

336. O. Kruber: Über die Naphthylamine im Steinkohlen-Teer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 2. Oktober 1933.)

Die um 300° siedenden Steinkohlen-Teeröle enthalten etwa 6% basische Bestandteile¹⁾. Diese bestehen in der Hauptsache aus Chinolin- und Isochinolin-Abkömmlingen unbekannter Konstitution. In kleinerer Menge kommen darin aber auch primäre Basen vor. Als Vertreter derselben wurden die beiden Naphthylamine aufgefunden, welche im Steinkohlen-Teer bisher noch nicht bekannt waren, obwohl ihr Vorkommen im Teer-Chinolin, analog dem des Anilins in den höhersiedenden Pyridin-Basen, zu erwarten war.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung dienten 200 kg des bereits früher (a. a. O.) eingehender beschriebenen Schweröl-Nachlaufes der engen Siedegrenzen 298–302°. Das Öl enthielt 4% saure und 6% basische Bestandteile. Erstere wurden mit verd. Lauge, darauf letztere mit 40-proz. Schwefelsäure ausgezogen. Aus der zur Klärung mehrmals mit Benzol geschüttelten Waschsäure wurden die Basen mit Ammoniak ausgefällt, in Benzol aufgenommen und nach Verdampfen des letzteren bei vermindertem Druck überdestilliert, wobei 2 kg eines dunkelbraunen, spröden Rückstandes im Destillationsgefäß blieben. Als Destillat wurden 9,2 kg eines gelblichen, chinolin-artig riechenden Öles (vom spez. Gew. 1,07 bei 15°) erhalten. Es löste sich klar in verd. Säure und siedete innerhalb 290° bis 296°. Durch Destillation bei vermindertem Druck mit längerer Kolonne wurde es in engere Fraktionen zerlegt, von denen die letzten beim Stehen über Nacht krystallinisch erstarrten. Die festen Ausscheidungen wurden von beigemengtem Öl abgenutscht und 1-mal aus der doppelten Menge Alkohol umkrystallisiert. Dabei wurde schon reines β -Naphthylamin in weißen Blättchen erhalten (Sdp.₇₆₀ 305°; Schmp. 113°). Mischprobe mit β -Naphthylamin anderer Herkunft, sowie eine Elementaranalyse bestätigte die völlige Reinheit der in einer Ausbeute von 210 g erhaltenen Base. Das in bekannter Weise hergestellte Monoacetylderivat krystallisierte in glänzenden Prismen. Schmp. und Mischprobe 132°.

Nachweis und Reindarstellung des bei 299–300°, also rund 5° tiefer, siedenden α -Naphthylamins gelangen leicht über das Acetyl- α -naphthylamin, welches bekanntlich höher schmilzt als das β -Acetnaphthalid. 400 g einer durch Redestillation erhaltenen, sehr enge von 299–302° siedenden Basen-Fraktion wurden unter leichter Kühlung mit der gleichen Menge Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das überschüssige Anhydrid abgetrieben und der Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert. Es gingen zuerst 220 g tertiäre Basen über, darauf wurden 135 g sogleich krystallisierendes Acetylderivat erhalten, welches bei 220–240° (15 mm) siedete. Nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol bildete es lange, glänzende, in Rosetten angeordnete Nadeln vom Schmp. 160°. Die Mischprobe mit Acetyl- α -naphthylamin anderer Herkunft ergab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Durch Verseifen (mit

¹⁾ B. 65, 1382 [1932].

verd. Salzsäure) wurde daraus das bezeichnend riechende α -Naphthylamin erhalten, welches aus verd. Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisierte. Schmp. (53⁰) und Mischprobe mit käuflichem α -Naphthylamin bestätigten die Reinheit der aus dem Steinkohlen-Teer erhaltenen Base.

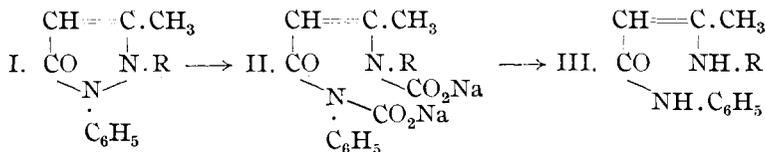
Das rohe, nicht fraktionierte, von 290–296⁰ siedende Teerbasen-Gemisch enthält 8–10% Naphthylamine, wie einige damit ausgeführte Acetylierungsversuche ergaben.

337. Albrecht Heymons und Werner Rohland: Über die Einwirkung von Natrium auf 1.2-Diphenyl-3-methyl- pyrazolon (Ein Beitrag zur Konstitution der Antipyridine).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 30. September 1933.)

Wird Antipyridin in Toluol-Lösung mit Natrium unter Einleiten von Kohlensäure erhitzt, so tritt eine Ring-Aufspaltung ein, die unter Trennung der beiden Stickstoffatome, wahrscheinlich über ein carbaminsaures Salz, zum β -Methylamino-crotonsäure-anilid führt (I–III; R = CH₃):



Diese von Knorr¹⁾ entdeckte Umsetzung ist um so bemerkenswerter, als das Antipyridin gegen Natrium und siedenden Alkohol recht beständig ist.

Wir haben versucht, durch eine Untersuchung der bei dieser Umsetzung stets in einer Menge von etwa 30% auftretenden Nebenprodukte einen Einblick in den bisher noch vollkommen ungeklärten Reaktionsverlauf zu gewinnen. Hierbei ergaben sich wegen der ungünstigen Löslichkeits-Verhältnisse erhebliche Schwierigkeiten, doch gelang es uns weiterzukommen, als wir an Stelle des Antipyridins das bisher nur flüchtig beschriebene 1.2-Diphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (I; R = C₆H₅) anwandten. Dieses Pyrazolon liegt, wie sich herausstellte, in dem von Müller²⁾ und Perger³⁾ durch Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazobenzol erhaltenen „Oxy-methyl-phenyl-chinizin“ vor. So zeigte die von uns in reiner Form dargestellte Verbindung die erwartete Zusammensetzung C₁₆H₁₄ON₂, erwies sich beständig gegen Alkalien und Säuren und lieferte eine Nitrosoverbindung, die ihrem Verhalten nach als 4-Nitroso-1.2-diphenyl-3-methyl-pyrazolon anzusehen war; bei der Reduktion entstand daraus die entsprechende Aminoverbindung, und bei der Umsetzung mit Phenyl-hydrazin trat die für Nitroso-antipyridine charakteristische Aufspaltung⁴⁾ ein.

Die unter den gleichen Bedingungen wie beim Antipyridin vorgenommene Umsetzung mit Natrium und Kohlensäure lieferte, neben Anilin und

¹⁾ B. **25**, 768 [1892]. ²⁾ B. **19**, 1771 [1886]. ³⁾ B. **19**, 2141 [1886].

⁴⁾ Knorr, A. **328**, 62 [1903].