

0.1951 g Sbst.: 0.4268 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1855 g Sbst.: 20.4 ccm N (16°, 752 mm).

C₁₁H₁₂N₂O₃. Ber. C 59.97, H 5.50, N 12.73.

Gef. » 59.66, 5.21, » 12.85.

Das 1-*m* Nitrophenyl-2-methyl-pyrrolidon 5 schmilzt bei 54—56°. Es ist hellgelb, bedeutend weniger gefärbt, als das Nitro-anilin. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser und Petroläther.

25. Otto Diels: Azodicarbonsäure-ester als Mittel zur Einführung des Hydrazin-Restes in den aromatischen Kern.

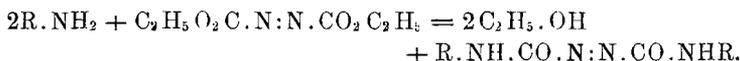
(I. Mitteilung: Azo-ester und β -Naphthylamin)¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1920.)

Bereits in der ersten Mitteilung über den Azodicarbonsäure-ester, C₂H₅O₂C.N:N.CO₂C₂H₅, haben seine Entdecker Curtius und Heydenreich²⁾ gezeigt, daß er von Ammoniak mit Leichtigkeit in das Amid der Azodicarbonsäure übergeführt wird.

Primäre und sekundäre Amine, z. B. Äthylamin oder Piperidin³⁾, wirken meistens ebenso glatt in demselben Sinne unter Bildung substituierter Azodicarbonamide ein:



Auch tertiäre Amine vermögen mit dem Azo-ester zu reagieren, wie ich gemeinsam mit M. Paquin⁴⁾ zeigen konnte. Dabei stellte sich heraus, daß sich die Basen an den Azoester unter Bildung eigenartiger Additionsprodukte anlagern. Die Struktur des Reaktionsproduktes mit *N*-Dimethyl-anilin, die kaum zweifelhaft sein kann:



darf für alle derartigen Additionsprodukte als typisch gelten, denn diese werden sämtlich durch Säuren so gespalten, daß nebeneinander

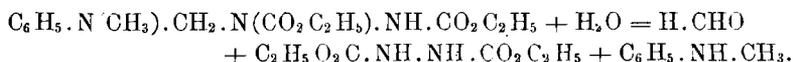
¹⁾ Einige Abschnitte der vorliegenden Untersuchung bilden den hauptsächlichlichen Inhalt der Inaugural-Dissertation von Fräulein Irmgard Back (Kiel, 1920). — Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Erich Borgwardt spreche ich für seine eifrige und geschickte Hilfe meinen besten Dank aus.

²⁾ J. pr. [2] 52, 476 [1894]; B. 27, 774 [1894].

³⁾ B. 44, 3018 [1911].

⁴⁾ B. 46, 2009 [1913].

Formaldehyd, Hydrazodicarbonsäure-ester und die entsprechenden sekundären Basen entstehen, z. B.:



Die Bildung solcher Additionsprodukte aus tertiären Basen und Azodicarbonsäure-ester vollzieht sich auch bei komplizierteren Verbindungen ohne Schwierigkeit. So konnte ich sie gemeinschaftlich mit Ernst Fischer¹⁾ beim Kodein feststellen und durch Spaltung des dabei gebildeten Additionsproduktes die entsprechende sekundäre Base: ein Isomeres des Morphins gewinnen. Später hat dann K. Heß²⁾ dieselbe Reaktionsfolge benutzt, um z. B. das Methyl-isopelletierin zu entmethylieren. Auch in diesem Falle bewährt sich die neue Entmethylierungsmethode vortrefflich, ja, sie erwies sich hierbei sogar dem älteren Verfahren J. v. Brauns überlegen.

Nach all' diesen Beobachtungen scheint es, als ob im allgemeinen primäre und sekundäre Amine den Azo-ester in substituierte Azodicarbonamide verwandeln, tertiäre Amine dagegen sich an ihn unter Bildung eigenartiger Additionsprodukte anlagern. Allein diese Vermutung trifft nicht zu, denn auch die primären aromatischen Amine, wie Anilin, die Toluidine und Naphthylamine, lagern sich teilweise vollkommen quantitativ — an den Azo-ester an.

In allen diesen Fällen macht es den Eindruck, als ob sich die Addition in 2 Phasen abspielte, die je nach der Art desamins mit verschiedener Geschwindigkeit durchlaufen werden: Primär beobachtet man stets die Entstehung tief braunroter oder dunkelroter Lösungen, aus denen sich dann sekundär die schön krystallisierenden, farblosen Additionsprodukte abscheiden. Beim β -Naphthylamin verläuft die Reaktion quantitativ im Bruchteil einer Minute. Wahrscheinlich bilden sich zunächst gefärbte Salze des Azo-esters, vielleicht unter Entstehung eines fünfwertigen Stickstoffatoms, die sich in die stabileren farblosen Produkte mit verschieden großer Geschwindigkeit umlagern.

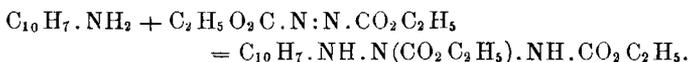
Dabei ist es aber auffallend und merkwürdig, daß diese einen sehr verschiedenen Grad von Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien zeigen. So sind die Additionsprodukte des Azo-esters mit Anilin und den Toluidinen nicht geeignet zu weiteren Umsetzungen, und es gelingt nur, diese an und für sich beständigen Substanzen in ihre Komponenten oder deren Umwandlungsprodukte überzuführen. Man muß danach vermuten, daß in die-en Fällen die Verankerung der beiden Bestandteile des Moleküls nur eine lockere ist.

¹⁾ B. 47, 2043 [1914].

²⁾ B. 52, 1000 [1919].

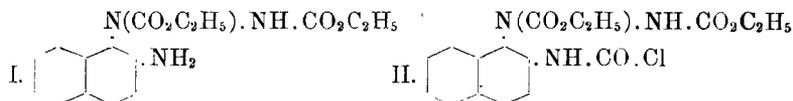
Einen ganz anderen Charakter besitzt das aus β -Naphthylamin¹⁾ entstehende Additionsprodukt: Es bildet sich äußerst glatt und schnell, ist völlig stabil, und ein Zerfall in die Komponenten wurde bei keiner seiner zahlreichen Reaktionen beobachtet. Man wird daher annehmen müssen, daß der Bau seines Moleküls ein ganz anderer ist, als der der erstgenannten Typen.

Aus allen Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß die freie Aminogruppe an der Additionsreaktion beteiligt ist. Man könnte sich dies so vorstellen, daß Triazan-Derivate gebildet werden, z. B.:



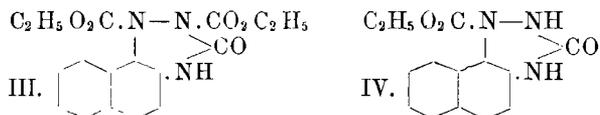
Vielleicht ist dies auch in zahlreichen Fällen so, allein beim β -Naphthylamin liegen die Dinge sicherlich anders. Es unterliegt keinem Zweifel, daß das aus diesem Amin mit dem Azo-ester entstehende Additionsprodukt eine intakte Aminogruppe enthält — die Acetylierung, Formylierung, die Salzbildung mit Säuren und die Diazotierbarkeit sprechen unbedingt dafür.

Es ist daher anzunehmen, daß beim β -Naphthylamin ein Wasserstoffatom des Naphthalinkerns die Verkuppelung mit dem Azo-ester vermittelt, vielleicht das in 1-Stellung befindliche, so daß dem Additionsprodukte die Struktur I zukäme.



Wirklich entspricht sein Verhalten vollkommen dieser Formel. Das Vorhandensein einer freien Aminogruppe, das die bereits ange-deuteten Reaktionen wahrscheinlich machen, wird durch die glatte Reaktion des Additionsproduktes mit Phosgen sicher erwiesen.

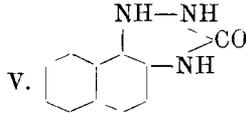
Im letzteren Falle bildet sich ein hübsch krystallisierendes Carbaminsäurechlorid II., das beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine Verbindung von der Formel III. übergeht.



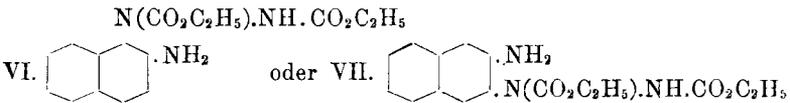
Diese läßt sich — am besten mit wäßrigem Piperidin — so ver-seifen, daß die eine Carboxäthylgruppe austritt und eine Substanz von

¹⁾ Vermutlich liegen die Dinge beim α -Naphthylamin ganz analog, doch wurde das daraus entstehende Additionsprodukt noch nicht näher unter-sucht.

der Formel IV. gebildet wird, die auch bei der nicht allzu energischen Einwirkung von Alkali auf das ursprüngliche Additionsprodukt entsteht. Wird sie längere Zeit mit Alkali gekocht, so verschwindet auch die zweite Carboxäthylgruppe, und es entsteht eine Verbindung von der Struktur V:

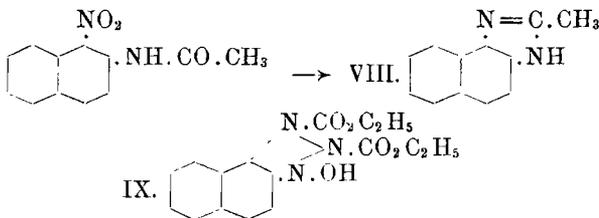


Die Frage, ob sich das Molekül des Azo-esters in Stellung 1 oder 3 an den Naphthalinring anlagert, ob also das Additionsprodukt durch die Formel VI. oder VII.:



oder irgend eine andere wiederzugeben ist, erfährt auf Grund der folgenden merkwürdigen Beobachtungen eine glatte Lösung:

Von starker Jodwasserstoffsäure in Eisessig wird das Additionsprodukt selbst unter milden Bedingungen unter Abspaltung von Jodäthyl und Ammoniak angegriffen, und es gelingt, unter den Reaktionsprodukten in reichlicher Menge das jodwasserstoffsäure Salz einer Base zu isolieren, die zweifellos die Struktur VIII. besitzt, denn sie ist identisch mit einer Verbindung, die früher von C. Liebermann und P. Jacobson¹⁾ durch Reduktion von 1-Nitro-2-acetylamino-naphthalin als typische Anhydrobase gewonnen worden ist:

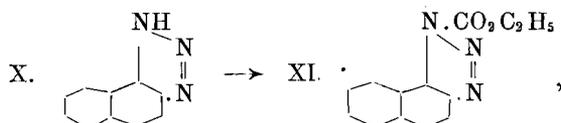


Eine andere, noch eigenartigere Umwandlung des Additionsproduktes führt zu dem gleichen Ergebnis. Bei der Behandlung desselben mit Wasserstoffsperoxyd in Eisessiglösung tritt unter den Reaktionsprodukten eine Verbindung auf, die unter den bisher beschriebenen, sämtlich farblosen Substanzen durch ihre intensiv gelbbraune Farbe und den bläulichen Schimmer der Krystalle besonders auffällt. Entstehung und Eigenschaften deuten auf Struktur IX. hin;

¹⁾ A. 211, 67 [1882]; B. 14, 1794 [1881].

doch sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es noch einer eingehenderen Untersuchung bedarf, um sie sicher zu stellen.

Die gelbgefärbte Verbindung spaltet bereits beim gelinden Erwärmen in gewissen Lösungsmitteln Alkohol und Kohlendioxyd ab und wandelt sich in eine andere, nahezu farblose, ebenfalls ausgezeichnet krystallisierende Substanz um, die der Formel XI entspricht, denn das aus 1.2-Naphthylendiamin leicht herzustellende 1.2-Azido-naphthalin (X.) läßt sich mit Chlorkohlensäureester leicht carboxäthyliren:



und ein Vergleich des hierbei resultierenden Produktes mit dem, welches man durch Zersetzung des bei der Oxydation des Additionsproduktes entstehenden, gelben Körpers erhält, erwies die völlige Identität der zwei Substanzen.

So dürfte die Struktur des Additionsproduktes aus β -Naphthylamin und dem Azo-ester sicher begründet sein. Dagegen scheint mir der Reaktionsmechanismus bei der Anlagerung des Azo-esters noch nicht genügend geklärt, und es muß die Aufgabe weiterer Versuche sein, hierüber endgültig Klarheit zu schaffen¹⁾. Es wird dann wohl auch gelingen, festzustellen, worauf die Verschiedenheit im Verhalten der Additionsprodukte aus Anilin und den Toluidinen einerseits und aus den Naphthylaminen andererseits beruht.

2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazino-naphthalin (I).

2 g β -Naphthylamin werden in 5 ccm warmem Alkohol gelöst und 2.5 g (1 Mol.) Azodicarbonsäure-diäthylester ziemlich schnell in mehreren Portionen hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort tief dunkelrot, gerät ins Sieden, und bereits in der Hitze beginnt die Abscheidung körniger Krystalle. Nach dem Abkühlen ist ein dicker Krystallbrei entstanden, dessen Menge nach dem Abpressen und Trocknen auf Ton 4 g beträgt, also nahezu der Theorie entspricht. Beim Arbeiten im größeren Maßstabe ist die Ausbeute noch besser. Das Rohprodukt, das nach dem Waschen mit wenig Alkohol so gut wie rein ist, besitzt meist eine schwachrosa Farbe, etwa wie

¹⁾ Das Verhalten der aus den verschiedensten aromatischen Aminen mit dem Azo-ester entstehenden Additionsprodukte bildet den Gegenstand weiterer, eingehender Untersuchungen, über die alsbald berichtet werden soll.

Manganosalze. Es kann ohne weiteres verwendet werden, läßt sich aber auch durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, Acetonitril, 50-proz. Essigsäure oder anderen Lösungsmitteln völlig reinigen.

Zur Analyse wurde die Substanz aus kochendem Acetonitril umgelöst und bei 110° im Vakuum getrocknet.

0.1018 g Sbst.: 0.2168 g CO₂, 0.0580 g H₂O. 0.1178 g Sbst.: 14.1 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₆H₁₉O₄N₃. Ber. C 60.56, H 5.99, N 13.25.

Gef. » 60.20, 6.37, » 13.87.

Die Verbindung bildet schöne, im reinen Zustande farblose, glänzende Krystallblättchen und schmilzt bei 198°. Ihre Salze mit Säuren sind schwerlöslich und krystallisieren gut, werden aber von Wasser ziemlich leicht hydrolytisch gespalten.

Zur Darstellung des salzsauren Salzes werden 2 g der Base mit 3 ccm 37-proz. Salzsäure versetzt. Dabei bildet sich unter schwacher Erwärmung zunächst eine nahezu fuchsinrote Lösung, aus der sich dann das Hydrochlorid als hellviolett gefärbte Substanz abscheidet. Dieses Rohprodukt, dessen Menge nach dem Abpressen auf Ton 2.3 g beträgt, wird zur Reinigung aus ziemlich wenig heißem Methylalkohol, dem ein paar Tropfen starker Salzsäure zugesetzt sind, umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1188 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2338 g CO₂, 0.0614 g H₂O.
0.1078 g Sbst.: 11.50 ccm N 19°, 752 mm. — 0.1280 g Sbst.: 0.0522 g AgCl.

C₁₆H₂₀O₄N₃Cl Ber. C 54.31, H 5.66, N 11.88, Cl 10.04.

Gef. » 53.68, » 5.78, » 12.12. » 10.09.

Beim Kochen des Salzes mit Wasser wird die Base glatt zurückgebildet.

2-Acetylamin-o-1-dicarboxäthylhydrazino naphthalin.

2 g der Base C₁₆H₁₉O₄N₃ werden mit 7 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid aufgeköcht. Noch bevor eine klare Lösung entstanden ist, beginnt die Abscheidung einer neuen Substanz, und nach kurzer Zeit ist das ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt, auf Ton abgepreßt und zur Reinigung aus viel siedendem, absol. Alkohol umkrystallisiert wird. Dabei erhält man schöne, farblose Nadeln, die zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet wurden.

0.1450 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0764 g H₂O. 0.1390 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 742 mm).

C₁₈H₂₁O₅N₃. Ber. C 60.17, H 5.85, N 11.70.

Gef. » 60.16, » 5.89, » 12.28.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 218–219°.

Additionsprodukt aus Azodicarbonsäure ester und α-Naphthylamin.

2 g α-Naphthylamin werden in 3 ccm Alkohol in der Wärme gelöst und mit 2.5 g Azo-ester in derselben Weise, wie beim β-Naph-

thylamin beschrieben, zur Reaktion gebracht. Die Erscheinungen sind die gleichen wie dort, und die Menge des Reaktionsproduktes entspricht auch in diesem Falle annähernd der Theorie. Das schwach rosa gefärbte Rohprodukt wurde zur Reinigung aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1056 g Sbst.: 0.2370 g CO₂, 0.0560 g H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₆H₁₉O₄N₃. Ber. C 60.56, H 5.99, N 13.25.

Gef. » 61.20, » 5.93, » 13.39.

Das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei der β-Verbindung, dagegen liegt der Schmelzpunkt bereits bei 168°.

Acetylverbindung des aus Azo-ester und α-Naphthylamin entstehenden Additionsproduktes.

Zur Überführung in die Acetylverbindung wird 1 g der soeben beschriebenen Base mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt. Die entstehende Lösung färbt sich zunächst tiefrot, wird dann aber heller und nach dem Abkühlen in Eis und beim Reiben setzt die Krystallisation ein. Sobald diese beendet ist, wird das Rohprodukt auf Ton abgepreßt und aus sehr wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0.1306 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getr.): 0.2888 g CO₂, 0.0694 g H₂O
0.1388 g Sbst.: 13.7 ccm N (14°, 768 mm).

C₁₈H₂₁O₅N₃. Ber. C 60.17, H 5.85, N 11.70.

Gef. » 60.31, » 5.94, » 11.72.

Die Verbindung schmilzt bei 132° und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich löslich.

Abspaltung von Alkohol aus dem 2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazino-naphthalin unter Bildung eines neuen Ringes.

1. Mit Alkali.

Werden 4 g der bei 198° schmelzenden Base in eine siedendheiße Lösung von 28 g Ätzkali in 10 ccm Wasser eingetragen, so tritt sofort unter Zusammensintern der festen Substanz, dann Aufblähen und Entweichen von Alkohol Reaktion ein. Nach kurzer Zeit wird die Masse beim Verrühren mit dem Glasstabe wieder körnig, und man übergießt sie nach etwa 2—3 Min. mit 80 ccm heißem Wasser. Die hierbei entstehende, klare gelbe Lösung gibt beim Ansäuern mit Essigsäure eine reichliche Abscheidung farbloser, harter Kryställchen, deren Menge nach dem Absaugen und Trocknen 3.5 g beträgt. Zur Reinigung wird dieses Produkt am besten mehrmals aus nicht zu viel sie-

dendem Alkohol umkrystallisiert, wobei man schließlich etwa 2 g prächtig silberglänzender Prismen erhält, die zur Analyse im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet wurden.

0.1219 g Sbst.: 0.2448 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 0.2813 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1475 g Sbst.: 19.5 ccm N (13°, 752 mm). 0.1551 g Sbst.: 20.30 ccm N (13°, 765 mm).

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. C 61.99, H 4.79, N 15.49.

Gef. » 61.48, 62.08, » 4.98, 4.94, » 15.62, 15.54.

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 265° unter stürmischer Zersetzung. Sie ist in kochender 50-proz. Essigsäure, sowie in siedendem Alkohol reichlich löslich, sehr schwer in heißem Essigester. Von verd. kalter Natronlauge wird sie mit bläulicher Fluorescenz aufgenommen und beim Ansäuern dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt. Auch in einem Überschuß von Säuren ist sie nicht löslich.

2. Mit Piperidin.

5 g der Base werden mit 15 ccm nicht besonders getrocknetem Piperidin 6 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Wird dann die auch nach dem Abkühlen klare, rötliche Flüssigkeit mit 50-proz. Essigsäure angesäuert, so beginnt alsbald die Krystallisation, und man erhält gegen 3 g eines Produktes, das beim Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol in glänzenden Prismen herauskommt und sich durch den bei 265° liegenden Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften als identisch mit der soeben beschriebenen Verbindung erweist.

Verseifung des 2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazino naphthalins unter Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol und Kohlendioxyd und Bildung der Verbindung C₁₁H₉ON₃ (V.).

Wird ein Gemisch von 5.5 g der Base (aus β-Naphthylamin) mit 27.5 ccm 30-proz. Kalilauge und 55 ccm 95-proz. Alkohol 2 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, so geht alles in Lösung, und die Flüssigkeit färbt sich schließlich dunkelrot. Sie wird nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Dabei erhält man einen dicken, sehr feinkörnigen Niederschlag von brauner Farbe, dessen Menge nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton etwa 3 g beträgt. Zur Reinigung wird dieses Produkt zweimal aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert und mit Alkohol gründlich ausgewaschen.

0.1406 g Sbst. (im Vakuum bei 110° getr.): 0.3436 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 27 ccm N (16°, 756 mm).

C₁₁H₉ON₃. Ber. C 66.33, H 4.52, N 21.10.

Gef. » 66.65, » 4.78, » 21.27.

Die Verbindung schmilzt bei etwa 315—320°. Sie kristallisiert in schönen, hellbraunen, bronzeglänzenden Prismen und ist in den meisten organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich.

Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene, bei 265° schmelzende Verbindung 2 Stdn. mit starker, alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht wird.

Überführung des 2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazino-naphthalins mit Jodwasserstoff und Essigsäure in 2-Methyl- β -naphthimidazol (VIII).

10 g der Base werden in einem Fraktionierkolben mit 20 ccm Eisessig übergossen, im CO₂-Strom bis zur Lösung erwärmt und dann 25 ccm farblose Jodwasserstoffsäure (1.96) durch einen Tropftrichter hinzugefügt. Hierauf wird unter dauerndem Durchleiten von CO₂ ganz vorsichtig erhitzt, so daß gleichzeitig mit der einsetzenden Garentwicklung eine ganz langsame Destillation verläuft. Der Siedepunkt der übergehenden Flüssigkeit liegt zunächst zwischen 70° und 75°. Die Destillation wird im ganzen etwa 40—45 Min. fortgesetzt, wobei die Temperatur schließlich bis auf 93° steigt. Die abdestillierte Flüssigkeit scheidet beim Eingießen in Wasser eine schwere Schicht ab, die aus Jodäthyl besteht und deren Menge 3 g beträgt.

Der Destillationsrückstand bildet eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen eine reichliche Menge von Krystallen abscheidet. Die letzteren werden nach mehrstündigem Stehen in Eis auf Glaswolle abgesaugt, auf Ton abgepreßt und wiegen dann 2.5 g. Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt zweimal aus siedender, 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert und so in Form schöner, silberglänzender Krystalle erhalten, die zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet wurden.

0.1104 g Sbst.: 0.1886 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 0.1977 g CO₂, 0.0380 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 9.2 ccm N (19°, 767 mm). — 0.1822 g Sbst.: 14.95 ccm N (19°, 765 mm). — 0.1024 g Sbst.: 0.0790 g AgJ. — 0.1338 g Sbst.: 0.1027 g AgJ.

C₁₂H₁₁N₂J.

Ber. C 46.45, H 3.55, N 9.03, J 40.97.

Gef. » 46.60, 46.93, » 3.65, 3.70, » 9.07, 9.50, » 41.70, 41.49.

Die Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt und ist in heißer, 50-proz. Essigsäure und in siedendem Wasser reichlich löslich. Zur Umwandlung in die freie Base werden 2.5 g des reinen jodwasserstoffsäuren Salzes in so viel heißem Wasser gelöst, daß beim Abkühlen in Eis keine Krystallabscheidung eintritt, und die klare Flüssigkeit mit einem Überschuß von wäßrigem Ammoniak versetzt. Hierbei

fällt eine dicke, weiße, flockige Masse, die zunächst amorph ist, in erheblicher Menge aus. Beim mehrstündigen Stehen in Eis wird der weiße Niederschlag dichter und besteht dann aus einheitlichen, drusenförmig angeordneten Nadelbündeln. Er wird abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und sorgfältig getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in möglichst wenig heißem Benzol gelöst, von einer geringen Verunreinigung durch Behandlung mit wenig Tierkohle und Filtrieren befreit und das Filtrat sich selbst überlassen. Beim längeren Stehen scheiden sich daraus dicke, harte, fest am Glase haftende Krystalle ab, die nach dem Abpressen und Trocknen 0.9 g wiegen.

0.0820 g Sbst. (im Vakuum bei 80° getrocknet): 0.2379 g CO₂, 0.0430 g H₂O. 0.1002 g Sbst.: 13.6 ccm N (23°, 761 mm).

C₁₂H₁₀N₂. Ber. C 79.12, H 5.49, N 15.38

Gef. » 79.13, » 5.87, 15.34.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 169°. Sie ist identisch mit einem Produkte, das auf ganz anderem Wege, nämlich nach dem Verfahren von C. Liebermann und P. Jacobson¹⁾ dargestellt war. Auch dieses läßt sich nur schwierig in ganz reinem Zustande herstellen, besitzt dann aber denselben Schmelzpunkt, und auch der Mischschmelzpunkt der beiden Stoffe ist der gleiche.

Wird die Base mit verdünnter Salzsäure übergossen, so bildet sich sofort das schwerlösliche Hydrochlorid, das sich in heißem Wasser löst und daraus beim Abkühlen in sehr feinen, farblosen Nadeln fast vollständig wieder abscheidet.

0.1185 g Sbst.: 0.2835 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 12.9 ccm N (21°, 751.7 mm). 0.1298 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

C₁₂H₁₁N₂Cl. Ber. C 65.90, H 5.03, N 12.81, Cl 16.25.

Gef. 65.26, » 5.46, » 12.50, 16.01.

Diazotierung des 2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazinonaphthalins.

2 g der Base werden mit 5 ccm 37-proz. Salzsäure gelinde erwärmt, wobei eine weinrote Lösung entsteht. Diese wird dann auf 0° abgekühlt und bei der gleichen Temperatur eine Auflösung von 0.45 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser hinzugefügt. Es bildet sich sofort eine gelbe Emulsion, die sich nach dem Eintragen der letzten Nitritportion in eine klare, braungelbe Lösung verwandelt. Daß diese ein Diazoniumsalz enthält, geht einmal daraus hervor, daß sie sich beim gelinden Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung und Abscheidung amorpher, braungelber Massen zersetzt, vor allem aber daraus, daß sie mit einer alkalischen Lösung von β-Naphthol oder einer Lösung von

¹⁾ loc. cit.

naphthionsaurem Natrium unter Bildung von Azofarbstoffen kuppelt. Im letzteren Falle wird ein tief dunkelbordeauxfarbiger Farbstoff erhalten, der sich in heißem Alkohol mit fuchsroter Farbe löst.

Überführung des 2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazino-naphthalins in ein Carbaminsäurechlorid (II.) mit Phosgen.

Vermischt man eine nahezu siedende Lösung von 1 g der Base in 30 ccm Benzol mit 10 ccm einer Auflösung von Phosgen in Toluol, so bilden sich zunächst weiße Schlieren, die aber beim Umschütteln sofort verschwinden. Aus der klaren, eventuell von geringfügigen Verunreinigungen filtrierten Lösung scheiden sich alsbald schöne, farblose, ziemlich fest am Glase haftende Krystallblätter ab, die nach mehreren Stunden abgesaugt und zuerst mit Benzol, dann mit reinem Äther gewaschen werden. Ihre Menge beträgt nahezu 1 g. Zur Analyse wurde das Produkt nicht weiter gereinigt, sondern nur etwa 1 Stde. im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt.

0.1482 g Sbst.: 0.2888 g CO₂, 0.0641 g H₂O. — 0.1298 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 740.8 mm). 0.1455 g Sbst.: 0.0542 g AgCl.

C₁₇H₁₈O₅N₃Cl. Ber. C 53.75, H 4.74, N 11.07, Cl 9.35.
Gef. » 53.15, » 4.84, » 11.06, » 9.22.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei etwa 145°. Mit Methylalkohol erwärmt, geht sie zunächst nahezu in Lösung. Allein die Flüssigkeit trübt sich wieder sehr rasch und bereits während des Kochens scheidet sich der Methylester als körnig-krystallinisches Pulver ab. Zur Analyse wurde er aus heißem Eisessig umkrystallisiert und daraus in farblosen, glitzernden Schuppen erhalten, die bei 100° über Natronkalk getrocknet wurden.

0.1330 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.2826 g CO₂, 0.0677 g H₂O. 0.1864 g Sbst.: 19.0 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₈H₂₁O₆N₃. Ber. C 57.60, H 5.20, N 11.20.
Gef. » 57.01, 56.85, » 5.58, 5.59, » 11.73.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 207–208°. Wird das Carbaminsäurechlorid mit kochendem Äthylalkohol behandelt, so erhält man gleichfalls eine Lösung, aus der sich beim Abkühlen der Carbaminsäure-äthylester alsbald in derben Krystallen abscheidet. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefel-säure getrocknet.

0.1481 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1351 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 748.8 mm).

C₁₉H₂₃O₆N₃. Ber. C 58.61, H 5.91, N 10.80.
Gef. » 58.30, » 6.01, » 10.74.

Die Verbindung schmilzt bei 154°.

Abspaltung von Salzsäure beim Erhitzen des Carbaminsäurechlorids unter Bildung eines neuen Ringes (III.).

Werden 3 g des Carbaminsäurechlorids im Xyloldampfbade erhitzt, so wird die Masse blasig sirupös und gibt in reichlicher Menge Chlorwasserstoff ab, bis nach etwa 1 Stde. die Reaktion beendet ist. Nach dem Erkalten bildet der Rückstand, dessen Menge 2.7 g beträgt, eine durchsichtige, hellbraune, kolophonumartige, spröde Masse. Wird diese mit Eisessig 2 Min. gekocht, so entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen 3 g eines körnig-krystallinischen, gelblich-weißen Produktes, das eine Essigsäure-Verbindung vorstellt, abscheiden. Zur Analyse wurde diese nochmals aus Eisessig umkrystallisiert und im Vakuum bei 60° getrocknet.

0.1516 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 10.4 ccm N (18.5°, 747.7 mm).

C₁₇H₁₇O₅N₃, CH₃.COOH. Ber. C 56.57, H 5.21, N 10.42.
Gef. » 56.06, » 5.18, » 10.40.

Die Verbindung schmilzt bei 127—128°. Wird sie mit Methyl- oder Äthylalkohol aufgekocht, so erhält man eine klare Lösung, aus der sich beim Abkühlen alsbald große, farblose Krystalle abscheiden, während in der Mutterlauge reichliche Mengen von Essigsäure verbleiben. Zur Analyse wurde die neue Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1170 g Sbst.: 0.2547 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1338 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 755.6 mm). 0.1186 g Sbst.: 12.4 ccm N (18.5°, 747.5 mm).

C₁₇H₁₇O₅N₃. Ber. C 59.47, H 4.96, N 12.24.
Gef. » 59.39, » 5.02, » 12.03, 12.04.

Die Verbindung, die bei 180—181° schmilzt, geht beim Erwärmen mit Eisessig in Lösung und beim Abkühlen der Lösung scheidet sich wieder das bei 127—128° schmelzende Produkt ab. Werden 3 g davon mit 6 ccm wäßrigem Piperidin 6 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, so färbt sich die bald entstehende klare Lösung allmählich orangerot. Läßt man sie abkühlen und säuert dann mit Essigsäure an, so scheiden sich nach mehrstündigem Stehen in Eis etwa 1.5 g schwach gelb gefärbter Krystalle ab. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol, dem einige Tropfen Eisessig zugesetzt sind, bei 262°.

Der Mischschmelzpunkt mit der bei der Verseifung des Additionsproduktes aus Azo-ester und β-Naphthylamin entstehenden Verbindung ergibt keine Depression.

Oxydation des 2-Amino-1-dicarboxäthylhydrazino-naphthalins mit Wasserstoffsuperoxyd zu Verbindung IX.

1 g der Base wird mit 2 ccm Eisessig und 1.25 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd im Reagensglas 5—6 Min. zum gelinden Sieden

erhitzt. Dabei entsteht unter Gasentwicklung eine dunkelbraunrote Lösung, aus der sich beim Abkühlen und besonders nach dem Reiben mit einem Glasstabe eine beträchtliche Menge bräunlicher Krystalle abscheidet. Verarbeitet man 10 Portionen in der angegebenen Weise, so beträgt ihre Menge nach dem Abpressen auf Ton etwa 8—9 g. Zur Reinigung wird dieses Rohprodukt sehr vorsichtig und schnell — am besten in mehreren Anteilen — in warmem Methylalkohol gelöst, wobei sich meistens trotz aller Vorsicht ein großer Teil des Präparates zersetzt. Aus der klaren, dunkelbraunen, methylalkoholischen Lösung krystallisieren beim Abkühlen glitzernde, braungelbe Krystalle, deren Menge nach dem Abpressen nur 1.2 g beträgt. Das aus Methylalkohol umgelöste Produkt wird nochmals vorsichtig aus wenig warmem Acetonitril umkrystallisiert, aus dem es sich in prachtvoll glänzenden, derben Prismen von braungelber Farbe mit blauem Schimmer abscheidet. Zur Analyse wurde die so gereinigte Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1142 g Sbst.: 0.2399 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 0.2900 g CO₂, 0.0634 g H₂O. — 0.1335 g Sbst.: 14.7 ccm N (18.5°, 747.3 mm). — 0.1121 g Sbst.: 12.5 ccm N (19.5°, 747 mm).

C₁₆H₁₇O₅N₃. Ber. C 58.00, H 5.14, N 12.69.
Gef. » 57.31, 57.54, » 5.24, 5.16, » 12.68, 12.79.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt beim schnellen Erhitzen bei etwa 96°, wobei unter starkem Aufschäumen Zersetzung stattfindet.

Es wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß die Substanz sich nicht aus allen Proben von Acetonitril umkrystallisieren läßt, sondern daß sie von manchen — die also offenbar Spuren von Verunreinigungen enthalten —, beim allgeringsten Erwärmen unter starkem Aufschäumen zersetzt wird. Dabei bildet sich eine neue, sehr beständige Verbindung, die den Gegenstand des folgenden Abschnittes bildet.

Übergang des gelben Oxydationsproduktes IX. beim Erwärmen in Carboxäthyl-azimidonaphthalin (XI).

Werden 0.5 g der braungelben Substanz mit 1.25 ccm eines geeigneten Acetonitrils (vergl. die soeben gemachte Bemerkung) gelinde erwärmt, so schäumt die Flüssigkeit unter Entwicklung von Kohlendioxyd stark auf, die gelben Krystalle gehen in Lösung, und beim Abkühlen der letzteren scheidet sich eine neue Verbindung in dicken, ganz schwach bräunlich gefärbten Prismen aus. Zur Analyse wurden diese nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert und im Vakuum bei 35° getrocknet.

0.1147 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.0480 g H₂O. 0.1196 g Sbst.: 0.2812 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1182 g Sbst.: 17.9 ccm N (18.5°, 754.8 mm), 0.1087 g Sbst. 16.5 ccm N (19°, 745.5 mm).

C₁₃H₁₁O₂N₃. Ber. C 64.73, H 4.56, N 17.43.
Gef. 64.22, 64.14, » 4.68, 4.65, » 17.61, 17.41.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 124–125°.

Darstellung von 1.2-Naphthylenazimid X.¹⁾

3.2 g *o*-Naphthylendiamin werden in 50 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 1.5 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser in kleinen Portionen hinzugefügt. Vorübergehend färbt sich die Flüssigkeit grün, und nachdem das Nitrit hinzugegeben ist, beginnt die Abscheidung eines ockerfarbenen Produktes, das man nach etwa ¹/₄ Stde. absaugt. Die Ausbeute ist gleich dem Gewicht des angewendeten Diamins und der Schmelzpunkt des Azimids liegt bei 175–180°.

Überführung des 1.2-Naphthylenazimids in Naphthylen-*N'*-carboxäthyl-azimid (XI).

2.25 g des rohen Azimids werden mit 22.5 ccm Benzol und 1.05 g Pyridin zum Sieden erhitzt und zu der heißen Flüssigkeit 1.45 g Chlorkohlensäure-äthylester langsam hinzugefügt. Hierbei geht das zum Teil noch ungelöste Azimid in Lösung und das Pyridin-Chlorhydrat setzt sich an den Gefäßwänden ab. Nach beendetem Eintragen des Esters erwärmt man noch 5 Min. zum Sieden, läßt abkühlen, filtriert und engt das rotbraun gefärbte Filtrat im Vakuum stark ein. Dabei erstarrt es zu braungefärbten Krystallen, die, auf Ton abgepreßt, 2.1 g wiegen. Zur Reinigung werden sie zuerst aus Methyläthylketon, dann zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert und so in Form großer, prächtiger Prismen von schwach bräunlicher Farbe erhalten.

0.1255 g Sbst. (im Vakuum bei 60° getrocknet): 0.2963 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1288 g Sbst.: 19.8 ccm N (9°, 743 mm).

C₁₃H₁₁O₂N₃. Ber. C 64.73, H 4.56, N 17.43.
Gef. » 64.41, » 4.73, » 17.57.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 125°, und da auch ein Gemisch mit der aus dem gelbbraunen Oxydationsprodukt unter Zersetzung entstehenden Substanz bei derselben Temperatur schmilzt, so ist an der Identität der beiden Stoffe nicht zu zweifeln.

¹⁾ Soc. 97, 1718 [1910].