

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].

verschiedentlich beschrieben. Jedoch ist der Erfolg offensichtlich von unkontrollierbaren Zufälligkeiten, vermutlich in den Eigenschaften des Zinkstaubs, abhängig, denn auch Scheiber¹⁾, der diese Reaktion zuletzt und eingehend studiert hat, schreibt: „wenn die Reaktion geglückt ist, erstarrt das Reaktionsprodukt...“. Unsere Erfahrungen gehen dahin, daß die Reaktion trotz sorgfältigster Einhaltung der Versuchsbedingungen verhältnismäßig häufig mißlingt. Das Verfahren von R. Willstätter und H. Kubli²⁾, die Reduktion mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff, liefert sehr gute Ergebnisse, wenn die Ansätze nicht größer sind als 20 g. Andernfalls ist es nicht möglich, innerhalb genügend kurzer Zeit die notwendige Menge Schwefelwasserstoff einzuleiten, was die Bildung unreiner Produkte zur Folge hat. Wir fanden, daß man mittels des käuflichen festen Ammoniumsulfides auch bei großen Ansätzen sehr gute Ergebnisse erzielt und so bequem beliebige Mengen reinen α -Naphthylhydroxylamins darstellen kann.

Trägt man α -Naphthylhydroxylamin in verd. Schwefelsäure ein, so erfolgt zwar unter lebhafter Erwärmung eine Reaktion, jedoch erhält man fast ausschließlich ein in der Säure unlösliches Harz. Variationen der Konzentration und der Temperatur der Säure änderten daran nichts. Um eine Oxydation des leicht veränderlichen Produktes auszuschließen, arbeiteten wir auch im indifferenten Gas, jedoch ohne Änderung des unerfreulichen Ergebnisses.

Es blieb noch die Möglichkeit, daß die auffällig heftige Reaktion selbst die Ursache des Mißerfolges war. Um dem zu begegnen, versuchten wir mit gelöstem Naphthylhydroxylamin zu arbeiten. In 70-proz. alkoholischer Lösung reagierte es beim Zugeben zu 20-proz. wäßriger Schwefelsäure sofort. Als Reaktionsprodukt wurde jedoch erstaunlicherweise neben geringen Mengen von Harzen ausschließlich das Sulfat des Aminonaphthol-äthyläthers isoliert, obwohl die Reaktionslösung bei einem anfänglich sehr geringen Gehalt an Alkohol auch gegen Ende des Eintragens noch nicht einmal 40% erreichte. Die Ausbeute an Aminonaphtholäther ist mit 51% überraschend gut, die Charakterisierung als 1.4-Verbindung erfolgte durch Überführung in den 1-Acetamino-naphthol-(4)-äthyläther vom Schmp. 188—189°⁴⁾. Nach E. Bamberger⁵⁾ entsteht zwar bei der Umlagerung des Phenylhydroxylamins in rein alkoholischer Schwefelsäure der Äthyläther des Aminophenols; die Wirkung des verdünnten Alkohols bleibt jedoch überraschend.

Um dennoch zum Ziel zu gelangen, mußte für das Naphthylhydroxylamin ein Lösungsmittel gefunden werden, bei dem eine Reaktion mit dem Endprodukt nicht zu erwarten war. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel erwiesen sich als völlig ungeeignet. Sie lieferten die gleichen Ergebnisse wie bei der Anwendung ungelösten Hydroxylamins. Mit Dioxan gelang zwar die Umsetzung, jedoch erreicht die Ausbeute nur etwa 15% d. Th. Dagegen wurden mit Aceton als Lösungsmittel bei Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen so gute Ergebnisse erzielt, daß die Methode zur präparativen Darstellung des 4-Amino-naphthols-(1) dienen konnte. Die Ausbeute erreichte im Durchschnitt etwa 60% d. Th.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des Nitronaphthalins mit festem Ammoniumsulfid.

Als bestes Verfahren ergab sich das folgende: 100 g Nitronaphthalin wurden in 800 ccm mit Ammoniak gesättigten Alkohol gegeben; darauf wurden

³⁾ B. 41, 1937 [1908]. ⁴⁾ R. Henriques, B. 25, 3059 [1892]. ⁵⁾ B. 31, 1500 [1898].

bei 0° 250 g Ammoniumsulfid eingetragen und bis zur vollkommenen Lösung auf der Maschine geschüttelt. Die fest verschlossene Flasche wurde einen Tag in den Kühlschrank gestellt und darauf die Flüssigkeit in 5 l Eiswasser gegossen. Das Hydroxylamin fiel in weißen, glänzenden Blättchen aus. Die Ausbeute war fast theoretisch. Schmp. 79°.

Versuch zur Umlagerung des festen α -Naphthylhydroxylamins.

3 g α -Naphthylhydroxylamin wurden zu einem Gemisch von 60 g konz. Schwefelsäure und 60 g Eis portionsweise zugegeben. Dann wurde mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt und 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die saure Lösung zur Abtrennung der Neutralbestandteile ausgeäthert. Dann wurde zur Abscheidung des Aminonaphthols mit Natriumcarbonat neutralisiert. Nach dem Aufnehmen mit Äther wurde versucht, aus der ätherischen Lösung das Aminonaphthol durch Salzsäure zu fällen. Es wurde jedoch nur ein braunes Harz erhalten, aus dem kein Aminonaphthol-hydrochlorid gewonnen werden konnte. Das gleiche Ergebnis wurde beim Arbeiten unter Kohlensäure erzielt.

Umlagerung des α -Naphthylhydroxylamins in alkoholischer Lösung.

4 g α -Naphthylhydroxylamin wurden in 50 ccm 70-proz. Alkohol gelöst und zu 60 ccm 20-proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gegeben. Das Eintreten der Umlagerung wurde an der Erwärmung der Lösung erkannt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im Vak. schied sich das Sulfat des 1-Amino-naphthol-(4)-äthyläthers ab. Das Rohprodukt wurde aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkrystallisiert. Ausb. 3 g (51 % d. Th. an reinem Produkt). Schmp. 240°.

1-Acetamino-naphthol-(4)-äthyläther.

10 g Aminonaphthol-äthyläthersulfat wurden mit 5 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben und mit einem Gemisch von 5 g Essigsäureanhydrid und 10 g Eisessig versetzt. Dann wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser aufgenommen. Schmp. aus Benzol 189°.

3.809 mg Sbst.: 10.217 mg CO₂, 2.108 mg H₂O. — 12.708 mg Sbst.: 0.666 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₄H₁₆O₂N. Ber. C 73.36, H 6.55, N 6.11. Gef. C 73.16, H 6.19, N 6.02.

Umlagerung in Dioxan als Lösungsmittel.

4 g α -Naphthylhydroxylamin, gelöst in 25 ccm Dioxan, wurden in dünnem Strahl zu 60 ccm 20-proz. Schwefelsäure bei 40° zugegeben. Es trat sofort Harzbildung ein, die auch bei Änderung der Versuchsbedingungen nicht ausblieb. Nach dem Aufarbeiten, das infolge der starken Harzbildung schwierig war, wurde 1 g 1-Amino-naphthol-(4)-sulfat erhalten.

Umlagerung in Aceton als Lösungsmittel.

In 300 ccm 17-proz. Schwefelsäure wurde bei 55° die Lösung von 12 g α -Naphthylhydroxylamin in 75 ccm Aceton unter kräftigem Rühren langsam eingetropf. Dabei wurde die Temperatur innerhalb weniger Grade konstant gehalten. Nach beendigtem Eintropfen wurde bei 55° noch 1 Stde. gerührt. Die Lösung wurde dann mit Aktivkohle behandelt und sofort im Vak. bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt. Nach einigen Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit wenig Aceton gewaschen. Ausb. 12 g (77 % d. Th.).

Das Acetylderivat wurde ebenso dargestellt, wie oben angegeben. Schmp. aus Alkohol 188°.