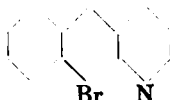


**643. Eug. Lellmann und O. Schmidt: Ueber Ringbildung unter Austritt von Bromwasserstoff und salpetriger Säure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. November.)

Vom Anthracen lassen sich, indem man je eine CH-Gruppe durch Stickstoff sich ersetzt denkt, drei isomere Basen ableiten, von denen aber erst eine, das Acridin, bekannt ist. Das  $\beta$ -Naphthylamin, welches der Theorie nach ein derartiges Anthracenderivat liefern könnte, geht wie bekannt durch die Skraup'sche Reaction in einen Abkömmling des Phenanthrens über, indem bei der Ringbildung nicht das  $\beta$ -, sondern das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom in Mitleidenschaft gezogen wird. Es war nun wahrscheinlich, dass man durch Einführung von Halogen an der im  $\beta$ -Naphthylamin der Amidogruppe benachbarten  $\alpha$ -Stelle der Reaction einen Verlauf im anderen Sinne geben könnte, sodass das  $\beta$ -Kohlenstoffatom in Reaction träte. Es hätte unter diesen Umständen ein Körper von der Constitution:



entstehen müssen, aus dem man durch Entbromung eine dem Acridin isomere Substanz zu gewinnen hoffen konnte. Die nachstehend beschriebenen, in dieser Richtung unternommenen Versuche führten indessen nicht zum Ziel, sondern ergaben ein völlig unerwartetes Resultat.

Zur Darstellung des Bromnaphthylamins haben wir  $\beta$ -Acetnaphthalid in 50procentiger Essigsäure gelöst und die theoretische Menge Brom, welches sich in einer ebenso starken Säure gelöst befand, hinzugegeben. Nach beendigter Einwirkung kann man durch Wasserzusatz das Bromacetnaphthalid ausfällen und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol reinigen. Die Verbindung schmilzt nach unseren Beobachtungen glatt bei  $140^{\circ}$ , während Cosiner<sup>1)</sup>  $134-135^{\circ}$  angiebt. Zum Zwecke der Verseifung löst man die Acetverbindung in möglichst wenig heissem Alkohol, fügt ungefähr ein gleiches Volumen starker Salzsäure hinzu und siedet, bis die bald erfolgende krystallinische Abscheidung von salzsaurem Bromnaphthylamin nicht mehr an Menge zunimmt. Nach dem Absaugen gewinnt man aus dem Salze durch Zerlegen mit Ammoniak das Bromnaphthylamin, welches nach einmaliger Umkrystallisation aus Alkohol rein ist und den Schmelzpunkt  $63^{\circ}$  zeigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 59.

Dieses Bromnaphthylamin haben wir nun mit der gleichen Menge *o*-Nitrophenol und mit je der doppelten Quantität Glycerin und Schwefelsäure versetzt und das Gemisch, nachdem die erste stürmische durch mässiges Erwärmen hervorgerufene Reaction vorbei war, ungefähr vier Stunden lang im Luftbade auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt und das Nitrophenol im Dampfstrom abgetrieben. Hierauf kocht man den Rückstand eine Zeit lang mit Thierkohle, filtrirt ab und übersättigt das Filtrat mit Natronhydrat; destillirt man nun mit Wasserdampf, so geht eine angenehm riechende, weisse Masse über, die bei 89° schmilzt und nach einmaliger Krystallisation aus Petroleumäther in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 93.5° gewonnen wird.

Dass die erwartete bromhaltige Verbindung nicht vorlag, zeigten die folgenden Analysen:

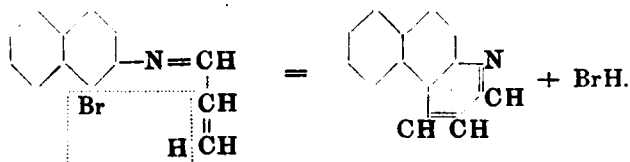
Löste man die Base in heisser Salzsäure, so schossen beim Erkalten feine Nadeln eines Chlorhydrates an, von dem eine Chlorbestimmung folgendes Resultat ergab:

0.2470 g lufttrocknes Salz lieferten 0.1388 g Chlorsilber. Das sind 13.9 pCt. Chlor, während die Formel  $C_{13}H_8BrN \cdot HCl$  12.05 pCt. verlangt.

Löste man das Chlorhydrat in heissem Wasser und gab Platinchlorid hinzu, so schieden sich gelbe feine Nadeln eines Doppelsalzes aus, dessen Platingehalt ebenfalls nicht auf die erwartete Formel stimmte:

0.1990 g hinterliessen beim Glühen 0.0484 g Platin. Diesem entsprechen 24.32 pCt. Platin, während die Formel  $(C_{13}H_8BrN \cdot HCl)_2PtCl_4$  20.90 pCt. verlangen würde.

Da aus diesen Analysen ein kleineres Moleculargewicht der Base sich ergab, haben wir die Verbindung auf Brom geprüft und zu unserer Ueberraschung gefunden, dass keine Spur des Halogens nachzuweisen war. Unter diesen Umständen hatte die Annahme, dass das durch Einwirkung von Acrolein auf Bromnaphthylamin intermediär entstehende Derivat durch Verlust von Bromwasserstoff in  $\beta$ -Naphtochinolin übergegangen sei, viel Wahrscheinlichkeit für sich:



Da das  $\beta$ -Naphtochinolin schon von Skraup und Cobenzl<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphthylamin dargestellt war, so handelte es sich nur um die

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte 4, 438.

Identificirung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Producte, eine Aufgabe, die vollständig gelang.

Die Angabe, dass das Chlorhydrat mit 2 Molekülen Wasser krystallisire, fanden wir bestätigt:

0.2584 g lufttrocknes Salz verloren beim Stehen über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz 0.0375 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
für $C_{13}H_9N \cdot HCl + 2H_2O$		
$H_2O$	14.3	14.5 pCt.

Die oben angegebene Chlorbestimmung des wasserhaltigen Salzes stimmt ebenfalls auf die Formel  $C_{13}H_9N \cdot HCl + 2H_2O$ , die 14.11 pCt. Chlor verlangt. Im Platinsalze fanden wir im Gegensatze zu Skraup und Cobenzl, die nur 1 Molekül angeben, stets 2 Moleküle Krystallwasser:

- I. 0.6059 g verloren bis zur Constanz auf  $120^\circ$  erhitzt, 0.0255 g Wasser.
- II. 0.3024 g ebenso 0.0129 g Wasser.
- I. 0.2199 g hinterliessen beim Glühen 0.0534 g Platin.
- II. 0.2155 g ebenso 0.0515 g Platin.

Berechnet		Gefunden	
für $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		I.	II.
$H_2O$	4.24	4.21	4.26 pCt.
Pt	24.20	24.27	24.34 »

Zur völligen Sicherstellung haben wir aus  $\beta$ -Naphtylamin das Naphtochinolin dargestellt und zwar nach den Angaben von Skraup und Cobenzl, nur mit der Abänderung, dass wir die Base zur Reinigung im Dampfstrom destillirten und dann aus Petroleumäther umkrystallisirten. Der Schmelzpunkt lag wie oben bei  $93.5^\circ$  (während Skraup und Cobenzl  $90^\circ$  angeben), und auch das Platindoppelsalz enthielt nicht 1, sondern 2 Moleküle Wasser:

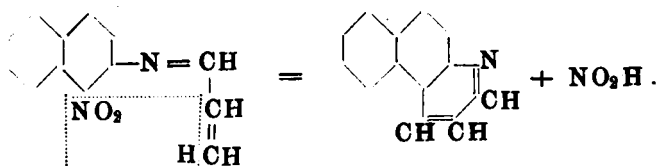
0.3070 g verloren 0.0130 g Wasser.

Berechnet		Gefunden
$H_2O$	4.24	4.23 pCt.

Es scheint demnach das Platinat des Naphtochinolins wie dasjenige des Chinolins sowohl mit 1 wie mit 2 Molekülen Wasser krystallisiren zu können. Im Uebrigen stimmen unsere Beobachtungen über das Verhalten und die Reactionen der Base mit den Angaben von Skraup und Cobenzl völlig überein; besonders hervorgehoben sei, dass der Schmelzpunkt des Pikrats, wie erwartet, bei  $252^\circ$  lag.

Da bei dem unerwarteten Verlaufe der Reaction das hinzugefügte Nitrophenol keine Rolle spielen konnte, so war zu erwarten, dass das Naphtochinolin aus Bromnaphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure entstehen würde. Das ist nun in der That der Fall, wenn dieses Gemisch ganz wie oben behandelt wird.

Diese Beobachtungen liessen es interessant erscheinen, ob es nicht etwa möglich sei, durch Einführung eines anderen, fester haftenden Substituenten für Brom die Ringbildung nach dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom hinzulenken. Wir haben in Folge dessen Versuche mit dem  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphtylamin angestellt, in dem wir 1 g desselben mit 1 g Nitrophenol, 2 g Glycerin und 2 g Schwefelsäure vier Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzen; sodann wurde ganz wie mit dem Bromnaphtylamin verfahren, aber auch hier eine Basis gewonnen, die in jeder Beziehung mit dem  $\beta$ -Naphtochinolin übereinstimmte. Es musste also unter Austritt von salpetriger Säure das Acroleinderivat des Nitronaphtylamins folgende Veränderung erlitten haben:



Dieselbe Reaction gelang, als wir das Nitrophenol fortliessen.

Es scheint demnach das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Naphtalins viel schwerer bei der Skraup'schen Synthese in Mitleidenschaft gezogen zu werden als das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, da ein an der  $\alpha$ -Stelle befindliches Brom oder die Nitrogruppe leichter eliminirt werden als Wasserstoff am  $\beta$ -Punkte. Ob beim Bromnaphtylamin oder Nitronaphtylamin nicht doch sehr geringe Mengen der von vornherein erwarteten bromirten resp. nitrirten Producte entstanden sind, ist noch nicht sicher entschieden, da dieselben möglicherweise in dem stets gebildeten Harze verborgen geblieben sein können; jedenfalls waren unsere Bemühungen, daraus andere Körper als Naphtochinolin zu gewinnen, bisher fruchtlos.

Aus Skraup's Angaben scheint hervorzugehen, dass ihm das  $\alpha$ -Naphtylamin eine geringere Ausbeute an Naphtochinolin lieferte als das  $\beta$ -Amin; diese Thatsache wird ebenfalls in der geringeren Reactionsfähigkeit des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms ihre Erklärung finden können.