

144. Wilhelm Schneider und Helmuth Bode: Über das Ammoniak-Additionsprodukt des 2-Methyl-[β -naphthochromons- α].

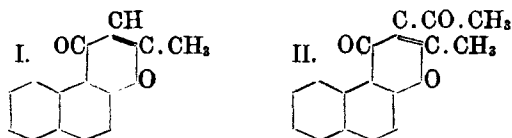
[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. Februar 1923.)

Gelegentlich der Darstellung des 2-Methyl-[β -naphthochromons- α] aus seiner Aceto-Verbindung durch Behandeln mit alkoholischem Ammoniak war die Bildung eines in gelben Nadeln krystallisierenden Nebenprodukts der Verseifung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2N$ beobachtet worden¹⁾. Diese Formel würde der eines Ammoniak-Additionsprodukts des acetyl-freien Methyl-naphthochromons entsprechen. Da Ammoniak-Verbindungen der Chromone unbekannt sind, erregte die Substanz unsere Aufmerksamkeit. Im Folgenden berichten wir über Versuche, die uns geeignet scheinen, Aufschluß über die Natur und die Konstitution der Verbindung zu geben.

Zunächst konnte durch passende Wahl der Versuchsbedingungen die Ammoniak-Verbindung zum Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf das Aceto-chromon gemacht werden, so daß der Stoff nunmehr leicht in größeren Mengen zugänglich ist. Durch Wiederholung der Analysen wurde die früher gegebene Zusammensetzung bestätigt. Sodann wurde erneut festgestellt, daß die Verbindung sowohl schwach saure wie schwach basische Eigenschaften besitzt. In verd. Alkalien ist sie mit gelber Farbe löslich und durch vorsichtige Neutralisation der Lösung daraus unverändert wiederzugewinnen. Nicht zu verdünnte Säuren lösen sie farblos. In der sauren Lösung ist sie aber nur kurze Zeit unverändert haltbar und verwandelt sich darin allmählich, rasch beim Erwärmen, unter Abspaltung von Ammoniak in das Methyl-naphthochromon (I). Das Ammoniak-Molekül ist demnach in der Verbindung recht locker gebunden, und es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sie in ihrer Konstitution dem Chromon sehr nahe steht, daß sie also wirklich als ein Ammoniak-Additionsprodukt desselben aufzufassen ist.

Über eine Fähigkeit der Chromone, Ammoniak zu addieren, ist bisher nichts bekannt geworden. Auch ist es bemerkenswert, daß es nicht möglich ist, das Produkt aus dem der Acetylgruppe beraubten Methyl-naphthochromon durch Behandlung mit Ammoniak zu gewinnen. Man erhält es nur aus dem Acetyl-Derivat (II) desselben, so daß das Carbonyl der Acetylgruppe die Addition des Ammoniaks an das Chromon-Molekül zu begünstigen scheint.

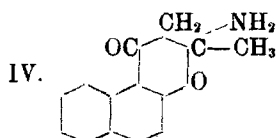
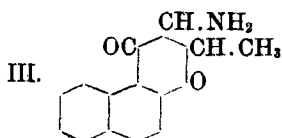


Für die Anlagerung von Ammoniak an das Chromon-Molekül kommen zwei prinzipiell verschiedene Möglichkeiten in Frage. Zunächst könnte sie an das im Ring stehende Keton-Carbonyl ähnlich wie bei den Aldehyd-

¹⁾ W. Schneider und F. Kunau, B. 54, 2304, 2309 [1921].

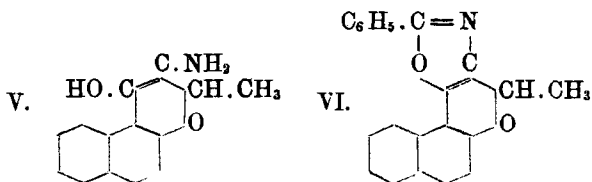
Ammoniaken erfolgen. Die sich so ergebende Konstitution würde zwar die leichte Abspaltbarkeit des Ammoniaks und den basischen Charakter der Verbindung erklären, weniger aber den schwach sauren. Dieser entspricht etwa dem der Amino-phenole, womit insbesondere die Tatsache im Einklang steht, daß die Verbindung eine intensive, dunkelgrüne Farbreaktion mit Eisenchlorid liefert.

Nun besitzen die Chromone in ihrem Pyronkern eine Doppelbindung, die in ausgesprochenem Maße Additionsfähigkeit zeigt. Das Ammoniak kann also auch an dieser Doppelbindung addiert gedacht werden, und zwar entweder in der Weise, daß die Aminogruppe in α -Stellung (III) oder aber in β -Stellung (IV) zum Chromon-Carbonyl tritt.



Der Phenol-Charakter der Verbindung würde sich aus beiden Formeln verstehen lassen, wenn man sie als Enolformen schreibt. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln und zugleich eine Bestätigung ihrer Auffassung als Amino-chromenol erbrachte das Verhalten der Verbindung bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann. Als Benzoylierungsprodukt wurde eine krystallisierte, gelbliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{15}O_2N$ erhalten. Sie leitet sich also von einem Monobenzoyl-Derivat ab durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser. Von einer Enolform der Verbindung IV müßte man erwarten, daß sie ein Dibenzoylprodukt liefert, oder falls nur ein Benzoylrest in sie eintritt, daß die dann entstehende Verbindung, je nachdem, ob es sich um ein *O*-Benzoyl- oder ein *N*-Benzoyl-Derivat handelt, dann auch noch entweder in Säuren oder in Alkalien löslich sein würde. Sodann müßte der Benzoylrest verhältnismäßig leicht wieder abspaltbar sein. Das Benzoylierungsprodukt ist jedoch vollkommen unlöslich sowohl in Säuren als auch in Alkalien und ferner auch durchaus beständig gegenüber diesen Agenzien selbst in der Hitze.

Wenn wir nun daran denken, daß *o*-Amino-phenole durch Behandlung mit Carbonsäuren bzw. deren Anhydriden oder Chloriden sehr leicht in Benzoxazol-Derivate übergehen, so können wir auch das Benzoylierungsprodukt der Ammoniak-Verbindung als ein kompliziertes Phenyl-oxazol-Derivat (VI) ansehen, das sich in zwangloser Weise von einem Amino-chromenol der Formel V — der Enolform von III —, ableiten ließe:



In diesem Oxazolkörper würde allerdings eine Ringkombination anzunehmen sein, für welche wir bisher noch kein Beispiel kennen, nämlich eine Kondensation eines Pyronkernes mit einem Oxazolring.

In Übereinstimmung mit der Phenol-Natur des Ammoniak-Additionsproduktes steht schließlich auch die Möglichkeit, aus ihm durch Behandeln

mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung einen Methyläther darzustellen, der zwar nicht mehr in Alkalien, wohl aber noch in Säuren löslich ist, der jedoch durch Säure-Einwirkung im Gegensatz zum freien Ammoniak-Produkt nicht verändert wird und auch keine Eisenchlorid-Reaktion mehr liefert.

Für die Nachbarstellung der Amino- und der Hydroxylgruppe in der Ammoniak-Verbindung des Methyl-naphthochromons spricht schließlich auch noch die gelbe Farbe der Substanz selbst und die noch tiefer gelbe Farbe ihrer alkalischen Lösungen, während sie sich in Säuren farblos auflöst. Ebenso verschwindet die Farbe, wenn das saure Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzt wird. Auffallenderweise löst sich der Methyläther umgekehrt gerade in Säuren mit gelber Farbe.

Als Ergebnis der mitgeteilten Untersuchung kann man wohl mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel V als einen befriedigenden Ausdruck für die Konstitution der Verbindung ansehen. Sie wäre demnach in rationeller Weise als ein 2-Methyl-3-amino-[β -naphtho- α -chromenol-(4)] zu bezeichnen.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-3-amino-[β -naphtho- α -chromenol-(4)] (V).

Das Methyl-aceto- β -naphthochromon wurde in absol. Alkohol aufgeschlämmt und durch die in einer Pulverflasche befindliche Flüssigkeit ein kräftiger Ammoniakstrom durchgeleitet. Sobald nach einigen Stunden das Chromon vollständig gelöst war, wurde das Gefäß gut verschlossen und über Nacht so aufbewahrt. Hat man möglichst wenig Alkohol angewandt, so scheiden sich, wenn man einen kräftigen Luftstrom durch die braune alkoholische Lösung leitet, nach einiger Zeit derbe, braune, viereckige Krystalle ab. Sie bestehen aus fast reiner Ammoniak-Verbindung, lösen sich in verd. Natronlauge fast völlig auf und schmelzen bei etwa 140°.

Nachdem der größte Teil des Ammoniaks durch den Luftstrom ausgetrieben war, wurde das Filtrat von den erwähnten Krystallen mit dem mehrfachen Volumen Wasser versetzt. Es bildete sich eine gelbliche Emulsion, die schon nach 15 Min. gelbe Krystalle in reichlichen Mengen abschied. Sie wurden mit kalter verd. Natronlauge (1 Tl. konz. Lauge und 4 Tle. Wasser) behandelt, worauf etwa die Hälfte der Substanz in Lösung ging. Der unlösliche, graubraune, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol graue Rückstand bestand aus Methyl-naphthochromon. In die durch mehrmaliges Filtrieren klar erhaltene alkalische Lösung wurde Kohlendioxyd eingeleitet. Dadurch schied sich das Ammoniak-Produkt zunächst als Emulsion ab, die sich dann alsbald krystallinisch absetzte.

In dieser Weise wurden aus 11 g Methyl-aceto-chromon erhalten: 5.5 g Ammoniak-Produkt direkt aus der alkoholischen Lösung krystallisiert, weitere 2.7 g desselben sowie 2.8 g Methyl-chromon nach Zerlegung des durch Wasser ausgefällten Gemenges.

Die beiden Portionen der Ammoniak-Verbindung wurden schließlich gemeinsam aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 138—139°. Zur Kontrolle wurde ihre Analyse wiederholt. Es zeigte sich dabei, daß die Verbindung bei mehrtägiger Aufbewahrung an der Luft Ammoniak verloren hatte. Eine frisch durch Fällen ihrer

filtrierten Auflösung in verd. Natronlauge mittels Kohlensäure gereinigte Probe lieferte die nachstehenden, mit den früher gefundenen²⁾ übereinstimmenden Werte.

0.2128 g Sbst.: 0.5761 g CO₂, 0.1138 g H₂O. — 0.2490 g Sbst.: 0.6752 g CO₂, 0.1322 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 10.90 ccm N (20°, 749 mm).

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 74.00, H 5.72, N 6.16.

Gef. » 73.86, 73.98, » 5.98, 5.94, » 6.37.

Das Methyl-amino-naphthochromenol löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln wie Äther, Aceton, Benzol usw. sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol, überall mit gelber Farbe. In Wasser und Ligroin ist es unlöslich. Charakteristisch für die Verbindung ist die intensiv dunkelgrüne Farbe, die ihre alkoholische und ätherische Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid annimmt.

Wie schon mitgeteilt wurde, löst sich das Ammoniak-Produkt in Alkalien und auch in nicht zu verd. Mineralsäure auf. Die alkalische Lösung ist gelb, die in Säuren farblos. Aus der letzteren kann man, wenn sie nicht erwärmt wurde und frisch bereitet worden war, durch Abstumpfen der Säure das gelbe Produkt unverändert wieder abscheiden. Bei längerem Aufbewahren der sauren Lösung, rascher beim Erwärmen, wird aus der Verbindung Ammoniak abgespalten, und es krystallisiert das Methyl-naphthochromon aus.

Pikrat: Pikrinsäure ruft in ätherischer Lösung des Amino-methyl-chromenols eine stark gelbe Abscheidung hervor, die sich nach einigem Sieden am Rückflußkühler zu gut filtrierbaren, gelben Krystallen absetzt. Schmp. 179—180°. Das Salz kann nicht umkrystallisiert werden, da es in Lösungen leicht unter Abspaltung von Ammoniumpikrat in das Methyl-chromon übergeht.

0.1724 g Sbst.: 18.8 ccm N (22°, 752 mm). — 0.0835 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 751 mm).

C₂₀H₁₆O₉N₄. Ber. N 12.72. Gef. N 12.48, 12.62.

Es gelang nicht, das Ammoniak-Produkt durch Behandlung des Methyl-naphthochromons mit alkoholischem Ammoniak zu bereiten. Das in absol. Alkohol aufgeschlammte Chromon ging auch bei mehrtägigem Einleiten von Ammoniakgas nicht in Lösung. Die Krystalle blieben vielmehr unverändert und behielten auch ihren ursprünglichen Schmp. von 168°. Auch Sättigen einer Benzol-Lösung des Chromons mit Ammoniak führte nicht zum Ziel.

2-Methyl-3-amino-[β-naphtho-α-chromenol-(4)]-methyläther.

40 ccm 25-proz. Natronlauge wurden mit 160 ccm Wasser verdünnt und darin 2 g der Ammoniak-Verbindung aufgelöst. Von geringen unlöslichen Resten wurde abfiltriert und dann die Lösung in einem dickwandigen Gefäß mit 4.5 ccm frisch gereinigtem Dimethylsulfat versetzt. Beim kräftigen Durchschütteln ging das Dimethylsulfat unter Erwärmung in Lösung, zugleich bildete sich eine Trübung. Nun wurden erneut 12 ccm der konz. Natronlauge und gleichzeitig 4.5 ccm Dimethylsulfat zugegeben und wieder bis zum Verschwinden des Methylierungsmittels geschüttelt. Die Trübung hatte sich zu kaum gefärbten, krystallinischen Flocken zusammengeballt. Die zuletzt erwähnte Operation wurde noch 5—6-mal wiederholt und dann die entstandenen Krystalle isoliert, mit Wasser gewaschen

²⁾ In der Mitteilung von W. Schneider und F. Kunau, a. a. O., S. 2309, ist bei der theoretischen Berechnung der Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff ein geringfügiger Irrtum untergelaufen; dort war angegeben C 73.68 und H 6.14.

und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Methyläther ist fast farblos und schmilzt bei 198° . Er löst sich in nicht zu verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe auf und fällt aus diesen Lösungen mit Alkali wieder aus. Im Überschuß des Alkalis ist die Verbindung unlöslich, mit Eisenchlorid liefert sie keine Färbung, dagegen löst sie sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver gelber Farbe.

0.1572 g Sbst.: 0.4307 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.2171 g Sbst.: 0.5942 g CO_2 , 0.1221 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 74.68, H 6.22.
Gef. » 74.74, 74.67, » 6.01, 6.29.

Das Pikrat des Methyläthers wurde aus der alkoholischen Lösung der Komponenten in gelben Krystallen bereitet. Es schmilzt bei 171° .

0.0938 g Sbst.: 11.0 ccm N (21° , 742 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 12.33. Gef. N 12.31.

Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge
auf das 2-Methyl-3-amino-[β -naphtho- α -chromenol-(4)]:
Phenyloxazol-Derivat, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$.

Eine Probe der Verbindung wird in verd. Natronlauge gelöst, wenn nötig filtriert und sodann mit einigen Tropfen Benzoylchlorid kräftig durchgeschüttelt. Es scheidet sich alsbald eine gelbliche Substanz aus, die sich zu kugelförmig angeordneten, lockeren Krystallaggregaten zusammenflockt. Hierauf gibt man eine weitere Menge Benzoylchlorid zu, schüttelt wieder durch und fährt so fort, bis sich die Krystallabscheidung nicht vermehrt. Dabei ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet gelbliche Krystalle vom Schmp. 137° . Sie ist unlöslich in Wasser, in Natronlauge und auch in verd. Säuren. Gegenüber Verseifungsmitteln ist sie sehr beständig und wird auch beim Kochen mit verd. Alkalien und Säuren nicht verändert. Erst beim Erwärmen mit starker Natronlauge nimmt diese eine Gelbfärbung an.

0.1554 g Sbst.: 0.4579 g CO_2 , 0.0681 g H_2O . — 0.2264 g Sbst.: 0.6673 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.1282 g Sbst.: 5.0 ccm N (26° , 754 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 80.51, H 4.79, N 4.47.
Gef. » 80.39, 80.41, » 4.90, 4.78, » 4.27.