zu, worauf schwachgelbe Würzchen sich abschieden. Aus einer Mischung von Benzol und Alkohol gewann man die Substanz in gelblichweißen Nadeln, die sich ziemlich leicht in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin und Alkohol lösen und bei 163° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz mit blutroter Farbe aufgenommen.

0.1365 g Subst.: 0.4212 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1437 g Subst.: 14.2 ccm N (18°, 741 mm).

C₁₈H₁₂N₂. Ber. C 84.38, H 4.7, N 10.9.
Gef. » 84.16, » 4.7, » 11.1.

Der Abbau des *asymm.*Naphthazins vollzieht sich demnach so:



In welcher Beziehung die Substanz zu dem von Feist und Arnstein¹⁾ dargestellten Körper steht, soll noch festgestellt werden.

Nach unseren Untersuchungen kann man nunmehr die Naphthophenazine und Naphthazine schrittweise zu Chinoxalinbasen abbauen; andererseits haben kürzlich Gabriel und Sonn²⁾ die Chinoxaline zu den Pyrazinen abgebaut. Pyrazine, Chinoxaline und Phenazine gehören derselben Klasse von Azinen an, die Chinoxaline sind nichts anderes als Äthophenazine. Diese letztere Nomenklatur hat bei den komplizierteren Chinoxalinabkömmlingen manche Vorzüge und ist auch in der Literatur bereits gebraucht worden. Wir erinnern z. B. an Triphenyläthophenazoniumhydroxyd usw.³⁾ Andererseits ist aber der Name Chinoxalin nicht nur historisch berechtigt, denn die Chinoxaline erinnern bei manchen Reaktionen mehr an die Chinoline als an die Phenazine. Während z. B. die Alkylhydroxyde des Phenazins, Naphthophenazins usw. in alkalischer Lösung durch Oxydation leicht in *N*-Alkylaposafranone resp. Rosindone übergehen, liefern die Chinoxaline bei dieser Reaktion Chinoxalone. Addiert man z. B. an Naphthochinoxalin Jodmethyl, behandelt mit Alkali und Oxydationsmitteln, so erhält man nicht etwa eine Substanz der Rosindongruppe, sondern das isomere *N*-Methyl-naphthochinoxalon. α, β -Naphthochinoxalin vom Schmp. 62°⁴⁾ wurde mit 1 Teil Jodmethyl in kon-

¹⁾ Diese Berichte **28**, 3174 [1895].

²⁾ Diese Berichte **40**, 4850 [1907].

³⁾ Kehrman und Messinger, diese Berichte **24**, 1239 [1891]; **25**, 1632 [1892].

⁴⁾ O. Hinsberg, diese Berichte **23**, 1394 [1890].

zentrierter Lösung in Methylalkohol 3 Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Im Rohre waren nach dem Erkalten dunkelrote Prismen des Monojodmethylats, verunreinigt mit etwas Perjodid, abgeschieden. Die Krystalle wurden in heißem Methylalkohol gelöst und mit etwas schwefliger Säure versetzt. Die nunmehr orangerot gewordene Lösung schied nach und nach rote Säulen ab, die beim Erhitzen auf etwa 150° braun werden und beim stärkeren Erwärmen unter Zersetzung schmelzen.

0.2081 g Subst.: 0.1524 g AgJ.

$C_{13}H_{11}N_2J$. Ber. J 39.4. Gef. J 39.6.

Löst man das Jodmethylat in verdünntem Holzgeist und trägt dann die Lösung in alkalische Ferricyankaliumlösung ein, so extrahiert nun Äther oder noch besser heißes Benzol das Reaktionsprodukt mit dunkelgelber Farbe. Nach Durchschütteln mit Tierkohle und Trocknen mit Ätzkali hinterließ das Benzol gelbliche Nadeln, die, nochmals aus Holzgeist umkrystallisiert, in hellgelben, glänzenden Prismen rein gewonnen wurden. Der Schmelzpunkt lag bei 214°.

0.1645 g Subst.: 0.4502 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

$C_{13}H_{10}N_2O$. Ber. C 74.30, H 4.76.

Gef. » 74.58, » 5.07.

Das *N*-Methylnaphthochinoxalon ist nur schwach gefärbt, ebenso sind seine Lösungen in neutralen Mitteln nur etwas gelblich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit der Farbe des Kaliumbichromats, in konzentrierter Salzsäure gelb. Die Salze dissoziieren durch Wasser.

68. Otto Fischer und Heinrich Straus: Zur Kenntnis der beiden α, β -Naphthazine.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 21. Januar 1908.)

Bei der Darstellung der beiden bekannten α, β -Naphthazine zum Zweck ihrer Oxydation (siehe die voranstehende Abhandlung) wurden einige Erfahrungen gesammelt, die wir hier kurz mitteilen wollen.

Das *symm.* α, β -Naphthazin hat bekanntlich zuerst Paul Matthes¹⁾ aus Benzol-azo- β, β -dinaphthylamin mit Säuren gewonnen. Die Darstellung des Azofarbstoffs gelingt nach Matthes nur, »wenn jede Erwärmung vermieden wird und die Lösung des Diazosalzes nicht zu viel freie Säure enthält«. Man kann nun diese und andere säure-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1333 [1890].