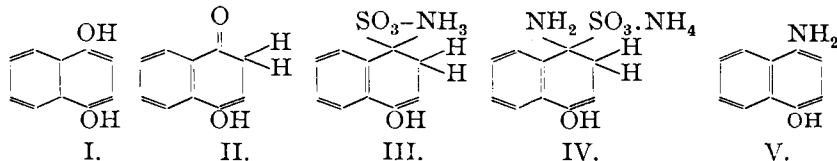


391. Walter Fuchs und Hanns Pirak: Über die Tautomerie der Phenole, VII.: Dioxy-1.4-naphthalin und Amino-4-naphthol-1¹⁾.

(Eingegangen am 2. August 1926.)

Bei der besonders von Bucherer²⁾ eingehend studierten, wissenschaftlich und technisch wichtigen Umsetzung, welche Naphthole in Amine und umgekehrt zu verwandeln gestattet, müssen nach den Ergebnissen unserer vorangehenden Untersuchungen Zwischenkörper eine Rolle spielen, welche sich von den Keto-Formen der Naphthole bzw. den Imino-Formen der Amine ableiten, und welche sowohl Stickstoff als auch Schwefel in ihrem Molekül enthalten. Solche Verbindungen sind schon von P. Friedländer³⁾, sowie von W. König und Haller⁴⁾ theoretisch postuliert worden, und in der 5. Abhandlung⁵⁾ wurde bereits die Isolierung eines derartigen Zwischenproduktes beschrieben.

Dioxy-1.4-naphthalin reagiert, wie in der vorliegenden Abhandlung gezeigt wird, sowohl mit Ammoniumbisulfit als auch mit Ammoniumsulfid unter Bildung von Körpern, denen die Formeln III und IV zukommen müssen und die sich von der Keto-Form II des Dioxy-naphthalins I herleiten. Man erhält diese Substanzen, indem man die Oxyverbindung mit den schweflig-sauren Salzen entsprechend lange auf dem Wasserbade kocht, hernach vorsichtig zur Trockne bringt, mit Aceton in der Kälte auszieht und die acetonische Lösung bei vermindertem Druck verdampft. Diese Zwischenkörper lassen sich leicht in das Amino-naphthol V überführen. Es sind im übrigen leicht zersetzliche Gebilde, welche allem Anscheine nach außer der Umwandlung in das Amino-naphthol auch verschiedener Autokondensationen und Oxydationen fähig sind.



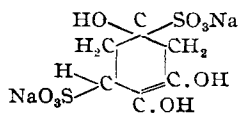
Für die präparative Bereitung, insbesondere des Körpers IV, erwies es sich als zweckmäßig, statt vom 1.4-Dioxy-naphthalin vom entsprechenden Amino-naphthol auszugehen. Die Bereitung erfolgte in diesem Falle genau so, wie beim Dioxykörper, jedoch waren die Ausbeuten besser und die Präparate anscheinend reiner. Körper III, ein inneres Salz, wird beim Eindampfen von Reaktions-Gemischen gewonnen, welche überschüssige schweflige Säure enthalten; sonst entsteht Körper IV. Die beiden Körper verhielten sich übrigens in qualitativer Hinsicht völlig gleich.

¹⁾ Vorangegangene Abhandlung B. 57, 1225 [1924]. In dieser Abhandlung ist Formel VI durch einen Druckfehler entstellt; sie soll richtig lauten:

Die vorliegende VII., sowie die auf S. 2458 folgende VIII. Abhandlung waren bereits im Jahre 1923 fertiggestellt; die Publikation verzögerte sich aus äußeren Gründen.

²⁾ J. pr. [2] 69, 49 [1904]. ³⁾ B. 54, 620 [1921].

⁴⁾ J. pr. [2] 101, 38 [1920]. ⁵⁾ B. 55, 658 [1922].



Der Körper IV zeigt bei der Analyse sehr angenähert die Zusammensetzung eines Additionsproduktes, welches aus 1 Mol. Amino-naphthol und 1 Mol. Ammoniumbisulfit besteht. Eines der beiden Stickstoff-Atome wird schon beim gelinden Erwärmen mit Kalilauge abgegeben, wobei auch Schwefeldioxyd auftritt. Gegen Mineralsäuren ist die Verbindung, besonders aber die schweflige Säure in ihr, recht resistent. Diese Verhältnisse zeigen wohl, daß man es in der Substanz mit einem typischen Derivat der tautomeren Form zu tun hat⁶⁾.

Zur Aufstellung der Formel IV führten weiter folgende Beobachtungen: Der Körper hat eine schöne und charakteristische Eisenchlorid-Reaktion. Dies trifft nach den bisherigen Erfahrungen nur für solche Phenol-Bisulfite zu, welche mindestens eine freie Hydroxyl-Gruppe besitzen. Das Verhalten der Verbindung bei der Addition von Brom nach Mc Ilhiney⁷⁾ weist auf das Vorhandensein einer echten Doppelbindung hin. Die Substanz reagiert übrigens auch mit Phenyl-hydrazin unter Bildung von Körpern, auf welche noch näher eingegangen wird.

Das Dioxy-naphthalin, sowie das Amino-naphthol geben auch mit Natriumbisulfit wasser-lösliche Additionsprodukte. Das Additionsprodukt des Dioxy-naphthalins liefert bei der Zersetzung mit Ammoniak Amino-naphthol, das Additionsprodukt des Amino-naphthols liefert bei der Zersetzung mit Alkali Dioxy-naphthalin. Mehrere Versuche wurden angestellt, um das dem Ammoniumsalz IV entsprechende Natriumsalz zu isolieren. Es konnten auch in allen Fällen Produkte gewonnen werden, welche sich qualitativ ganz so verhielten wie die Verbindung IV, und welche Stickstoff, Schwefel und Natrium enthielten. Allein das Verhältnis von Natrium zu Schwefel war wechselnd und in keinem Falle wie 1 : 1. Allem Anschein nach waren in allen Fällen Gemische der Ammoniumverbindung mit der Natriumverbindung erhalten worden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Umwandlung von Dioxy-1.4-naphthalin in Amino-naphthol und umgekehrt ein Zwischenprodukt gefaßt werden konnte, welches Stickstoff und Schwefel enthält, und dessen Zusammensetzung und Verhalten die Annahme rechtfertigt, daß es sich bei dieser Verbindung um einen Körper von der Konstitution IV handelt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Dioxy-1.4-naphthalins und des Amino-4-naphthols-I.

Das Dioxy-naphthalin läßt sich auf dem Wege über das Amino-naphthol bereiten, weshalb zunächst die Darstellung des letzteren mitgeteilt sei: 20 g Anilin wurden in üblicher Weise diazotiert; die Diazo-Lösung wurde unter kräftigem Rühren in eine alkalische Lösung von 31 g α -Naphthol eingegossen. Säure- und Lauge-Menge waren so bemessen, daß schließlich schwach saure Reaktion herrschte. Das dunkelrote Phenylazo-naphthol wurde abgesaugt, ausgewaschen und sodann in einer großen Schale mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die schließlich farblose und in der Hitze klare Flüssigkeit wird möglichst heiß durch ein Faltenfilter gegossen, mit 200 ccm

⁶⁾ Über die Bindungsweise der schwefligen Säure in diesen Substanzen vergl. B. 59, 1411 [1926], sowie die dort besprochene Arbeit von Raschig.

⁷⁾ vergl. Houben-Weyls Methoden (2 Aufl.), I 209.

konz. Salzsäure auf etwa 700 ccm Volumen gebracht, worauf alsbald das salzsaure Amino-naphthol auskrystallisiert. Dieses wird nochmals umkrystallisiert.

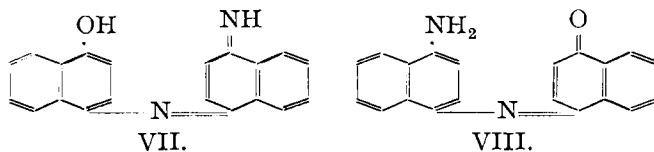
Aus dem Salz läßt sich das Amino-naphthol durch Natriumacetat oder Bicarbonat in Freiheit setzen. Sowohl das salzsaure Salz als auch die freie Base verändern sich in feuchtem Zustande an der Luft leicht und schnell, wobei sie in blauviolette, amorphe Substanzen übergehen. Zur Identifizierung des Amino-naphthols eignet sich besonders sein Benzoylderivat, welches wir mühelos nach Schotten und Baumann⁸⁾ erhielten. Es läßt sich aus Alkohol in farblosen Nadelchen vom Schmp. 148° gewinnen. Das Amino-naphthol gibt mit konz. Schwefelsäure eine dunkelviolette Färbung.

Durch die beschriebene Darstellungsweise, welche das Amino-naphthol in fast theoretischer Ausbeute liefert, wird eine alte Angabe von Grandmougin und Michel⁹⁾ bestätigt, derzufolge das *p*-Phenylazo- α -naphthol bei der Reduktion glatt in Amino-naphthol und Anilin gespalten wird. Hierdurch erledigt sich auch eine Bemerkung in Houben-Weyls Methoden¹⁰⁾: „Ob sich eine reduktive Spaltung des Benzolazo- α -naphthols zu Anilin und Amino-naphthol durchführen läßt, ist ungewiß“.

Das 1,4-Dioxy-naphthalin wird bereitet, indem man das Amino-naphthol zum Chinon oxydiert und das α -Naphthochinon nach den Angaben von Russig mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Bei der Bereitung des Chinons erhielten wir jedoch immer nur so schlechte Ausbeuten, daß wir schließlich vom käuflichen Chinon ausgingen, welches sich in guter Ausbeute nach Russig¹¹⁾ zum Hydrochinon reduzieren ließ. Auch in der Technik dürfte die Ausbeute bei der Bereitung des Chinons nicht gut sein; denn das käufliche Präparat ist auffallend teuer. Das Dioxy-naphthalin hatte den Schmp. 176°; es gab mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

Umsetzung der Oxyverbindungen mit Sulfiten und Bisulfiten.

Es wurde jeweils 1 Mol. der organischen Verbindung, das Amino-naphthol meist in Form seines Chlorhydrats, mit 2 Mol. Ammoniumbisulfit, Ammoniumsulfid oder Natriumbisulfit in einer etwa 10-proz. Lösung 170–200 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit war vorteilhaft mit einigen Kryställchen Zinnchlorür versetzt worden.



Zur Aufarbeitung wurde zunächst filtriert. Hierdurch wurde die Lösung des gebildeten Additionsproduktes teils von unverändertem Ausgangsmaterial, teils von verschiedenen unlöslichen Umwandlungsprodukten desselben getrennt. Insbesondere konnte, wenn Amino-naphthol bei Abwesenheit von Zinnchlorür verkocht wurde, aus dem Rückstande eine blauviolette Substanz isoliert werden, welche nach den Analysenwerten, dem Verhalten bei der Reduktion, sowie bei der Methylierung höchst wahrscheinlich ein Indamin oder Indophenol darstellt, dem eine der beiden Formeln VII oder VIII zukommen muß.

⁸⁾ Houben-Weyl, 1. c., II 501.

⁹⁾ B. 25, 975 [1892].

¹⁰⁾ Houben-Weyl, 1. c., III 547.

¹¹⁾ J. pr. [2] 62, 30 [1900].

Die filtrierte Flüssigkeit des Reaktions-Gemisches wurde vorsichtig zur Trockne gebracht und der Eindampf-Rückstand mit möglichst wenig Aceton in der Kälte ausgezogen. Die klare Aceton-Lösung wurde im Vakuum eingedunstet. Hierbei hinterblieb ein schwach gelbliches bis dunkelbraunes, schaumig aufgetriebenes Produkt. Die Ausbeute beträgt etwa 35% der Theorie.

Die qualitativen Eigenschaften dieses Produktes waren die gleichen, ob nun vom Amino-naphthol, seinem Chlorhydrat oder vom Dioxy-naphthalin ausgegangen wurde, und ob nun mit Ammoniumbisulfid oder mit Ammoniumsulfid verkocht worden war. Es handelt sich in allen diesen Fällen um ein hygroskopisches, leicht in Wasser lösliches Produkt, dessen wäßrige Lösung anfangs goldgelb war und allmählich dunkler wurde. Die Substanz ist, außer in Wasser und Aceton, auch in Alkohol und Chloroform löslich, in Äther unlöslich. Die Lösungen in den organischen Lösungsmitteln waren braun. Die Substanz ist hygroskopischer als die meisten Trockenmittel; doch wurden bei möglichst sofortiger Analyse brauchbare Resultate erhalten. Auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit zersetzt sich die Substanz mit der Zeit.

Analyse des aus Amino-naphthol oder Dioxy-naphthalin und Ammoniumsulfid erhaltenen Additionsproduktes.

0.0962 g Sbst.: 0.1630 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.1532 g Sbst.: 0.2602 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.2048 g Sbst.: 16.36 ccm n_{10} -Schwefelsäure. — 0.1003 g Sbst.: 7.72 ccm n_{10} -Schwefelsäure (Kjeldahl). — 0.1251 g Sbst.: 0.1107 g BaSO_4 . — 0.1532 g Sbst.: 0.1344 g BaSO_4 (Carius).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_3$. Ber. C 46.51, H 5.42, N 10.85, S 12.40.
Gef. „ 46.21, 46.32, „ 6.04, 6.12, „ 11.1, 10.80, „ 12.16, 12.05.

0.2016 g Sbst.: 15.16 ccm n_{10} -Brom-Lösung. — Nach dem Versetzen mit Bromat-Lösung erfolgt kein weiterer Verbrauch an Thio-sulfat-Lösung (Mc Ilhiney). Läßt man die wäßrige Lösung der Substanz stehen, so erfolgt auch bei Zufügung von Mineralsäure keine Abspaltung von schwefliger Säure. Wohl aber wird in alkalischer Lösung in etwa 30 Min. nahezu die gesamte schweflige Säure abgespalten und kann sodann mit Jodlösung nachgewiesen werden.

Qualitative Reaktionen des Additionsproduktes.

Die wäßrige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung, welche durch einen Tropfen Wasserstoffsperoxyd von 2% zerstört wird und durch Alkali in grün umschlägt. Bei der Eisenchlorid-Reaktion wird das Ferri-Eisen zu Ferro-Eisen reduziert. Die Lösung der Substanz reduziert auch Edelmetall-Salze sowie Phosphor-molybdänsäure. Riminis Reaktion auf primäre aliphatische Amine verläuft positiv; mit Nitro-prussid-Natrium und Aceton entsteht beim Erhitzen oder bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen eine violette Färbung. Mit salpetriger Säure entwickelt der Körper auch bei Kühlung Stickstoff. Mit Bleisuperoxyd und Essigsäure tritt Violett-färbung auf. Dies soll für aromatische Amine charakteristisch sein; im vorliegenden Falle ist diese Farbenreaktion vielleicht mit der Eisenchlorid-Reaktion identisch.

Andere Additionsprodukte.

Bei einem Versuch wurde in der Absicht, ein möglichst helles Produkt zu erhalten, 1.4-Dioxy-naphthalin mit Ammonium-bisulfid verkocht und die filtrierte Kochflüssigkeit unter gelegentlichem Durchleiten von etwas schwefliger Säure zur Trockne gebracht. Bei der Extraktion wurde auch hier ein bräunlichgelbes Produkt von den bereits beschriebenen Eigenschaften erhalten. Bei der Analyse zeigte sich indessen, daß der Körper 1 Mol. Ammoniak weniger enthielt, als das vorbeschriebene Produkt. Dieser Substanz muß also die Formel III eines inneren Salzes zukommen.

Zahlreiche Versuche wurden angestellt, um ein Stickstoff und Natrium enthaltendes Produkt zu bereiten. Dies gelingt auch mühelos, wenn man z. B. salzsaures Aminonaphthol mit Natriumbisulfit verkocht. Allein die so erhältliche, in Aceton lösliche Substanz lieferte bei verschiedenen Darstellungen wechselnde Natriumwerte. Man muß daher annehmen, daß Gemische von Ammoniumverbindung und Natriumverbindung vorlagen. Die Herkunft des überschüssigen Ammoniaks erklärt sich dadurch, daß bei der Kochung aus Aminonaphthol immer auch etwas Dioxy-naphthalin sich bildete, welches in der bereits angegebenen Weise nachgewiesen werden konnte.

Wie zu der vorigen Publikation, stand dem einen von uns (Fuchs) auch zu der vorliegenden eine Subvention aus dem van't-Hoff-Fonds der Niederländischen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam zur Verfügung, wofür auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgesprochen sei.

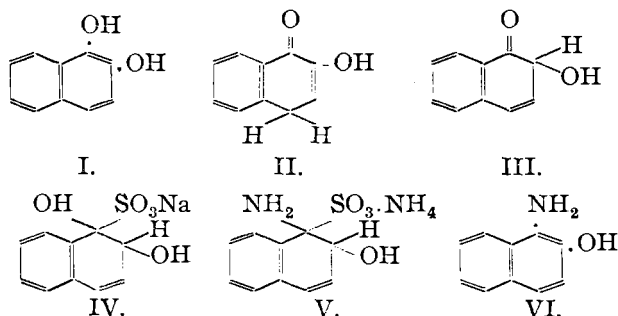
Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.

392. Walter Fuchs und Hanns Pirak: Über die Tautomerie der Phenole, VIII.: Dioxy-1.2-naphthalin¹⁾.

(Eingegangen am 2. August 1926.)

1.2-Dioxy-naphthalin tritt mit Natriumbisulfit zu einer Verbindung zusammen, deren Entstehung und Verhalten am besten durch die Annahme erklärt wird, daß die Oxyverbindung in tautomerer Form als ungesättigtes cyclisches Monoketon reagiert hat. Diese Additionsverbindung ist durch Zusammentreten von 1 Mol. Salz mit 1 Mol. der organischen Substanz entstanden; Wasser-Abspaltung erfolgte hierbei, wie die Analysenzahlen beweisen, nicht. Die schweflige Säure in der Substanz ist gegen die Einwirkung von Mineralsäuren recht beständig; von Alkali wird sie leicht abgespalten, wobei sich auch Oxydationswirkungen zeigen.

1.2-Dioxy-naphthalin liefert auch mit Ammoniumbisulfit ein Additionsprodukt, welches Stickstoff und Schwefel in seinem Molekül enthält. Aus diesem Produkt entsteht bei geeigneter Aufarbeitung ein Aminonaphthol. Dasselbe Aminonaphthol erhält man auch, wenn man das aus Dioxy-naphthalin und Natriumbisulfit bestehende Additionsprodukt mit Ammoniak zersetzt. Dieses Aminonaphthol ließ sich in Form seines Benzoylderivates als Amino-1-oxo-2-naphthalin identifizieren.



Durch diese Befunde sind sämtliche Zwischenprodukte festgestellt, welche bei der Verwandlung von Naphtholen in Naphthylamine eine Rolle

¹⁾ VII. Mitteilung voranstehend.