

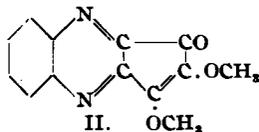
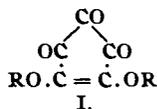
370. Roman Malachowski und Stanisław Prebendowski: Über einige neue Abkömmlinge der Krokonsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów, Polen.]

(Eingegangen am 8. September 1938.)

Seit den denkwürdigen Arbeiten von Rudolf Nietzki über die cyclischen Polyketone ist das Gebiet der Krokonsäure und verwandter Verbindungen selten bearbeitet worden, so daß unsere Kenntnisse über diese hochinteressante Körpergruppe immer noch viele Lücken aufweisen. Wir haben dieses Thema aufgenommen und zunächst die sonderbarerweise bis jetzt unbekannt gebliebenen Ester der Krokonsäure (I) dargestellt.

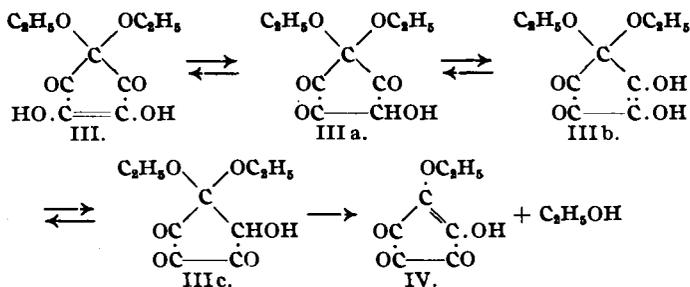
Entgegen den Literaturangaben¹⁾ lassen sich sowohl Dimethyl- als auch Diäthylkrokonat über das Silbersalz der Säure ohne jede Schwierigkeit darstellen. Beide Ester sind orangerote, schön krystallisierende Körper, die bei 115° bzw. 58° schmelzen und im Gegensatz zur Krokonsäure selbst von vielen organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Wir haben diese Gelegenheit benutzt, um mit dem Dimethylester eine bisher in der Krokonsäure-Gruppe noch ausstehende Molekulargewichts-Bestimmung auszuführen, die erwartungsgemäß eine Bestätigung der Nietzkischen Strukturformeln lieferte.



Durch Wasser und sogar durch Luftfeuchtigkeit werden diese Ester schnell hydrolysiert, sonst aber sind sie durchweg beständig und können z. B. bis über 200° ohne Zersetzung erhitzt werden. Mit *o*-Phenylendiamin liefert der Dimethylester in sehr glatter Reaktion das Chinoxalin-Derivat II, welches durch heiße Kalilauge eigentümlicherweise nur zur Hälfte verseift wird.

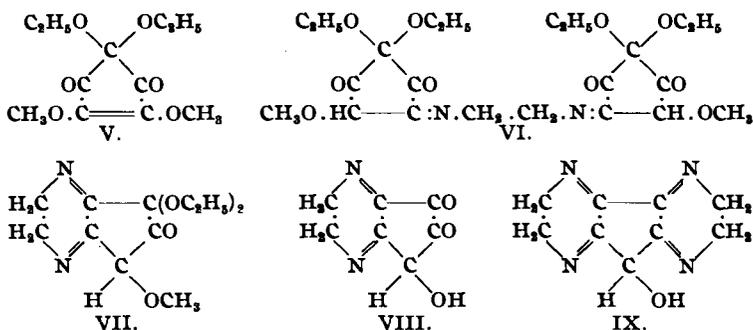
Im weiteren Verlauf der Untersuchung konnten wir außerdem die Existenz von Acetalen der Krokonsäure feststellen. Das Diäthylacetal entsteht bei der Behandlung der Säure oder ihres Silbersalzes mit alkoholischer Salzsäure als farblose krystalline, ätherlösliche Substanz, die zwei nach Zerewitinoff nachweisbare aktive Wasserstoffatome besitzt. Die Farblosigkeit des Acetals spricht dafür, daß ihm von den beiden in Betracht kommenden Formeln III und IIIb diejenige mit der β -Stellung der Acetalgruppe — gemäß III — zukommt. Anscheinend unvereinbar mit dieser Struktur ist aber die Umwandlung, die bei längerem Kochen des Acetals in Benzol-Lösung eintritt. Man isoliert nämlich als Reaktionsprodukt einen orangegelben Körper, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Halbesters der Krokonsäure (IV) besitzt. Es erfolgt somit Abspaltung von Alkohol, was bei einer Verbindung von der Formel III kaum zu erwarten wäre. Diese Reaktion wird aber verständlich, wenn man die Möglichkeit tautomerer Umwandlungen im Krokonsäure-System ins Auge faßt und für den vorliegenden Fall die intermediäre Bildung desmotrop-isomerer Formen a, b, c gemäß folgendem Schema annimmt:

¹⁾ O. Gelormini u. N. E. Artz, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2483 [1930].



Im Vergleich mit dem leicht hydrolysierbaren und in der Wärme spaltbaren Acetal ist sein Dimethylester V eine viel beständigere Verbindung. Man erhält diesen Ester durch Behandlung des Acetals mit Diazomethan als eine bewegliche, hell citronengelbe Flüssigkeit, die trotz wiederholter Vakuumdestillation ihre Färbung beibehält. Man könnte daraus schließen, daß zugleich mit der Methylierung eine Umlagerung in die Modifikation IIIb eingetreten sei, da in diesem Falle wegen der α -Diketon-Gruppierung Eigenfarbe zu erwarten ist. Da aber der Dimethylester mit *o*-Phenylendiamin selbst beim Erwärmen nicht reagiert, so scheidet diese Möglichkeit aus, und es bleibt die Annahme übrig, daß die Färbung durch eine hartnäckig anhaftende Begleitsubstanz verursacht wird.

Charakteristisch für den Acetal-Ester ist die schon in der Kälte glatt verlaufende Kondensation mit Äthylendiamin. Als Reaktionsprodukte werden mit etwa 70% Gesamtausbeute zwei kristallisierende, farblose, neutral reagierende Körper isoliert, denen wir auf Grund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften die Strukturbilder VI und VII erteilen, ohne damit die vielen in Betracht kommenden tautomeren Formeln definitiv auszuschließen.



Das lineare Kondensationsprodukt VI (Schmp. 123°) zerfällt bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure vollständig in Krokonsäure und Äthylendiamin. Unter gleichen Bedingungen erfolgt bei dem Dihydropyrazin VII (Schmp. 125°) nur die Verseifung zu dem orangegelben Diketon VIII. Dieses vermag mit Äthylendiamin weiter zu reagieren unter Bildung der orangegelben, amphoter reagierenden Verbindung IX, die auch, ausgehend vom Krokonsäure-dimethylester, dargestellt werden konnte.

Die Formulierung der Verbindungen VIII und IX als sekundäre Alkohole wird durch ihre Neutralreaktion in wäßriger Lösung sowie durch Abwesenheit der Enolfärbung mit FeCl_3 gestützt.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des zu den nachstehenden Versuchen erforderlichen Silberkrokonats wurde das nach Nietzki dargestellte Bariumkrokonat zunächst durch Kochen mit 10-proz. K_2CO_3 -Lösung in das Kaliumsalz übergeführt und dieses in gesättigter wäßriger Lösung mit Silbernitrat umgesetzt. Ausbeute nahezu quantitativ.

Krokonsäure-dimethylester (I, R = CH_3).

5.0 g Silberkrokonat wurden mit 15 ccm absol. Äther übergossen und darauf mit 5.0 g Methyljodid versetzt. Man ließ zuerst einige Stunden stehen und schüttelte dann 2 Std. auf der Maschine. Der aus Silberjodid und Krokonsäureester bestehende Niederschlag wurde abfiltriert und mit absol. Äther dauernd extrahiert (Carlswerk), wobei sich der Ester in orangefarbenen Krystallen ausschied. Zur Reinigung wurde noch einmal extrahiert. Ausb. 1.2 g (50% d. Th.).

0.1911 g Sbst.: 0.3475 g CO_2 , 0.0627 g H_2O . — 0.0970 g Sbst.: 0.2668 g AgJ (Zeisel). — 0.0124, 0.0106 g Sbst. in 0.2551, 0.1641 g Campher: $\Delta = 11.0^\circ$, 14.0° .

$C_5O_3(OCH_3)_2$. Ber. C 49.40, H 3.55, OCH_3 36.48, Mol.-Gew. 170.

Gef. „ 49.59, „ 3.67, „ 36.34, „ 177, 185.

Krokonsäure-dimethylester krystallisiert aus Benzol in vielseitigen Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats. Schmp. $114-115^\circ$, Sdp.₇₄₀ 250° (beginnende Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, wenig löslich in Äther. Beim Stehenlassen in wäßriger Lösung tritt freie Krokonsäure auf, die sich durch Fällung des schwer löslichen Bariumsalzes nach Zusatz von Bariumchlorid erkennen läßt. Beim Aufbewahren an der Luft wird der Ester nach einigen Tagen ebenfalls vollständig hydrolysiert.

Krokonsäure-diäthylester (I, R = C_2H_5).

10.0 g Silberkrokonat in 40 ccm Äther und 9.0 g Äthyljodid wurden wie oben umgesetzt, vom Silberjodid abfiltriert, die ätherische Lösung abgedunstet und der zunächst ölige, jedoch bald erstarrende Rückstand im Vak. destilliert. Ausbeute 4.3 g (77% d. Th.) vom Sdp.₃ $174-175^\circ$. Zur Analyse wurde aus wenig Äther umkrystallisiert. Orangefarbene Prismen.

0.1649 g Sbst.: 0.3307 g CO_2 , 0.0770 g H_2O .

$C_6O_3(OC_2H_5)_2$. Ber. C 54.52, H 5.09. Gef. C 54.69, H 5.22.

Krokonsäure-diäthylester schmilzt bei $57.5-58.5^\circ$ und ist im Vergleich mit dem Dimethylester viel leichter löslich in Äther, dagegen unlöslich in Wasser. Unbeständig gegen Luft-Feuchtigkeit.

Kondensation von Krokonsäure-dimethylester mit *o*-Phenylendiamin.

1.0 g Dimethylester, Schmp. 114° , in 20 ccm Methanol wurde mit 0.62 g *o*-Phenylendiamin in 10 ccm Methanol vermischt. In kurzer Zeit erstarrte die Lösung zu einem dichten Krystallbrei. Abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 1.25 g (92% d. Th.). Nach dem Umlösen aus Alkohol oder Benzol schmilzt die Verbindung bei 166° .

0.1536 g Sbst.: 0.3627 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1024 g Sbst.: 11.0 ccm N (21° , 724 mm).

$C_{13}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 64.44, H 4.16, N 11.57. Gef. C 64.40, H 4.27, N 11.88.

Das Chinoxalinderivat II bildet dünne hellorangefarbene Nadeln und löst sich leicht in Chloroform, weniger in Benzol, Eisessig und Essigester, spärlich in kaltem Alkohol. Mit konz. H_2SO_4 entsteht eine blutrote Lösung. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht ein tiefschwarzer Niederschlag, der anscheinend zu derselben Kategorie gehört wie das von Nietzki beschriebene Kondensationsprodukt aus freier Krokonsäure und *o*-Toluylendiamin.

1.0 g der Verbindung II wurde mit 150 ccm 12-proz. Kalilauge 10 Min. gekocht. Es entstand eine blutrote Lösung, die beim Abkühlen leuchtend rote Nadelbüschel des Kaliumsalzes ausschied. Ausb. 1.05 g. Nach der Analyse ist trotz des Überschusses an Kalilauge nur eine Estergruppe verseift worden ($C_{12}H_7O_3N_2K$. Ber. N 10.53, K 14.69. Gef. N 10.54, K 14.57). 0.8 g des erhaltenen Kaliumsalzes wurden in 5 ccm Wasser gelöst, mit 2 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt und der sofort ausgefallene rotviolette Niederschlag abfiltriert. Zur Reinigung wurde aus siedendem Eisessig kristallisiert. Ausb. 0.6 g. Wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol und Eisessig. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer. Schmilzt nicht bis 340° .

0.1542 g Sbst.: 0.3572 g CO_2 , 0.0514 g H_2O . — 0.1083 g Sbst.: 12.0 ccm N (22° , 729 mm).

$C_{12}H_8O_3N_2$. Ber. C 63.13, H 3.53, N 12.29. Gef. C 63.03, H 3.73, N 12.30.

Krokonsäure- β -diäthylacetal (III).

15.0 g Silberkrokonat wurden mit 71.6 g 4.72-proz. alkoholischer Salzsäure versetzt, was einem 10-proz. Überschuß an HCl entspricht. Die etwas warm gewordene Mischung wurde abgekühlt und bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und der Niederschlag mit dem Spatel zerdrückt wurde. Nach etwa 20 Stdn., als beim Zerdrücken keine roten Partikel des Silberkrokonats mehr sichtbar waren, wurde abfiltriert und die hellgelbe Lösung im Vak. bei 25° auf 30 ccm konzentriert. Nach dem Abkühlen in Kältemischung erfolgte reichliche Ausscheidung von Krystallen, die möglichst rasch abfiltriert und mit ganz wenig kaltem Alkohol gewaschen wurden. Nach kurzem Abpressen auf Ton wurde im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausb. 4.0 g (43% d. Th.).

Das Acetal läßt sich mit ungefähr gleicher Ausbeute, ausgehend von freier Krokonsäure, darstellen, wobei man auf 1.5 g Säure 200 ccm 0.5-proz. alkoholische Salzsäure verwendet und weiter wie oben verfährt.

0.2205 g Sbst.: 0.4028 g CO_2 , 0.1108 g H_2O . — 0.1176 g Sbst.: 26.7 ccm CH_4 (15° , 746 mm).

$C_9H_{12}O_6$. Ber. C 49.98, H 5.60, H akt. 0.93. Gef. C 49.82, H 5.62, H akt. 0.95.

Krokonsäure-diäthylacetal (III) kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden 6-eckigen Blättchen, die Krystall-Alkohol enthalten und an der Luft rasch verwittern. Die alkoholfreie Verbindung ist ein mattweißes Krystallpulver mit ganz schwachem, grüngelbem Schimmer. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol. Wasser löst das Acetal nicht, hydrolysiert aber schon in der Kälte zu freier Krokonsäure. Mit $FeCl_3$ in Alkohol entsteht eine intensive sattgrüne Färbung.

Beim Erwärmen auf 80° wird die Substanz gelb und zeigt dann Reaktionen der Krokonsäure. Stärkeres Erhitzen bewirkt Verkohlungen ohne Schmelzerscheinungen.

Spaltung des Acetals III in Benzol-Lösung.

Eine Aufschwemmung von 1.5 g Acetal in 250 ccm wasserfreiem Benzol wurde in einem langhalsigen, mit absteigendem Kühler versehenen Rundkolben 1.5 Stdn. gekocht, wobei etwa 100 ccm Destillat gesammelt wurden. Das Acetal ging allmählich orangerot in Lösung. Man gab noch 100 ccm Benzol zu, kochte auf und filtrierte heiß. Beim Abkühlen schieden sich 0.6 g Krystalle aus, die zur Reinigung mit Äther extrahiert und dann aus viel heißem Benzol umkrystallisiert wurden. Ausb. 0.3 g.

0.1158 g Sbst.: 0.2102 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1644 g Sbst.: 24.0 ccm CH₄ (19°, 747 mm).

C₃O₃(OH)(OC₂H₅). Ber. C 49.40, H 3.55, H akt. 0.59. Gef. C 49.51, H 3.72, H akt. 0.60.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Äther. Krystallisiert aus Benzol in orangefelben, rechteckigen Tafeln, die sich beim Erhitzen über 150° unter Braunfärbung zersetzen, ohne zu schmelzen. In frisch bereiteter wäßriger Lösung erzeugt BaCl₂ keine Fällung, nach dem Aufkochen aber fällt der charakteristische Niederschlag von Bariumkrokonat aus. Mit FeCl₃ schwarzgrüne Färbung wie bei der Krokonsäure.

Sämtliche Eigenschaften dieser Verbindung sprechen somit dafür, daß ihr die Formel IV des Krokonsäure-halbesters zu erteilen ist.

Krokonsäure-dimethylester-β-diäthylacetal (V).

3.6 g Acetal III wurden in 80 ccm Äther gelöst und unter Kühlen und Rühren mit einer Auflösung von 1.5 g Diazomethan in 150 ccm Äther versetzt. Nach einigen Stunden wurde filtriert, der Äther verjagt und der ölige Rückstand bei etwa 1 mm destilliert. Ausb. 2.9 g (71% d. Th.) vom Sdp. 130—133°. Hellgelbes, geruchloses Öl.

Bei einem anderen Versuch wurde der Acetal-ester V direkt aus Silberkrokonat dargestellt. 7.0 g Silberkrokonat wurden mit 31.6 g 5-proz. alkohol. Salzsäure umgesetzt und die bei 25° im Vak. eingeeengte Lösung im Exsiccator zur Trockne gedunstet. Der Rückstand (3.8 g) wurde mit Äther aufgenommen, von der ungelösten Krokonsäure abfiltriert und die hellgelbe Lösung mit 1.36 g Diazomethan methyliert. Nach dem Abdampfen des Äthers und Vakuumdestillation erhielt man 2.4 g eines orangefarbenen Öls, das bei 1 mm zwischen 128° bis 142° überging. Es wurde in Äther aufgenommen, mit 5-proz. Sodalösung gewaschen und getrocknet. Das so gereinigte und nochmals destillierte Produkt wurde als ein blaß citronengelbes Öl erhalten. Ausb. 1.8 g (38% d. Th., auf Silberkrokonat berechnet).

0.1387 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₆. Ber. C 54.07, H 6.60. Gef. C 53.92, H 6.76.

Acetal-ester V siedet unter 11 mm unzersetzt bei 163—165° und ist mit Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischbar. Er löst sich in heißem Wasser und wird beim Abkühlen unverändert abgeschieden; durch Säuren und Laugen wird er in der Kälte allmählich, beim Erwärmen sofort zu freier Krokonsäure verseift. Mit *o*-Phenylendiamin tritt selbst beim Erwärmen in alkoholischer bzw. essigsaurer Lösung keine Kondensation ein.

Kondensation von Krokonsäure-dimethylester-β-diäthylacetal mit Äthylendiamin.

5.4 g Acetal-ester V wurden mit 1.33 g wasserfr. Äthylendiamin vermischt. Das Reaktionsgemisch erwärmte sich und nahm eine braunrote

Färbung an. Nach dem Abkühlen wurde 3 Tage in der Kälte stehengelassen, wobei sich aus der dickgewordenen Mischung allmählich Krystalle ausschieden (in den folgenden Versuchen wurde angeimpft), bis zuletzt alles zu einer öldurchtränkten Masse erstarrte. Nach dem Abpressen erhielt man 4.0 g trockne Krystalle, die ein Gemisch von VI und VII darstellten.

Zur Trennung der Bestandteile wurde das abgepreßte Reaktionsprodukt mit 30 ccm Wasser zerrieben, wobei die Hauptmenge (VII) in Lösung ging. Der abfiltrierte grauweiße Niederschlag von VI wog 1.1 g; er war nach dem Umlösen aus wenig Methylalkohol analysenrein. Ausb. 0.96 g (20% d. Th.).

0.1202 g Sbst.: 0.2407 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1333 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 741 mm). — 0.0996 g Sbst.: 0.2853 g AgJ.

C₂₂H₃₂O₁₀N₂ (VI). Ber. C 54.52, H 6.66, N 5.78, AgJ 290.8.
Gef. „ 54.61, „ 6.63, „ 5.97, „ 286.4.

Das lineare Kondensationsprodukt VI krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen farblosen Rhomboedern, die konstant bei 123° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoholisch-wäßrige Lösung ist lackmus-neutral und gibt mit FeCl₃ keine Färbung. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure zerfällt VI unter Bildung von Krokonsäure (Nachweis durch Ba-Salz).

Das wäßrige Filtrat von VI wurde im Exsiccator abgedunstet und ergab 2.7 g schwach gelbe Krystalle. Zur Entfernung der farbigen Beimischung wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Knochenkohle entfärbt und eingedunstet. Ausb. 2.6 g (46% d. Th.).

0.1346 g Sbst.: 0.2804 g CO₂, 0.0869 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 739 mm). — 0.1049 g Sbst.: 0.2860 g AgJ. — 0.0082 g Sbst.: 0.1338 g Campher: Δ = 9.75°.

C₁₂H₁₈O₄N₂ (VII). Ber. C 56.65, H 7.14, N 11.02, AgJ 277.1, Mol.-Gew. 254.
Gef. „ 56.81, „ 7.22, „ 11.13, „ 272.6, „ 252.

Dihydropyrazin VII bildet aus Äther glasklare, stark lichtbrechende Säulen, die bei 124—125° schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt keine Färbung mit FeCl₃. Die Substanz wird durch kurzes Erwärmen mit Wasser oder verd. Natronlauge nicht verändert, dagegen bewirkt verd. Salzsäure leicht die Abspaltung der Acetalgruppe, wobei das gelbe Diketon VIII entsteht.

1.0 g Dihydropyrazin VII wurde mit 20 ccm *n*-HCl auf 90° erwärmt. Bereits nach einigen Minuten erfolgte die Ausscheidung von Krystallen, die aus siedendem Wasser umgelöst wurden. Ausb. 0.5 g (80% d. Th.).

0.1164 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — 0.1071 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 735 mm).

C₇H₆O₃N₂ (VIII). Ber. C 50.62, H 3.64, N 16.87. Gef. C 50.78, H 3.83, N 17.09.

Diketon VIII krystallisiert aus Wasser in zentimeterlangen Nadeln, die nach dem Trocknen im Exsiccator intensiv orangerot sind. An der Luft werden die Krystalle nach einigen Minuten gelborange mit violetterm Abglanz. Der Farbwechsel ist nicht reversibel, wiederholt sich jedoch bei der erneuten Krystallisation. Die Substanz verkohlt beim Erhitzen bis 300°, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich leicht in Ammoniak und Alkalilauge. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt keine Färbung mit FeCl₃.

Kondensation von Diketon VIII mit Äthylendiamin.

0.12 g Diketon wurden mit 0.28 g wasserfreiem Äthylendiamin einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, darauf 4 ccm Wasser zugegeben und die ausgeschiedenen orangegelben, irisierenden Blättchen aus 15 ccm Methylalkohol umkrystallisiert. Ausb. 0.1 g (70 % d. Th.). Orangegelbe, flache Nadelbüschel. Schmp. 208° (Zers.).

Dieselbe Substanz wurde erhalten, als 2.0 g Krokonsäure-dimethylester mit 2.0 g Äthylendiamin in alkohol. Lösung umgesetzt wurden. Die Kondensation erfolgte schon bei Raumtemperatur und wurde durch kurzes Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Ausb. 0.74 g. Schmp. und Mischschmp. 208°.

Zur Analyse wurde die hygroskopische Substanz bei 80° in der Trockenpistole zur Konstanz getrocknet.

0.1202 g Sbst.: 0.2490 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 33.5 ccm N (21°, 732 mm).

C₉H₁₀ON₄ (IX). Ber. C 56.83, H 5.30, N 29.46. Gef. C 56.53, H 5.29, N 29.58.

Bis-dihydropyrazin IX löst sich leicht in heißem Wasser, schwer in Alkohol. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und gibt keine Färbung mit FeCl₃. Ammoniakal. Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden schon in der Kälte reduziert. Die Substanz zeigt deutlich amphotere Eigenschaften, indem sie sowohl von verd. Säuren als auch von Alkalien (nicht aber von Soda) gelöst wird und beim Neutralisieren unverändert ausfällt.

371. Otto Neunhoeffer und Hans-Günther Liebich: Die Umlagerung des α -Naphthylhydroxylamins.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität. u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 15. September 1938.)

Obwohl die Umlagerung aromatischer Hydroxylaminverbindungen unter dem Einfluß von Säuren verhältnismäßig eingehend studiert ist, ist diese Reaktion beim α -Naphthylhydroxylamin noch nicht beschrieben. J. Scheiber¹⁾ erwähnt diese Umlagerung zwar, jedoch ohne jede experimentelle Angabe. Da er 4 Jahre später in einer ausführlichen Arbeit über das α -Naphthylhydroxylamin²⁾ nicht wieder darauf zurückkommt, so ist anzunehmen, daß die erste Angabe auf einem Irrtum beruht. Dagegen ist in der zweiten Arbeit eine Umlagerung mittels Benzoessäureanhydrids und — von einem Derivat des Naphthylhydroxylamins ausgehend — mittels Essigsäureanhydrids beschrieben, die jedoch unerwarteterweise zu Abkömmlingen des 1-Aminonaphthols-(2) führte.

Nach längeren Versuchen ist uns eine Umlagerung des α -Naphthylhydroxylamins auch mittels Mineralsäuren gelungen, die in Übereinstimmung mit der Umlagerung des Phenylhydroxylamins zum 1-Aminonaphthol-(4) führt. Da hierbei einige bemerkenswerte experimentelle Ergebnisse erhalten wurden, teilen wir sie an dieser Stelle mit.

Unsere Absicht war, eine brauchbare Methode zur Darstellung des 1-Amino-naphthols-(4) auszuarbeiten. Dazu war es notwendig, ein bequemes Darstellungsverfahren für α -Naphthylhydroxylamin zu besitzen. Die Reduktion des Nitro-naphthalins mit Zinkstaub in neutraler Lösung wurde

¹⁾ B. 37, 3057 [1904].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 78, 85 [1908].