

Die Ergebnisse Traubes zwingen uns leider, unsere Versuchsergebnisse noch vor dem endgültigen Abschluß (s. S. 2439)¹⁾ vorstehend jetzt schon bekannt zu geben, da sie uns unabhängig und auf einem ganz anderen Wege zu einem ähnlichen Ergebnis über die Konstitution der Cellulose-Kupfer-Verbindungen geführt haben.

Bis jetzt sind in den bekannten Metallsalz-Verbindungen der Alkohole bzw. Kohlehydrat-Moleküle die Kohlehydrat-Metallkomplexe nur in typischen positiven Komplex-Ionen bekannt gewesen. Nur die Komplex-Ionen der Zuckeralkohole mit den Metallboraten waren Anionen. Länger bekannt ist der anionogene Charakter des Kupfers bisher nur im Kupfer-tartrat-carbonat u. a., also in Verbindungen mit typischen Säure-Anionen. Aus unseren Versuchen geht mit Sicherheit hervor, daß in Kupfer-Lösungen der Polyhydroxyl-Verbindungen der Kupfer-Kohlehydrat-Komplex ebenfalls als komplexes Anion fungiert. Traube formuliert seine Glycerin-Kupfer-Verbindung zwar ganz im Sinne dieser Auffassung, ohne sich indessen mit dieser Seite des Problems zu befassen.

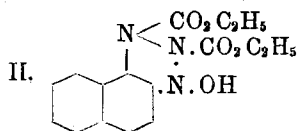
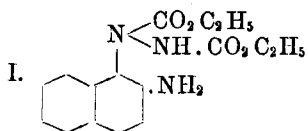
Die Traubesche Formulierung ist durch unsere Überführungsversuche am Glycerin und Mannit noch weiter begründet.

272. Otto Diels und Harald Wackermann: Über die Struktur der bei der Oxydation der β -Naphthylamin-Azo-ester-Additionsprodukte entstehenden Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Juli 1922.)

Das Additionsprodukt aus β -Naphthylamin und Azodicarbonsäure-diäthylester, für welches die Strukturformel I. sicher



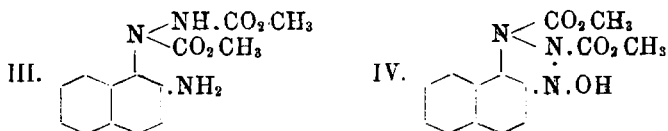
begründet ist²⁾, geht bei der Oxydation in eine Verbindung von lebhaft gelber Farbe über, der auf Grund ihrer Zusammensetzung

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben wir eine scharfe Drehwertsbeeinflussung durch Alkali auch bei den Kupferlösungen des alkalilöslichen Cellulose-Abbauproduktes nachweisen können.

²⁾ O. Diels, B. 54, 213 [1921].

und Eigenschaften Formel II. beigelegt worden ist. Da diese immerhin etwas ungewöhnlich erscheint, so sind zu ihrer Prüfung weitere Untersuchungen angestellt worden, über die im Folgenden berichtet wird.

In der Erwartung, daß vielleicht eine Verbindung, die an Stelle der Carboxäthyle Carboxymethyle enthält, eine etwas größere Stabilität aufweisen und daher der Untersuchung geringere Schwierigkeiten bieten könnte, wurde zunächst aus β -Naphthylamin und Azodicarbonsäure-dimethylester das entsprechende Additionsprodukt(III)

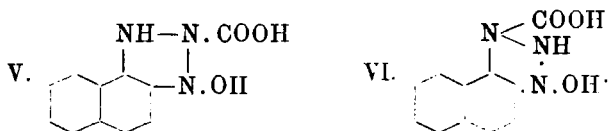


hergestellt. Dieses wurde dann unter denselben Bedingungen oxydiert, die sich bei der Verbindung I. bewährt hatten und die auch in diesem Falle zum Ziele führten. Es bildet sich eine gleichfalls tief gelb gefärbte Substanz, der — entsprechend dem Strukturilde II. — die Formel IV. zuzuerteilen wäre.

Die Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatoms in dieser Verbindung ergibt sich einmal aus der Möglichkeit, Carboxäthylisocyanat¹⁾ anzulagern und dabei ein wohl definiertes Additionsprodukt zu erhalten, ferner aus seiner Überführbarkeit in eine Benzylverbindung.

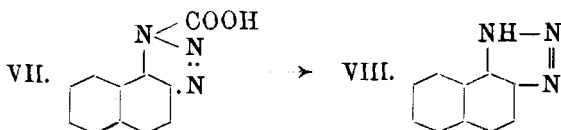
Bei der vorsichtigen Behandlung der beiden Oxydationsprodukte II. und IV. mit verd. alkalischen Laugen tritt Verseifung, Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd und Bildung ein- und derselben einbasischen Säure ein.

Für die Struktur dieser letzteren lassen sich — die Richtigkeit der Formulierungen II. und IV. vorausgesetzt — zwei Formeln (V. und VI.) aufstellen:



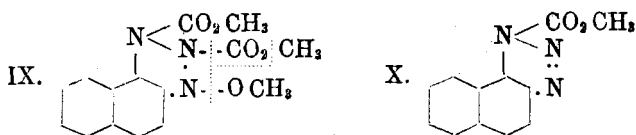
Formel VI. dürfte indessen ausgeschlossen sein, da eine so gebaute Verbindung sofort Wasser verlieren (VII.) und unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das bereits bekannte 1.2-Azimido-naphthalin (VIII.) übergehen müßte:

¹⁾ O. Diels und B. Wolf, B. 39, 686 [1906].



Daß diese Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser bei der durch Formel V. repräsentierten Struktur nicht eintritt, liegt offenbar daran, daß die an den benachbarten Stickstoffatomen stehenden Gruppen OH und COOH sich gegenseitig halten. Immerhin ist diese Bindung nur eine lockere, denn schon bei der Behandlung mit starkem, wäßrigem Methylamin wird Kohlendioxyd und Wasser abgespalten und glatt 1,2-Azimido-naphthalin (VIII.) gebildet.

Zum gleichen Resultate führt ein Versuch, der ursprünglich angestellt war, um durch Einwirkung von Diazo-methan auf das gelbe Oxydationsprodukt (IV.) den entsprechenden Methyläther (IX.) zu

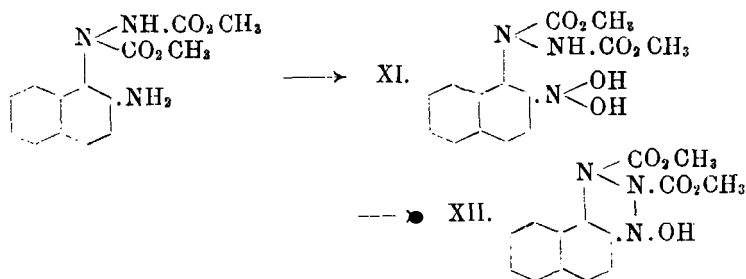


gewinnen. Hierbei stellte sich heraus, daß die Methylierung unter Stickstoff-Entwicklung zunächst in normaler Weise einsetzt. Allein der primär zweifellos entstehende Methyläther läßt sich nicht fassen, weil er unmittelbar nach seiner Bildung unter Abspaltung von Kohlendioxyd und vermutlich Dimethyläther in *N*-Carboxymethyl-1,2-azimidonaphthalin (X.) übergeht.

Ein mit diesem identisches Produkt läßt sich auch aus dem aus 1,2-Naphthylendiamin leicht zugänglichen 1,2-Azimidonaphthalin durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-methylester darstellen, so daß über seine Struktur kein Zweifel bestehen kann.

Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, daß die für die gelben Oxydationsprodukte gewählten Strukturformeln richtig sind.

Man kann sich unter dieser Voraussetzung die Bildung der zersetzlichen, tief gelb gefärbten Oxydationsprodukte aus den Azo-ester-Naphthylamin-Additionsprodukten so vorstellen, daß zunächst die 2 Wasserstoffatome der Aminogruppe in Hydroxyl verwandelt werden (XI.), und daß dann — wegen der räumlich offenbar sehr begünstigten Stellung der in Betracht kommenden Gruppen — Wasser-absplaltung unter Ringbildung stattfindet (XII.):



Wir nehmen an, daß man auf dieselben Produkte stoßen wird, wenn man Additionsprodukte von Azo-ester an Nitro-naphthaline der Reduktion unterwirft. Versuche zur Darstellung der letzteren sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des 2-Amino-1-[*N,N'*-dicarboxymethyl-hydrazino]-naphthalins (III.) zu der Verbindung IV.

2 g des aus β -Naphthylamin und Azodicarbonsäure-dimethylester glatt entstehenden Additionsproduktes¹⁾ werden mit 4 ccm Eisessig im Reagensglas bis zur Entstehung einer klaren, rotbraunen Flüssigkeit zum gelinden Sieden erhitzt. Zu der Lösung fügt man tropfenweise vorsichtig Perhydrol hinzu, wobei sie sich unter Gasentwicklung dunkelbraun färbt. Nach 2 Min. wird der Versuch unterbrochen und die Reaktionsflüssigkeit der freiwilligen Abkühlung überlassen. Dabei scheiden sich glänzende, braungelbe Krystalle ab, deren Menge sich beim Reiben mit dem Glasstabe beträchtlich vermehrt. Verarbeitet man 5 Portionen in der beschriebenen Weise, so erhält man eine Ausbeute von 6 g Rohprodukt. Zur Reinigung muß dieses mehrmals vorsichtig aus möglichst wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert werden, und man erhält dann große, schöne, braungelbe Prismen mit bläulichem Oberflächenenschimmer.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1026 g Sbst.: 0.2069 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1096 g Sbst.: 13.3 ccm N (22°, 766 mm).

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. C 55.45, H 4.29, N 13.8.

Gef. » 55.14, » 4.36, » 13.88.

Die Verbindung schmilzt unter starker Zersetzung bei 117°. Sie löst sich leicht in Essigsäure, Methylalkohol und Acetonitril, weniger leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol.

¹⁾ Über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung wird an anderer Stelle berichtet werden.

Anlagerung von Carboxäthylisocyanat an das gelbe
Oxydationsprodukt $C_{14}H_{13}O_5N_3$.

1 g der soeben beschriebenen Verbindung wird in einem vollkommen trocknen Reagensglase mit 0.8 g Carboxäthylisocyanat übergossen und damit gelinde erwärmt. Es entsteht eine gelbbraune Lösung, die beim Abkühlen eine reichliche Menge von Krystallen abscheidet. Diese werden auf Ton abgepreßt und aus möglichst wenig heißem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1202 g Sbst.: 0.2265 g CO_2 , 0.0474 g H_2O . — 0.1298 g Sbst.: 15.7 ccm N (23° , 758 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_4$. Ber. C 51.67, H 4.31, N 13.4.

Gef. » 51.4, » 4.41, » 13.62.

Die Verbindung schmilzt bei 138° .

Benzylierung des gelben Oxydationsproduktes.

Entstehung der Verbindung $C_{16}H_6 \begin{matrix} \text{CO}_2CH_3 \\ \text{N} \\ \text{N} \cdot \text{CO}_2CH_3 \\ \text{O} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Wird 1 g des Oxydationsproduktes in absol. Äther gelöst und eine Lösung von 0.2 g Kalium in wenig absol. Alkohol, die mit 3 ccm absol. Äther versetzt ist, hinzugefügt, so scheidet sich alsbald ein flockiger, brauner Niederschlag aus. Man gibt dann 0.4 g frisch destilliertes Benzylchlorid hinzu und kocht 2—3 Stdn. am Rückflußkühler. Hierauf läßt man in Eis abkühlen, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mehrmals mit Äther aus und preßt ihn auf Ton ab. Das schwach gefärbte Rohprodukt wird aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert und so in farblosen Krystallen in einer Ausbeute von 0.9 g erhalten.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1251 g Sbst.: 0.2944 g CO_2 , 0.0560 g H_2O . — 0.1387 g Sbst.: 13.2 ccm N (23° , 754 mm).

$C_{21}H_{19}O_5N_3$. Ber. C 64.12, H 4.83, N 10.69.

Gef. » 64.20, » 5.01, » 10.66.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 187° . Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, in Äther dagegen schwer löslich.

Verseifung des gelben Oxydationsproduktes zu der Säure V.

Werden 3 g des Oxydationsproduktes in 15 ccm destilliertem Wasser aufgeschlämmt und 3 ccm carbonat-freie 33-proz. Natronlauge hinzugesetzt, so tritt beim kräftigen Schütteln nach einigen Minuten

Lösung ein. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fällt unter Entwicklung von Kohlendioxyd ein weißlichgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton abgepreßt wird. Das Rohprodukt wird aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Methylalkohol umkrystallisiert und dann in Form prächtiger, blaßgelb gefärbter Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt 1.5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1083 g Sbst.: 0.2257 g CO₂, 0.0364 g H₂O. — 0.1326 g Sbst.: 20.8 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₁H₉O₃N₃. Ber. C 57.14, H 3.89, N 18.18.

Gef. » 56.85, » 3.76, » 17.97.

Die Verbindung schmilzt bei 128° und ist in Methylalkohol, Acetonitril, Alkohol und Äther sehr leicht, in Benzol und Petroläther schwerer löslich.

Bei der Titration der Säure ergaben sich folgende Werte:

0.2696 g Sbst. verbrauchten 11.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge. — 0.3214 g Sbst. verbrauchten 13.41 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

Daraus ergibt sich ein Molekulargewicht von 229.6 resp. 231.3. (Ber. für C₁₁H₉O₃N₃: 231.)

Bei der Verseifung der aus dem β -Naphthylamin-Azodicarbonsäure-diäthylester-Additionsprodukt gewonnenen Oxydationsverbindung entsteht eine Substanz, die sich durch Farbe, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als identisch mit der soeben beschriebenen Säure erweist.

Abspaltung von Kohlendioxyd aus der Säure C₁₁H₉O₃N₃.

Bildung von 1.2-Naphthylen-azimid (VIII.).

Läßt man zu 1 g der Säure C₁₁H₉O₃N₃ langsam etwa 1 ccm 40-proz. wäßrige Methylamin-Lösung hinzutropfen, so löst sich die Substanz unter starker Erwärmung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, die alsbald zu einem Krystallbrei erstarrt, der abfiltriert und auf Ton abgepreßt wird. Nach dem Umkrystallisieren des Rohproduktes aus siedendem Petroläther erhält man 0.3–0.4 g an der reinen, ockerfarbigen Substanz.

Sie wurde zur Analyse bei 100° im Vakuum getrocknet.

0.1129 g Sbst.: 0.2930 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 26.2 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₀H₇N₃. Ber. C 71.01, H 4.14, N 24.85.

Gef. » 70.80, » 4.31, » 24.67.

Der Schmp. der Verbindung liegt bei 178—179°. Eine Mischprobe mit 1.2-Naphthylenazimid — dargestellt aus *o*-Naphthylendiamin¹⁾ — ergab die völlige Identität der beiden Substanzen.

Bildung von *N*-Carboxymethyl-azimidonaphthalin (X.) durch Einwirkung von Diazo-methan auf das gelbe Oxydationsprodukt.

Wird 1 g der Verbindung $C_{14}H_{10}O_5N_2$ in 6 ccm absol. Äther aufgeschlämmt und mit 3 ccm einer frisch hergestellten Lösung von Diazo-methan in absol. Äther versetzt, so tritt beim Schütteln unter starker Gasentwicklung allmählich Lösung ein. In dem entstehenden Gase läßt sich Kohlendioxyd nachweisen. Nach Beendigung der Reaktion wird die dunkelgelbe Lösung eingeeengt und durch Reiben mit einem Glasstabe unter starker Abkühlung zur Krystallisation gebracht. Es scheidet sich ein feiner, schwach bräunlicher Niederschlag ab, der abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus Acetonitril umkrystallisiert wird. Er bildet dann dicke, gut ausgebildete Prismen, die eine schwach rotbraune Färbung besitzen. Die Ausbeute daran beträgt 0.6 g. Die Verbindung schmilzt bei 132—133°.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1197 g Sbst.: 0.2776 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1243 g Sbst.: 19.9 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_8O_2N_2$. Ber. C 63.44, H 3.96, N 18.5.

Gef. > 63.22, > 3.99, • 18.25.

Darstellung von *N*-Carboxymethyl-azimidonaphthalin (X.) aus 1.2-Naphthylen-azimid.

0.5 g 1.2-Naphthylenazimid wird mit 5 ccm trockenem Benzol und mit 0.3 g trockenem Pyridin zum Sieden erhitzt und zu der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge frisch destillierter Chlorkohlensäure-methylester hinzugetropft. Nachdem etwa 5—10 Min. erhitzt ist, tritt allmähliche Lösung des 1.2-Naphthylenazimids ein. Die Flüssigkeit ist von etwas ausgeschiedenem Pyridin-Chlorhydrat getrübt. Sie wird nach dem Abkühlen filtriert, das Filtrat eingeeengt und stark abgekühlt. Das hierbei auskrystallisierende, braune Rohprodukt wird am besten aus siedendem Acetonitril umkrystallisiert, wobei man 0.3 g reines, rotbraun gefärbtes Carboxymethyl-azimidonaphthalin erhält.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1178 g Sbst.: 0.2737 g CO_2 , 0.0435 g H_2O . — 0.1208 g Sbst.: 19.5 ccm N (21°, 756 mm).

¹⁾ Soc. 97, 1718 [1910]; B. 54, 226 [1921].

$C_{12}H_9O_2N_3$. Ber. C 63.44, H 3.96, N 18.5.

Gef. > 63.38, > 4.13, > 18.3.

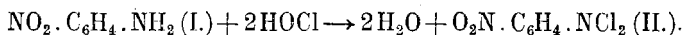
Der Schmp. des Produktes liegt bei 133° . Es erweist sich als identisch mit der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verbindung.

273. Stefan Goldschmidt und Ludwig Strohmenger: Über aromatische Chlor-amine (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Mai 1922.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ hat der eine von uns den einfachsten Vertreter der aromatischen Chlor-amine, das Phenyl-dichlor-amin, beschrieben. Es ist ein äußerst zersetzlicher Körper, dessen Darstellung nur unter subtilsten Bedingungen durch Einwirkung ätherischer unterchloriger Säure auf Anilin bei -70° gelang. Wir haben die Untersuchung dieser aromatischen Chlor-amine fortgesetzt, um diese rein präparativ schwer zu handhabende Körperklasse besser kennen zu lernen; besonders aber um ihre Umsetzungsreaktionen — im Zusammenhang mit der Frage der Anilin-Oxydation²⁾ — noch eingehender zu studieren. Wir haben zunächst die Dichlor-amine³⁾ der drei isomeren Nitraniline untersucht und erhielten sie auch, wie wir hofften, in kristallisierter Form, aber hinsichtlich ihrer Zersetzlichkeit stehen sie nicht allzuweit hinter dem Phenyl-dichlor-amin zurück. Sie entstehen, wie die Muttersubstanz, durch Vereinigung von ätherischer unterchloriger Säure und Amin bei Temperaturen von -20° bis -30° :



In fester Form kann man sie dann durch Eindampfen der Lösungen bei -20° und Ausfällen mit Petroläther gewinnen. Wir gelangten so zum *N*-Dichlor-*o*-, *-m*- und *-p*-nitranilin. Die hellgelben, kristallisierten Körper lassen sich bei -70° tagelang unverändert aufbewahren; bei Zimmertemperatur verfärben sie sich nach kurzer Zeit und verpuffen. Die geringe Beständigkeit⁴⁾ schloß eine Elementaranalyse zwar aus, wir haben aber ihre Kon-

¹⁾ Goldschmidt, B. 46, 2734 [1913].

²⁾ Goldschmidt, B. 53, 30 [1920].

³⁾ Die Monochlor-amine zersetzen sich hier auch in Lösung sehr schnell.

⁴⁾ Beim Versuch, sie abzuwägen, verpufften sie.