

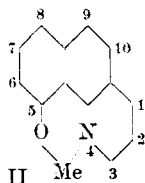
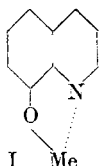
172. Zur Bildung schwerlöslicher Metallsalze bei Oxyverbindungen von Stickstoff-Heterocyclen

von H. und M. Schenkel-Rudin.

(7. IX. 44.)

Das 8-Oxychinolin zeichnet sich von den isomeren Oxychinolinen durch die grosse Zahl schwerlöslicher Metallverbindungen aus. Während die übrigen isomeren Oxychinoline und auch das Chinolin selbst nur mit starken Komplexbildern wie Hg^{++} , Bi^{+++} usw.¹⁾ Verbindungen eingehen, gibt das 8-Oxychinolin auch mit den Erdalkalitionen und vielen andern Kationen schwerlösliche Salze. Nach *R. Berg*²⁾ sollen diese Verbindungen typische innere Komplexsalze sein. Es erfolgt Nebenvalenzabsättigung des Metallions durch das koordinativ ungesättigte Stickstoffatom oder durch die Carbonylgruppe unter Bildung eines stabilen Fünfer-Ringes I. Diese Auffassung würde dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelingen sollte, mit einer entsprechenden Verbindung, die jedoch zu einem Nebenvalenz-6-Ring führte, ebensolche schwerlösliche Metallverbindungen zu erhalten.

Zu diesem Zwecke stellten wir das 5-Oxy-4-azaphenanthren dar, von dem wir innere Komplexsalze von der Formel II erwarten sollten.



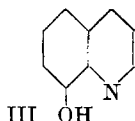
Diese Verbindung zeigte jedoch ein ganz anderes Verhalten als das 8-Oxychinolin. In keinem Falle konnten schwerlösliche Verbindungen mit Metallionen erhalten werden. Sie zeigt mit Eisen(III)-chlorid keine Färbung. Sie ist eine äusserst schwache Säure und Salzbildung wird erst mit einer sehr starken Base wie Natriumalkoholat erreicht.

Dass das Unvermögen dieser Verbindung, schwerlösliche Metallsalze zu liefern, eine sterische Ursache habe, dass nämlich wegen des etwas kleineren Abstandes N-O im 5-Oxy-4-azaphenanthren, 2,4 Å, verglichen mit dem 8-Oxychinolin, 2,8 Å, den Metallionen nicht der nötige Raum zur Verfügung stehe, scheint uns nicht wahrscheinlich

¹⁾ *R. Berg*, J. pr. [2] 115, 178 (1927).

²⁾ *R. Berg*, Oxinbuch.

zu sein. Es lässt sich dieser Unterschied vielmehr durch die verschiedenen Strukturen der beiden Verbindungen erklären, wie wir im folgenden zeigen wollen.

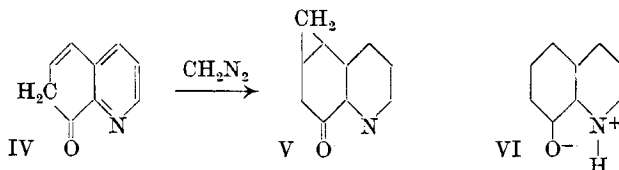


Die Struktur des 8-Oxychinolins wird gewöhnlich durch die Formel III wiedergegeben. Die Elektronenverteilung ist bis auf die Elektromerie des Chinolinkerns vollkommen eindeutig. Diese Formel jedoch gibt die reaktiven Fähigkeiten des 8-Oxychinolins schlecht wieder, wofür folgende Reaktionen angeführt seien:

1. Die farblosen Lösungen in organischen Lösungsmitteln werden bei Wasserzusatz intensiv gelb. (Die Formulierung von *R. Berg*¹⁾ ist wegen des 5-bändig auftretenden Stickstoffatoms unhaltbar.)

2. Das 8-Oxychinolin ist in wässriger Lösung in 5,7-Stellung äusserst leicht di-bromierbar.

3. Das Verhalten gegen Diazomethan. Neben sehr wenig O-Methyläther entsteht zur Hauptsache ein roter Körper, der nach *G. Carronna* und *B. Sansoni*²⁾ aus einer tautomeren Ketoform des 8-Oxychinolins IV entstanden und das Benz-tetrahydro-5,6-methylen-8-oxochinolin V sein soll:

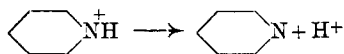


Eine viel bessere Formel zur Deutung dieser Reaktionen ist VI. Die Form VI ist aus III durch Wanderung eines Protons vom Sauerstoff zum Stickstoff entstanden und würde wegen ihres Dipolcharakters in Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante wahrscheinlich sein. Energetisch lässt sich diese Annahme, für wässrige Lösung, durch folgende Rechnung stützen:

Die freie Energie der Dissoziation von



beträgt etwa $-13\,300$ cal, diejenige von



etwa $-6\,700$ cal.

Im allgemeinen hält also das Proton besser am Phenolation als am aromatisch gebundenen Stickstoffatom. Im Falle der Verbin-

¹⁾ *R. Berg*, Oxinbuch.

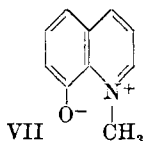
²⁾ *G. 69*, 24 (1939).

dung VI müssen wir jedoch bei der Dissoziation zusätzliche Arbeit zur Überwindung der *Coulomb'schen* Anziehung des Protons durch den O⁻ aufwenden. Diese Arbeit beträgt, abgeleitet aus einer von *G. Schwarzenbach*¹⁾ empirisch gefundenen Gesetzmässigkeit, für das 8-Oxychinolin mit einem Stickstoff-Sauerstoffabstand von etwa 2,8 Å 11100 cal. Wir müssen also zur Ablösung des Protons von der Form VI 6700 + 11100 = 17800 cal aufwenden, also mehr als zur Ablösung des Protons vom O⁻. In Wasser ist demnach die Ammoniumphenolat-form VI die beständigere. In einer Lösung des 8-Oxychinolins stehen diese beiden Formen in einem Gleichgewicht, wobei je nach Grösse der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels dieses Gleichgewicht zugunsten der einen oder der anderen Form verschoben ist. Mit dieser Annahme werden die oben angeführten Reaktionen verständlich:

1. Bei Zusatz von Wasser zu einer farblosen Lösung des 8-Oxychinolins wird das Gleichgewicht von der farblosen Form III zugunsten der gelben Form VI verschoben.

2. Die leichte Bromierbarkeit in wässriger Lösung erklärt sich durch die starke Negativierung der Stellen 5 und 7 durch den eine negative Ladung tragenden Sauerstoff in Stellung 8.

3. Die Reaktion mit Diazomethan: Unserer Ansicht nach entsteht hier nicht der von *G. Caronna* und *B. Sansoni* vermutete Körper V, sondern die N-Methylverbindung VII. Das 8-Oxychinolin



reagiert unter diesen Bedingungen in der Form VI. Dafür sprechen folgende Tatsachen:

1. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 115°. Dieser Schmelzpunkt ist relativ hoch, verglichen mit demjenigen des O-Methyläthers, 46°.

2. Die Leichtlöslichkeit in Wasser.

3. Die Beobachtung, dass sich die Farbe solcher Lösungen bei Zusatz von Lauge nicht ändert, während bei Säurezusatz die Farbe in ein helles Gelb umschlägt. In saurem Medium wird am O⁻ ein Proton angelagert, während basische Reagentien auf die Molekel keinen Einfluss haben können.

4. Die Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol.

5. Unterwirft man diese Verbindung der trockenen Destillation, so geht in geringer Menge ein Öl über, das mit Pikrinsäure ein Pikrat liefert vom Zersetzungspunkt 142 bis 148°, dessen Aussehen und Verhalten übereinstimmt mit dem zum Vergleich hergestellten Pikrat des 8-Oxychinolin-methyläthers²⁾. Diese Umsetzung entspricht dem Abbau quartärer Ammoniumbasen nach *Hofmann*.

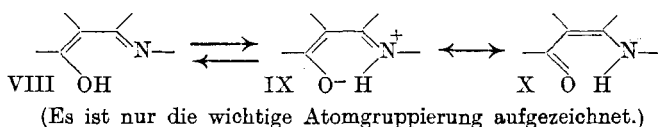
Zur Ergänzung sei bemerkt, dass das 8-Oxychinolin mit Dimethylsulfat den O-Methyläther liefert, denn hier tritt die Methylierung am Phenolation ein.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **173**, 133 (1936).

²⁾ Vgl. *Kaufmann* und *Rothlin*, B. **49**, 581 (1916).

Die Struktur von Verbindungen mit der für das 5-Oxy-4-azaphenanthren typischen Atomanordnung ist von *R. Kuhn*¹⁾ in einer Arbeit über „Polare Ringe im Gefüge organischer Farbstoffe“ und in weiteren Arbeiten von *R. Kuhn*²⁾³⁾ und *K. von Auwers*⁴⁾ diskutiert worden. Ergänzt werden diese Betrachtungen durch die neuere Arbeit von *F. Arndt* und *B. Eistert* über die Carbonamidgruppe⁵⁾.

Wir erhalten danach folgendes Strukturbild für das 5-Oxy-4-azaphenanthren: Es sind auch hier zwei prototrope Formen zu betrachten: eine OH-Form und NH-Form. Die OH-Form lässt sich durch die eine Formel VIII darstellen, während wir zur Beschreibung der NH-Form die beiden elektromeren Formeln IX und X benötigen.



Zur Beurteilung des Gleichgewichtes $\text{VIII} \rightleftharpoons (\text{IX} \longleftrightarrow \text{X})$ vergleichen wir zunächst wie beim 8-Oxychinolin die freie Dissoziationsarbeit für die Form VIII und für die fiktive Form IX. Die zusätzliche Arbeit infolge *Coulomb*'scher Anziehung beträgt wegen des etwas kleineren Abstandes N-O, 2,4 Å, hier noch mehr als beim 8-Oxychinolin, nämlich 13300 cal, sodass hier die NH-Form noch mehr begünstigt ist. Zur Dissoziation der andern Grenzform X müsste ebenfalls mehr Energie aufgewandt werden, als zur Dissoziation der Oxyform VIII. Zudem ist die wahre Struktur der NH-Form gegenüber den beiden Grenzstrukturen um den Betrag der Resonanzenergie stabiler, sodass wir wohl annehmen dürfen, dass Verbindungen mit dieser Atomanordnung der NH-Form entsprechend in Erscheinung treten werden. In Übereinstimmung damit ist das reaktive Verhalten dieser Körper:

1. Es sind äusserst schwache Säuren.
2. Sie sind schwer methylierbar. Beim 5-Oxy-4-azaphenanthren ist uns die Methylierung nicht geglückt. *R. Kuhn* findet bei den Phtalonen⁶⁾ ausschliesslich Methylierung am Stickstoff.
3. Das 5-Oxy-4-azaphenanthren ist ebenso leicht dibromierbar wie das 8-Oxychinolin. Es gilt hier die gleiche Erklärung wie dort. Es entsteht vermutlich das 6,8-Dibrom-5-oxy-4-azaphenanthren.

Aus diesen Resultaten über die Struktur der beiden Verbindungen lässt sich in bezug auf die Metallsalzbildung folgendes ableiten:

¹⁾ Naturwiss. **20**, 618 (1932).

²⁾ *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 155 (1935).

³⁾ *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 147 (1935).

⁴⁾ *K. v. Auwers*, A. **505**, 283 (1933).

⁵⁾ B. **71**, 2040 (1938).

⁶⁾ *R. Kuhn* und *F. Bär*, A. **516**, 155 (1935).

¹) Am. Soc. **52**, 4528 (1930).

vollkommen farblos war. Wir haben deshalb die Synthese der amerikanischen Autoren wiederholt und zunächst ebenfalls den gelben Körper erhalten. Dieser wird aber bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schliesslich auch farblos. Die Identität wurde durch Schmelzpunkt, Krystallform, Fluoreszenz im U.V. und durch Mischschmelzpunkt erwiesen. Die ursprünglich gelbe Färbung gehört einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung an¹⁾. Dass bei der Überführung dieser Sulfosäure in die entsprechende Oxy- resp. Aminverbindung durch Alkalischmelze bzw. Behandeln mit Ammoniak keine Umlagerungen erfolgen, lässt sich dadurch beweisen, dass das Aminoderviat durch Diazotieren und darauffolgende Behandlung mit Naturkupfer in konz. HCl nach *Sandmeyer* in das eben erwähnte 5-Chlor-4-azaphenanthren übergeht, während durch Verkochung der Diazoniumsalzlösung ein mit dem aus der Alkalischmelze der Sulfosäure erhaltenen Oxykörper identisches Produkt resultiert.

4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5).

34 g Naphtylamin-sulfonsaures Natrium, 60 g Glycerin, 15,5 g Nitrobenzol, 26 g konz. Schwefelsäure und 65 g Phosphorsäure (84%) [der Zusatz von Phosphorsäure erwies sich als äusserst günstig zur Erzielung eines sauberen Produktes] werden 24 Stunden unter Rühren am Rückfluss auf 140—150° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird heiss in 2 l Wasser gegossen, auf ein Stofffilter abgenutscht und einmal mit heissem Wasser gewaschen. Die rohe Sulfosäure wird zur Entfernung von noch nicht umgesetzter Naphtylamin-sulfonsäure mit einer Dichromatlösung (3 g Natriumdichromat in 1 l Wasser) gekocht, dann filtriert und in möglichst wenig konz. Ammoniak heiss gelöst. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in diese Lösung wird die 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) gefällt und am besten durch mehrmaliges Dekantieren von schwarzen, äusserst fein verteilten Nebenprodukten befreit. Es werden so 22 g nur noch schwach bräunliche Sulfosäure erhalten. Sie krystallisiert aus viel Wasser unter Zusatz von Tierkohle in vollkommen farblosen Nadeln.

Diese zeigen unter gekreuzten Nicols Auslöschung bei 44° zur Längsachse der Nadeln.

Im U.V. wird intensive hellblaue Fluoreszenz beobachtet.

5,270; 4,194 mg Subst. gaben 11,67; 9,27 mg CO₂ und 1,68; 1,35 mg H₂O

4,976; 5,691 mg Subst. gaben 4,22; 4,85 mg BaSO₄

C₁₃H₉O₃NS Ber. C 60,20 H 3,50 S 13,6%

Gef. „ 60,45; 60,33 „ 3,57; 3,60 „ 11,65; 11,70%

5-Oxy-4-azaphenanthren.

Im Kupfereinsatz eines Autoklaven werden festes Kalium- und Natriumhydroxyd, je 30 g, geschmolzen und bei 220° die schwach feuchte 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5), 10 g, unter gutem Rühren eingetragen. Nach Einsetzen in den Autoklaven und Verdrängen der Luft durch Stickstoff wird 2 Stunden auf 260—270° erwärmt. Der Autoklav wird, wenn auf 220° abgekühlt, geöffnet, das Reaktionsprodukt in eine Reibschale gegossen, zerkleinert und in 250 cm³ wässrige Salzsäure 1:1 eingetragen. Die salzsaure Lösung wird mit 1 g Tierkohle gekocht und heiss filtriert. Beim Erkalten krystallisieren 5,5 g 5-Oxy-4-azaphenanthren-hydrochlorid aus, in feinen gelben Nadeln. Weitere 1,5 g Oxykörper werden beim Neutralisieren der Mutterlauge erhalten.

Unter gekreuzten Nicols zeigt das Hydrochlorid Auslöschung bei 19° zur Nadelrichtung.

Die Fluoreszenz im U.V. ist hell gelbgrün.

Durch Lösen des Hydrochlorids in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Natronlauge wird der Oxykörper erhalten. Weitere Reinigung erreicht man durch Sublimation im Hochvakuum und Krystallisieren aus Toluol. Das 5-Oxy-4-azaphenanthren krystallisiert aus Toluol in feinen gelben Nadeln von Smp. 104—105°.

¹⁾ Siehe S. 1463.

Im U.V. zeigen diese hell-gelborange Fluoreszenz.

5,894; 5,562 mg Subst. gaben 17,32; 16,35 mg CO₂ und 2,43; 2,23 mg H₂O
3,970; 4,230 mg Subst. gaben 0,239; 0,255 cm³ N₂ (15°, 744 mm; 12°, 742 mm)

C₁₃H₉ON Ber. C 79,97 H 4,67 N 7,18%
Gef. „ 80,11; 80,21 „ 4,61; 4,49 „ 7,00; 6,98%

Mit einer konz. Lösung von Natriumalkoholat in Alkohol tritt Salzbildung ein, erkenntlich am Auftreten einer starken gelbgrünen Fluoreszenz im U.V. Diese verschwindet wieder beim Verdünnen mit Alkohol.

Beim Behandeln der schwefelsauren Lösung mit Bromwasser entsteht quantitativ ein Dibromderivat, in dem wir, in Anlehnung an die Reaktion beim 8-Oxychinolin, das 6,8-Dibrom-5-oxy-4-azaphenanthren vermuten. Es krystallisiert aus Alkohol in orangen verfilzten Nadeln vom Smp. 243°. Im U.V. fluoresziert es wie der Oxykörper hellgelb-orange.

10,182; 10,916 mg Subst. gaben 0,380; 0,396 cm³ N₂ (24°, 739 mm; 24°, 744 mm)
C₁₃H₇ONBr₂ Ber. N 3,98 Gef. N 4,17; 4,08%

Versuche zur Darstellung des 5-Methoxy-4-azaphenanthrens.

Die Methylierung des 5-Oxy-4-azaphenanthrens ist uns auf keine Weise geglückt. Versucht wurde die Methylierung mit Methyljodid, mit Dimethylsulfat auf gewöhnliche Art und nach der Methode von R. Kuhn und F. Bär¹⁾ durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz in siedendem Toluol. Ferner zeitigte der Versuch, das Chlor im 5-Chlor-4-azaphenanthren mit Kobaltoxyd und Braunstein in Methanol²⁾ durch Methoxyl zu ersetzen, keinen Erfolg. Auch auf dem Wege: 8-Oxynaphtylamin-(1) → 8-Methoxy-naphtylamin-(1) → 5-Methoxy-4-azaphenanthren ist uns infolge Versagens der Chinolinsynthese nach Skraup die Darstellung nicht geglückt.

In Ergänzung zu einer Arbeit von F. Fichter und R. Gageur³⁾ haben wir gefunden, dass bei der Destillation des 8-Acetaminonaphtol-(1) im Vakuum Wasserabspaltung unter Bildung des μ -Methylnaphto-perioxazols eintritt. Dieses nimmt jedoch beim Umkrystallisieren aus Alkohol und beim Liegen an der Luft sofort wieder Wasser auf und bildet das 8-Acetaminonaphtol-(1) zurück.

μ -Methylnaphto-perioxazol: Smp. 78°.

5-Amino-4-azaphenanthren.

10,4 g 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5), 4,8 g nitrobenzolsulfonsaures Natrium, 50 cm³ konz. Ammoniak und 0,2 g Kupferbronze werden in einer Stahlbombe gut vermischt und 3 Stunden auf 300° erwärmt. Nach dem Abkühlen und Öffnen wird der Bombeninhalt mit Wasser herausgespült und filtriert. Das Rohprodukt, 6,2 g, wird im Hochvakuum sublimiert. Man erhält daraus 3 g gelbes Sublimat. Zur weiteren Reinigung wird nacheinander aus Petroläther und Methanol umkrystallisiert, in Eisessig gelöst und mit Wasser gefällt und aus Chlorbenzol oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt krystallisiert in Blättchen und ist grünlich gelb. Im Mikroskop erscheinen vor allem Parallelogramme mit einem Winkel von 85°, die parallel einer Kante Auslöschung zeigen.

Fluoreszenz im U.V. schwach orange.

Smp. 85—86°⁴⁾.

Das 5-Amino-4-azaphenanthren lässt sich nach der Methode von H. Erlenmeyer und H. Ueberwasser⁵⁾ diazotieren.

¹⁾ R. Kuhn und F. Bär, A. 516, 155 (1935).

²⁾ O. H. Johnson und C. S. Hamilton, Am. Soc. 63, 2867 (1941).

³⁾ B. 39, 3331 (1906).

⁴⁾ Da infolge Abberufung in den Militärdienst diese Untersuchungen haben unterbrochen werden müssen, können Analysenresultate erst in einer ergänzenden Publikation bekanntgegeben werden.

⁵⁾ Helv. 23, 328 (1940).

Beim Verkochen der Diazoniumsalzlösung erhält man das oben erwähnte 5-Oxy-4-azaphenanthren.

Durch Behandeln mit Naturkupfer in bei -10° gesättigter Salzsäure erhält man das 5-Chlor-4-azaphenanthren.

5-Chlor-4-azaphenanthren.

Einfacher als wie soeben beschrieben wird das 5-Chlor-4-azaphenanthren folgendermassen erhalten: 5,2 g 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5), 5 g Arsen(V)-oxyd, etwas Naturkupfer und 50 cm³ konz. Salzsäure werden im Bombenrohr eingeschmolzen und 6 Stunden auf 250—260° erwärmt. Die Reaktionslösung wird filtriert und aus dem Filtrat mit Natriumacetat 3,6 g 5-Chlor-4-azaphenanthren gefällt. Es wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Aus Alkohol farblose Blättchen, beinahe rechteckig, unter gekreuzten Nicols Auslöschung parallel einer Kante. Smp. 84—85°.

Fluoreszenz im U.V. schwach purpur.

Über den Vergleich mit dem Produkt von *C. C. Steele* und *R. Adams*¹⁾ siehe S. 1460ff. Die gelbe Farbe des *Stealeschen* Produktes rührt wahrscheinlich von einem Dichlorderivat her, da bei der Chlorierung von α -Nitronaphtalin auch Dichlor-nitronaphtalin entsteht, das schwer vom Monochlorderivat zu trennen ist.

4,792 g Subst. gaben 0,262 cm³ N₂ (14°, 747 mm)

C₁₃H₉NCl Ber. N 6,56 Gef. N 6,39%

Körper vom Smp. 263—267°.

Wird 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) mit konz. Bromwasserstoffsäure und Arsen-säure im Bombenrohr erhitzt, so resultiert vor allem 4-Azaphenanthren. Davon lässt sich infolge ihrer geringen Löslichkeit in Säuren eine halogenhaltige Verbindung abtrennen. Sie krystallisiert aus Alkohol in länglichen Blättchen, die im Polarisationsmikroskop bei einem Winkel von 48° zur Längsrichtung Auslöschung zeigen.

Fluoreszenz im U.V. schwach blau.

Bei 224° wandeln sich die Blättchen durch Sublimation in grössere isometrische Kry-stalle um, die bei 263—267° schmelzen. Unsere Vermutung, es handle sich hier um das 5-Brom-4-azaphenanthren, konnte infolge der erhaltenen Analysenresultate nicht bestätigt werden. Wir beabsichtigen in einer ergänzenden Arbeit auf diese Verbindung zurückzu-kommen.

4-Azaphenanthren.

Wird 4-Azaphenanthren-sulfonsäure-(5) mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 250° erwärmt, so erhält man 4-Azaphenanthren. Smp. 51—52° aus Alkohol krystallisiert²⁾.

5,898 mg Subst. gaben 0,397 cm³ N₂ (25°, 746 mm)

C₁₃H₉N Ber. N 7,81 Gef. N 7,58%

Herrn Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* danken wir für das rege Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat.

Ebenso sind wir Herrn Dr. *W. Theilheimer* für seine zeitweilige Mithilfe zu Dank ver-pflichtet.

Universität Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ Am. Soc. 52, 4528 (1930).

²⁾ Vgl. *Skraup* und *Cobenzl*, M. 4, 460 (1883); *Skraup*, M. 2, 163 (1881).