

Wenn man umgekehrt das Diazid in die Natriumsulfid-Lösung einträgt und nach Beendigung der Stickstoff-Entwicklung noch einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, so entweicht Ammoniak. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle sind chloranilsaures Natrium.

Wird die Diazidoverbindung mit Anilin erwärmt, bis die Stickstoff-Entwicklung aufhört, dann bildet sich in der Hauptsache das Dianilino-3,6-dichlor-2,5-benzochinon. Nebenher entsteht in geringer Menge ein blauschwarzes Produkt, das noch Halogen enthält und beim Erhitzen verpufft. Dianilino-dichlor-*p*-benzochinon tritt mit Natriumazid nicht in Reaktion.

Tetraazido-benzochinon-1,4 (V).

Zur alkohol. Suspension des Dichlor-diazido-benzochinons gibt man Natriumazid im Überschuß und erwärmt vorsichtig im Wasserbad. Das rote Diazid geht in Lösung und diese färbt sich dunkel. Stickstoff-Entwicklung muß möglichst vermieden werden. Aus der dunklen, abfiltrierten Lösung scheiden sich bald prächtige, bräunlichgelbe Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz in Form von flachen Prismen aus, die nunmehr in Alkohol schwer löslich sind, sich beim Erwärmen damit aber zersetzen. Die Verbindung ist halogenfrei und außerordentlich explosiv, es liegt also allem Anschein nach das Tetraazid vor.

Einige winzige Krystalle, auf dem Platinblech in die Flamme gebracht, explodieren mit scharfem Knall, und das Blech wird stark verbogen. Auf Reiben und Schlag erfolgt heftige Explosion.

Auch im übrigen ist die Verbindung sehr zersetzlich. Versucht man, sie in irgend einem Lösungsmittel zu lösen, so entweicht Stickstoff. Sehr lebhaft Stickstoff-Entwicklung tritt auf Zugabe von Natriumsulfid ein. In Natronlauge löst sie sich unter Abgabe von Stickstoff mit gelber Farbe. Auch beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entweicht Stickstoff; es hinterbleibt eine grüne Lösung.

193. K. Fries und H. Ehlers:

Über die Autoxydation des Aceto-1-naphthols-2.

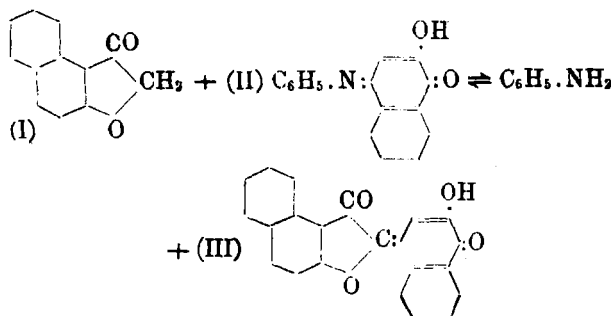
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Vor einem Jahre haben Fries und Leue¹⁾ über die eigenartigen Ergebnisse einer Autoxydation berichtet, der alkalische Lösungen des Aceto-2-naphthols-1 anheimfallen, wenn die Menge des Alkalis eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Wir fanden, daß das isomere Aceto-1-naphthol-2 unter denselben Bedingungen und den gleichen Erscheinungen ebenfalls der Autoxydation unterliegt. Ein Überschuß von Alkali verhindert auch hier die Oxydation vollständig.

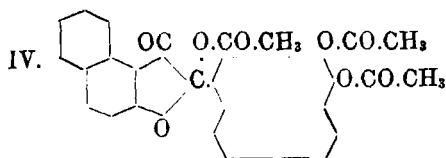
Das Ergebnis der Autoxydation entspricht ganz dem im ersten Falle gewonnenen. Neben Essigsäure entsteht eine rote Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$, die mit der aus Aceto-2-naphthol-1 entstehenden isomer ist. Da sie synthetisch aus Benzo-4,5-cumaranon-3 (I) und Oxy-2-naphthochinon-1,4-anil-4 (II) zu gewinnen ist, so folgt, daß in ihr das [Benzo-4,5-cumaron]-2-[oxy-3'-naphthalin]-1-indolignon (III) vorliegt.

¹⁾ B. 55, 753 [1922].



Bei der Synthese kann an Stelle des Oxy-naphthochinon-anils auch β -Naphthochinon verwendet werden²⁾; die Reaktion verläuft dann aber viel weniger glatt.

Das Verhalten der indolignon-artigen Verbindung III entspricht im großen und ganzen dem ihres Isomeren. Aufgefallen ist uns nur, daß die Methylierung viel schwerer erfolgt, und daß bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ein Triacetat entsteht, während aus der isomeren Verbindung nur ein Monoacetat erhalten wurde. Dem schneeweißen Triacetat kommt zweifellos die Formel IV zu. Das Anhydrid hat sich in der Weise angelagert, wie es bei Chinon-methiden häufig der Fall ist. Durch vorsichtiges Erhitzen läßt sich Essigsäureanhydrid abspalten, und es hinterbleibt dann das gelbgefärbte Monoacetat.



Die früher geäußerte Hoffnung, bei der Fortführung der Untersuchungen über die Autoxydation der Aceto-naphthole einen tieferen Einblick in den Verlauf der merkwürdigen Reaktion zu gewinnen, ist bisher nicht in Erfüllung gegangen. Es ist uns nicht gelungen, irgend ein Zwischenprodukt zu fassen. Die Vermutung, als solches trete das Oxy-naphthochinon auf, und dieses kondensiere sich mit Aceto-naphthol, ließ sich nicht stützen. Alle Versuche, diese Kondensation unter den bei der Autoxydation vorhandenen Bedingungen zuwege zu bringen, blieben bisher ohne Erfolg.

Brom-4-aceto-2-naphthol-1 ist, im Gegensatz zur bromfreien Verbindung gegen Luft-Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali völlig beständig.

Beschreibung der Versuche.

Aceto-1-naphthol-2.

Die Vorschrift, die der eine von uns³⁾ für die Darstellung dieser Verbindung gegeben hat, ließ sich verbessern:

Nach dem Erhitzen des β -Naphthol-acetats mit Aluminiumchlorid im Ölbad auf 120° wird erkalten gelassen und das Reaktionsprodukt mit viel zerkleinertem Eis versetzt. Die wäßrige Lösung wird von dem weichen Kuchen abgegossen und dieser noch mehrmals mit Eiswasser gründlich ausgewaschen. Nun arbeitet man den Rückstand bei Wasserbad-Temperatur mit roher, 40-proz. Natronlauge solange

²⁾ vergl. D. R. P. 286151, Kl. 22e. — Friedl., XII, 277 (Kalle & Co.).

³⁾ B. 54, 717 [1921].

durch, bis keine harzigen Klumpen mehr wahrzunehmen sind; dann bringt man das Natriumsalz durch Zugabe kochenden Wassers in Lösung und filtriert von unlöslichen Beimengungen ab. Aus dem Filtrat krystallisiert das Natriumsalz des Aceto-naphthols zum großen Teil beim Erkalten wieder aus. Den Rest bringt man durch Zugabe starker Natronlauge zur Abscheidung. Das durch Absaugen über Glaswolle oder Asbest von der Mutterlauge befreite Salz bringt man in der 20-fachen Menge Wasser in Lösung und läßt diese in dünnem Strahl in kalte verd. (2-n.) Salzsäure fließen, der man vorher als Impfmateriel etwas festes Aceto-naphthol zusetzt. Die Verbindung wird so unmittelbar in kleinen Krystallen erhalten, die bei 60° (statt 64°) schmelzen und für die Weiterverarbeitung genügend rein sind. Ausbeute 60% der Theorie.

[Benzo-4.5-cumaron]-2-[oxy-3'-naphthalin]-
1-indolignon (III).

18.6 g Aceto-1-naphthol-2 werden in einer aus 4 g Ätznatron und 120 ccm Wasser bereiteten Lauge gelöst, und die Lösung wird in einem flachen Gefäß auf dem Wasserbade eingedampft. Schon nach kurzer Zeit bilden sich am Rande schwarze Krusten. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser versetzt und der Schaleninhalt wieder zur Trockne verdampft. Nun fügt man 50 ccm Alkohol hinzu, macht mit konz. Salzsäure sauer, erwärmt und filtriert das rote Reaktionsprodukt ab. Nach dem Auswaschen mit Wasser kocht man zweimal mit Alkohol aus und krystallisiert schließlich aus Nitro-benzol um. Leuchtend rote, feine Nadeln, die von 260° ab sich dunkel färben und bei 308° schmelzen. Ausbeute 3 g. In Eisessig, Alkohol, Benzol und in Äther sehr schwer löslich.

0.1855 g Subst.: 0.5275 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

C₂₂H₁₂O₄. Ber. C 77.63, H 3.56.

Gef. » 77.56, » 3.62.

Aus der tief blaugrünen Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wasserzusatz die Verbindung wieder unverändert ausgefällt. Mit Alkalien bilden sich schwarze, fast unlösliche Salze, die von Alkohol mit tiefbauer Farbe aufgenommen werden. Beim Verdünnen mit Wasser tritt Hydrolyse ein.

Wird die Lösung der Verbindung C₂₂H₁₂O₄ in 5 Tln. Anilin 2 Min. gekocht, dann tritt Spaltung in Benzo-4.5-cumaron-3 und Anilino-β-naphthochinon ein. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt so, wie es bei der isomeren Verbindung geschah⁴⁾.

Carbäthoxyderivat. Das rohe Oxydationsprodukt wird mit Alkohol angerieben, verd. Natronlauge im Überschuß hinzugegeben und das Ganze mit Chlorameisensäure-ester solange geschüttelt, bis das schwarze Natriumsalz verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen. Rotbraune Nadeln, Schmp. 243°. Wird durch alkohol. Natronlauge unter Rückbildung des schwarzen Natriumsalzes verseift.

0.0817 g Subst.: 0.2197 g CO₂, 0.0283 g H₂O.

C₂₅H₁₆O₆. Ber. C 72.80, H 3.91.

Gef. » 73.34, » 3.88.

Synthese der Verbindung C₂₂H₁₂O₄ (III).

1. Wie die von Fries und Leue⁵⁾ beschriebene Verbindung entsteht die oben beschriebene durch 1/2-stündiges Kochen einer möglichst konz. Eisessig-Lösung von gleichen Teilen Benzo-4.5-cumaron-3 und Oxy-3-naphthochinon-1.4-anil-4. Die Verarbeitung des rohen Reaktionsproduktes auf die reine Verbindung geschah wie bei dem Isomeren.

⁴⁾ B. 55. 763 [1922].

⁵⁾ a. a. O.

Neben der roten Verbindung entstand in geringer Menge stets eine grün gefärbte, und häufig wurde auch eine in blauen Nadeln krystallisierende beobachtet. In der folgenden Abhandlung wird Näheres über diese beiden Nebenprodukte berichtet.

2. Eine Lösung von 0.5 g β -Naphthochinon und 0.6 g Benzo-4.5-cumaranon in 25 ccm Alkohol kocht man 3 Stdn., filtriert die aus der siedenden Lösung ausgefallenen Krystalle ab, kocht sie mit Eisessig aus und krystallisiert sie aus Nitro-benzol um. Feine, rote Nadeln, die bei 308° schmelzen (von 260° ab Dunkelfärbung) und in sämtlichen Eigenschaften mit der oben beschriebenen Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ übereinstimmen.

Die Ausbeuten sind klein; im besten Fall wurden 10 % der Theorie erhalten.

Benzo-4.5-cumaranon-3 (I).

Diese zu den im vorhergehenden beschriebenen Kondensationsversuchen benutzte Verbindung ist zuerst von Fries und Frelstedt⁶⁾ durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf β -Naphthol-chloracetat erhalten worden. In besserer Ausbeute läßt sie sich gewinnen, wenn man nach einer von R. Störmer und P. Atenstädt⁷⁾ benutzten Methode zur Darstellung von Cumaranonen verfährt:

20 g völlig trockner, fein verriebener β -Naphthyläther der Glykolsäure wird in 200 ccm reinem Benzol aufgeschlämmt und unter Schütteln nach und nach mit 30 g Phosphorpentachlorid versetzt. Dann wird auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung erwärmt, was etwa 1 Stde. dauert. Zu der mit Eis gekühlten Säurechlorid-Lösung fügt man nun in kleinen Anteilen und unter Rühren 36 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Sobald die starke Chlorwasserstoff-Entwicklung nachläßt, erwärmt man noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Das erkalte Reaktionsgemisch gießt man auf 600 g zerkleinertes Eis, trennt die Benzolschicht schnell ab, wäscht sie mehrere Male mit Wasser aus und treibt das Benzol mit Wasserdampf ab. Den zurückbleibenden öligen Kuchen kocht man 3-mal mit 200 ccm 50-proz. Alkohol aus. Das auskrystallisierende Reaktionsprodukt reinigt man durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol unter Zugabe von Tierkohle. Weiße Nadeln, Schmp. 133° . Ausbeute 30—35 % der Theorie.

Verbindung $C_{28}H_{20}O_8$ (IV).

1 Tl. der Verbindung $C_{22}H_{12}O_4$ wird mit 10 Tln. Essigsäure-anhydrid verrührt, einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt und dann solange auf etwa 40° erwärmt, bis alles in Lösung gegangen ist. Beim Eingießen in Wasser fällt das weiße Reaktionsprodukt aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schwach gelb gefärbte Nadeln oder prismatische Krystalle, die sich bald in Nadeln umwandeln. Aus Benzol krystallisieren schneeweiße Nadeln. Schmp. 223° . In Benzin und Äther sehr schwer löslich, mäßig in Alkohol und in Benzol, besser in Eisessig. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1229 g Subst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0483 g H_2O .

$C_{28}H_{20}O_8$. Ber. C 69.42, H 4.13.

Gef. » 69.48, » 4.39.

Erhitzt man die Triacetylverbindung vorsichtig bis auf 150° , dann entweicht Essigsäure-anhydrid. Die zurückbleibende gelblich gefärbte Verbindung, die durch

⁶⁾ B. 54, 717 [1921].

⁷⁾ B. 35, 3560 [1902]. — Benzo-6.7-cumaranon-3 ist auf die gleiche Weise von P. Lanz (Dissertat., Bern 1921) dargestellt worden.

Verseifung den rohen Ausgangskörper zurückliefert, ist zweifellos das der Carbo-äthoxylverbindung entsprechende Monoacetat.

Versuche zur Oxydation des Brom-4-aceto-2-naphthols-1.

1. Das Brom-acetonaphthol wurde in einer aus der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd und 25 Tln. Wasser bereiteten Natronlauge gelöst und in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung 1 Stde. Sauerstoff eingeleitet. Die Lösung behält ihre gelbe Farbe und beim Ansäuern fällt die Acetoverbindung unverändert wieder aus.

2. Zu einer Lösung von 0.5 g Brom-acetonaphthol in 10 ccm Eisessig wurden 2 g Bleidioxyd gegeben, und das Ganze wurde 1 Stde. gekocht. Nach dem Abfiltrieren des Dioxyds und Fällen mit Wasser wird die Verbindung unverändert zurückgehalten. Führt man den Versuch in Benzol-Lösung aus, so ändert sich nichts an dem Ergebnis.

3. Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Eisessig-Lösung der Brom-aceto-Verbindung wird mit einigen Tropfen Salpetersäure ($D. = 1.5$) versetzt. Man läßt die infolge der Reaktionswärme steigende Temperatur 40° nicht überschreiten. Beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt ab; es wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt: Gelbe Nadeln, Schmp. 159° . Es ist das bereits von P. Friedländer beschriebene Nitro-4-aceto-2-naphthol-1 entstanden.

Brom-4-äthyl-2-naphthol-1 geht unter den gleichen Bedingungen in Äthyl-2-naphthochinon-1.4 über.

194. K. Fries und H. Ehlers:

Über indigoide Verbindungen aus Oxy-3-naphthochinon-1.4-anil-4 und Benzo-cumaranonen oder Oxy-thionaphthen.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Stellt man die bei der Autoxydation alkalischer Lösungen von Aceto-2-naphthol-1 und Aceto-1-naphthol-2 entstehenden roten Verbindungen $C_{22}H_{12}O_4$ synthetisch aus Benzo-4.5- oder Benzo-6.7-cumaranon-2 und Oxy-3-naphthochinon-1.4-anil-4 dar¹⁾, so bilden sich nebenher stets geringe Mengen einer blauen und einer grünen Verbindung. Wir sind den Ursachen dieser Erscheinung nachgegangen, und es ist uns gelungen, sie aufzuklären. Dabei kam uns die Beobachtung zu-statten, daß auch bei der Umsetzung von Oxy-3-thionaphthen und dem Oxy-naphthochinon-anil neben dem Thionaphthen-2-[oxy-3'-naphthalin]-1'-indolignon (I)²⁾ ein blaues und ein blau-grünes Reaktionsprodukt nachweisbar sind. Man durfte annehmen, daß es sich um gleichartige Vorgänge handelt.

Auf der Suche nach einer Deutung des Befundes, daß die Kondensationen von Oxy-thionaphthen oder Benzo-cumaranonen, mit dem Oxy-naphthochinon-anil nicht einheitlich vor sich gehen, brachte uns eine

1) Fries und Leue, B. 55, 753 [1922] und voranstehende Mitteilung.

2) Benennung nach P. Friedländer, B. 42, 1059 [1909]. Diese Verbindung ist zuerst von F. Sachs und L. Ohlman aus Naphthochinon-1.2-sulfonsäure-4 und Oxy-thionaphthen erhalten worden, B. 47, 955 [1914]. Sie ist ferner erwähnt im D. R. P. 286 151, Kl. 22e (Kalle & Co.), Frdl. XII, 277. Vergl. auch P. Friedländer, Z. Ang. 35, 340 [1922].