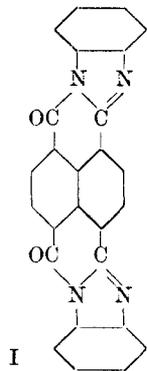


165. Über die Darstellung von Naphthoylen-imidazolinen

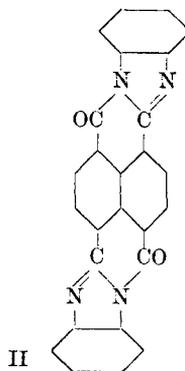
von Hans Eduard Fierz-David und Carlo Rossi.

(21. IX. 38.)

Im Jahre 1926 brachte die *I. G. Farbenindustrie A.G.* einen neuen Küpenfarbstoff auf den Markt, welcher die Bezeichnung Indanthrenscharlach 2G trägt. Dieses Produkt zeichnet sich durch ausgezeichnete Echtheiten aus, insbesondere Lichtechtheit und Koch-echtheit. Daneben hat es auch den Vorteil, dass es keine sogenannten Faserschädigungen zeigt, d. h. das Fasermaterial wird auch bei lange anhaltender Belichtung nicht brüchig. Es war verhältnismässig leicht, an Hand der Patentliteratur einen Schluss auf die Konstitution des Farbstoffes zu ziehen. Er stellt das Kondensationsprodukt dar, erhalten aus einer Molekel 1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure einerseits und aus zwei Molekeln 1,2-Diaminobenzol(o-Phenylendiamin). Wie die untenstehenden Formelbilder zeigen, existiert die Verbindung in zwei Modifikationen. Diese können durch verschiedene Methoden verhältnismässig leicht getrennt werden¹⁾.



I
cis-Form des
Naphthoylen-di-benzimidazols
blauerer nicht interessanter
Küpenfarbstoff



II
trans-Form des
Naphthoylen-di-benzimidazols
Indanthrenbrillantorange GR

Gemisch der beiden Isomeren = Indanthrenscharlach 2G

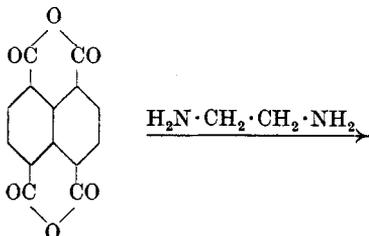
Das cis-Isomere, Formel I, ist ein blauerer, ziemlich stumpfer Küpenfarbstoff, der keine technische Bedeutung erlangt hat, wogegen

¹⁾ D.R.P. 430 632, Frdl. 15, 788 (1926), Indanthrenscharlach 2G. Trennung der beiden Isomeren, siehe *Fierz-David*, Ergänzungsband der „Künstlichen Organischen Farbstoffe“, S. 105.

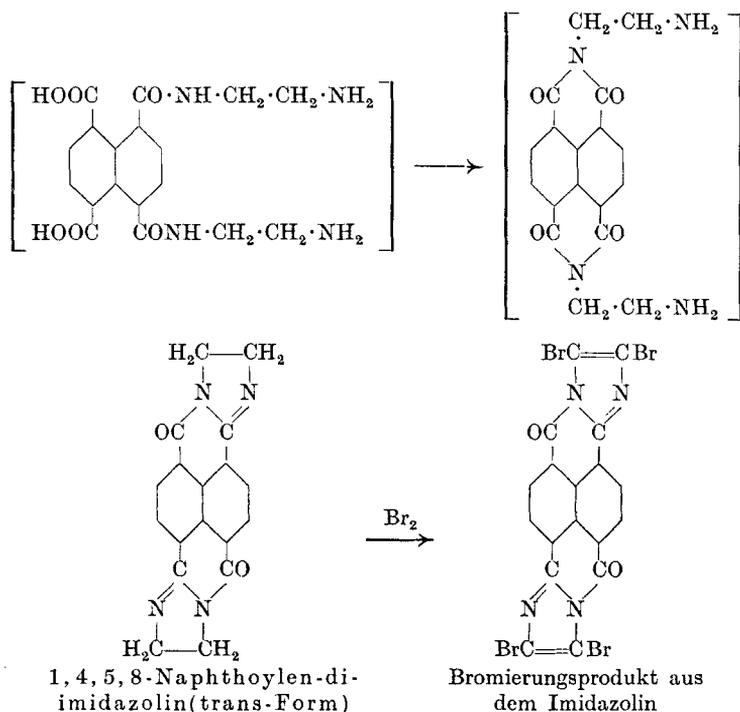
das trans-Isomere, Formel II, ein sehr lebhaftes Orange darstellt, welches, neben hervorragenden Eigenschaften, ebenfalls keine Faserschädigung zeigt. Es ist unter dem Namen Indanthrenbrilliantorange GR im Handel. Neben diesen Handelsprodukten, Gemisch der beiden Stereoisomeren und der reinen trans-Form, sind noch zahlreiche analoge Verbindungen patentrechtlich geschützt worden, die die erste Darstellungsmethode schützen sollen. Obschon diese keine technische Bedeutung erlangt haben, zeigen sie doch, dass es möglich ist, Benzimidazole auf recht verschiedenen Wegen zu erhalten.

Es schien nun interessant, zu versuchen, den Grundkörper dieser Farbstoffgruppe, das Naphthoylen-di-imidazolin herzustellen und seine Eigenschaften kennen zu lernen. Vorversuche zeigten, dass es jedenfalls schwierig sein würde, einfach aus 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure und Äthylendiamin durch Kondensation das gewünschte Imidazolin herzustellen¹⁾. Die ersten Versuche schienen diese Tatsache zunächst zu bestätigen, und wir haben deshalb eine ganze Anzahl von Versuchen unternommen, um zu dem gewünschten Imidazolin zu gelangen. Dabei benützten wir auch, um Modellversuche zu erhalten, die 1,8-Naphthalsäure, in der Hoffnung, aus den so gewonnenen Ergebnissen einen Einblick in die Reaktionsmöglichkeiten zu gewinnen. Es hat sich aber gezeigt, dass Reaktionen, die bei der 1,8-Naphthalsäure verhältnismässig leicht gelingen, bei der 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure sehr oft versagen, oft gerade in der entscheidenden letzten, oder vorletzten Reaktionsstufe. Die erhaltenen negativen Ergebnisse veranlassten uns deshalb, die direkte Kondensation der Naphthalin-tetracarbonsäure wieder aufzunehmen, indem wir 1,2-Äthylendiamin direkt mit der Tetracarbonsäure in Reaktion brachten. Es zeigte sich, dass unerwarteterweise diese Kondensation unter gewissen Bedingungen recht glatt verläuft und dass sich das gesuchte Di-imidazolin in einer Ausbeute von gegen 75% erhalten lässt.

Darstellung des Naphthoylen-di-imidazolins aus Naphthalintetracarbonsäure-(1,4,5,8) und 1,2-Äthylendiamin:



¹⁾ *J. v. Braun*, asymmetrische Acylderivate aliphatischer Diamine, B. **67**, 1056 (1936).



Das 1,4,5,8-Naphthoylen-di-imidazolin stellt eine relativ schwach gefärbte Verbindung dar, die sich leicht verküpen lässt. Dagegen ist sie so stark basisch, dass sie keinen Küpenfarbstoffcharakter aufweist. Halogenierte Verbindungen dagegen sind bedeutend stärker gefärbt, braungelb, und ziehen auf Baumwolle aus der Hyposulfitküpe ziemlich leicht auf. Die erhaltenen Töne sind jedoch unecht und daher technisch nicht interessant.

Bei unseren Versuchen, Imidazoline nach verschiedenen Methoden zu erhalten, wurde eine grosse Zahl neuer Verbindungen hergestellt, über die im experimentellen Teil berichtet wird. Wir wählten ganz verschiedene Wege, um zum Ziel zu kommen. Die nachfolgenden Reaktionsschematas zeigen, wie wir vorgegangen sind. Im Versuchsteil findet man die nötigen experimentellen Angaben.

Experimenteller Teil.

Naphthoylen-di-imidazolin.

50 g rohes Oxydationsprodukt des Pyrens wurden im Mörser fein verrieben, mit etwas Alkohol angetzt und dann mit wenig Wasser gut angeteigt. Die Paste wurde darauf in 2 Liter Wasser fein aufgeschlemmt und dazu auf einmal eine Lösung von 200 g Äthylendiamin in 2 Liter Wasser gegossen. Unter Zugabe von

500 g Eis wurden nun langsam 400 cm³ konz. Salzsäure zugetropft. Durch Zugabe von 2-n. Sodalösung wurde darauf die Lösung wieder schwach alkalisch gemacht und dann eine Woche auf dem Wasserbad auf 80—81° erhitzt.

In dieser Zeit schied sich ein helloranger pulveriger Niederschlag aus, welcher abfiltriert und mit 2-n. Salzsäure kalt ausgezogen wurde.

Aus der salzsauren Lösung erhält man das Naphthoylen-diimidazolin durch Fällen mit 2-n. Sodalösung bei Siedehitze in kristalliner Form zurück.

Diese Aufarbeitung ergab eine erste Fraktion von Naphthoylen-diimidazolin von 12,3 g und einen Rückstand von 15,4 g.

Das gelb gefärbte Filtrat scheidet durch Erhitzen zum Sieden am Rückfluss während drei Tagen eine zweite Portion der Base in grobkristalliner analysenreiner Form aus.

Erhalten: 17,7 g.

Die Totalausbeute an Naphthoylen-diimidazolin beträgt demnach 30,0 g entsprechend 50,9%.

Das Filtrat scheidet beim Weitererhitzen keine Base mehr aus.

In einem zweiten analogen Ansatz wurde eine Ausbeute von 75% erzielt.

$C_{18}H_{12}O_2N_4$ (316,1)	Ber. C 68,33	H 3,82	N 17,72%
	Gef. „ 68,21	„ 3,85	„ 17,45%

Pikrat.

Versetzt man eine siedende Eisessiglösung von Naphthoylen-diimidazolin mit einer heißen Eisessiglösung von Pikrinsäure, so bildet sich ein orange gefärbtes, kristallines Pikrat, welches aus Eisessig umkristallisiert werden kann.

Die Verbindung sintert bei 250° korr. langsam zusammen, ohne bei weiterem Erhitzen scharf zu schmelzen.

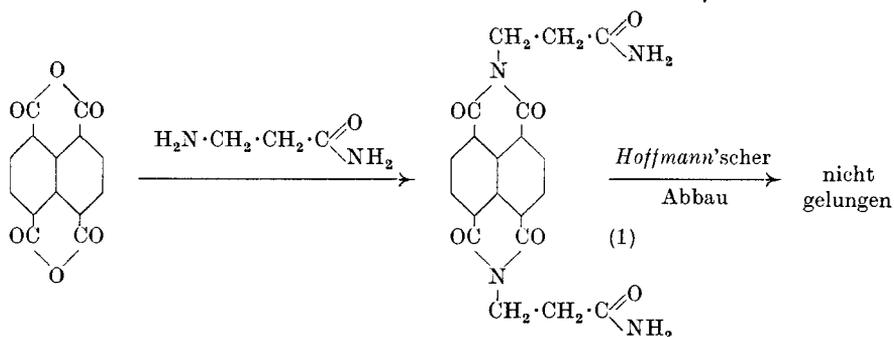
$C_{30}H_{18}O_{16}N_{10}$ (774,22)	Ber. C 46,5	H 2,34	N 18,09%
	Gef. „ 46,7	„ 2,30	„ 17,80%

Eigenschaften des Naphthoylen-diimidazolins.

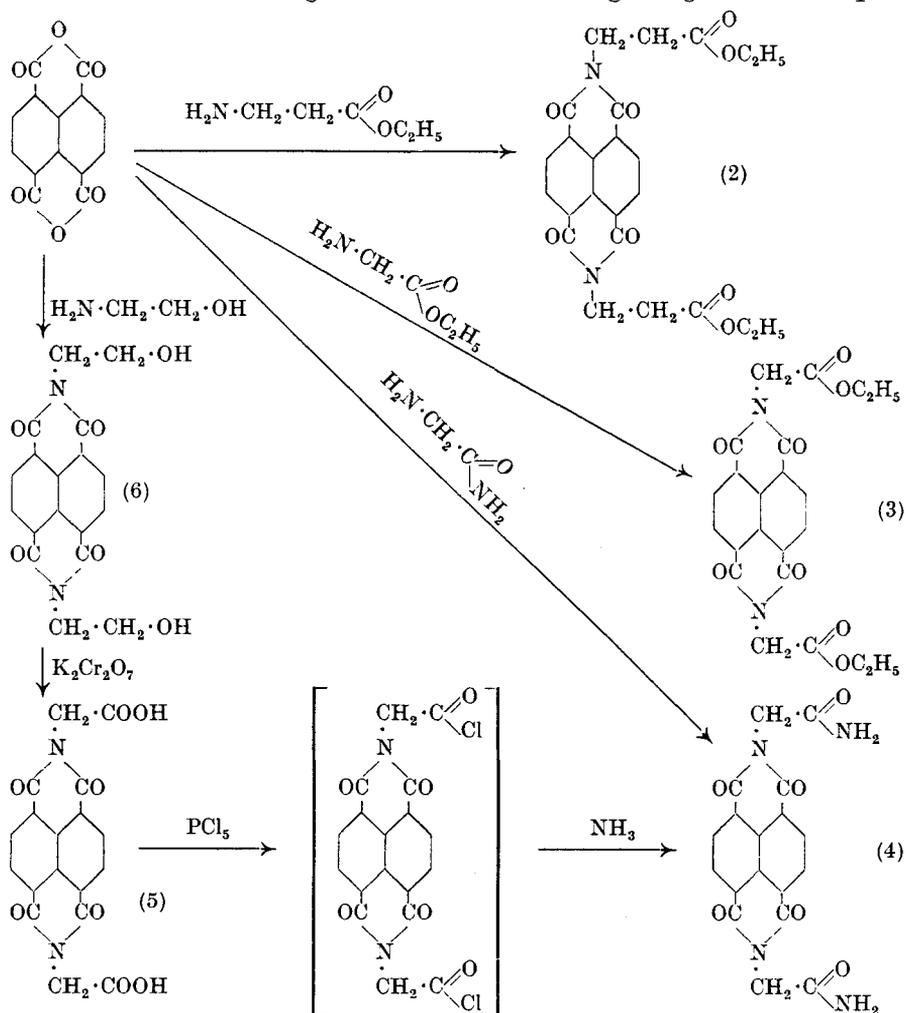
Das Naphthoylen-diimidazolin stellt gelborange mikroskopische Blättchen dar. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich relativ schlecht. Am besten wird es von siedendem Nitrobenzol und siedendem Trichlorbenzol gelöst. Verdünnte Mineralsäure löst es in der Kälte relativ leicht zu einer klaren gelben Lösung auf, woraus es durch Soda oder Lauge unverändert, in Form von voluminösen amorphen gelben Flocken wieder gefällt werden kann.

Überschüttet man das gelbe Imidazolin mit alkalischer Hyposulfitlösung, so schlägt die Farbe momentan in Dunkelrot um, ohne dass dabei aber Lösung eintritt (unlösliche Alkaliverbindung des Leukokörpers).

I. Versuche zur Synthese des Naphthoylen-di-imidazolins, mit Hoffmann'schem Säureamidabbau als Endstufe.



Im Zusammenhang mit dem ersten Weg dargestellte Körper.



Zur Halogenierung des Naphthoylen-di-imidazolins wurde dieses in Trichlorbenzol bei Temp. von 180—200° mit Brom versetzt. Es trat dabei eine kräftige Bromwasserstoffentwicklung ein, und aus dem erkalteten Reaktionsgemisch konnte ein Produkt aufgearbeitet werden, dessen Analysenwerte auf den Eintritt von 3 bis 4 Mol Halogen schliessen lassen.

$C_{18}H_5O_2N_4Br_3$	Ber. C 39,2	H 1,27	N 10,15	Br 43,51%
	Gef. „ 37,29	„ 1,39	„ 10,30	„ 44,85%
$C_{18}H_4O_2N_4Br_4$	Ber. „ 34,18	„ 1,27	„ 8,85	„ 50,6 %

Im Unterschied zum Ausgangskörper geht das halogenierte Produkt in alkalischer Hyposulfitlösung leicht in Lösung. Baumwolle wird aus der roten klaren Küpe in gelbbraunen bis braunen Tönen angefärbt.

Man ersieht aus der schematischen Zusammenstellung auf S. 1470, dass zur Darstellung des Körpers (1) zugleich in zwei Richtungen gearbeitet wurde. Der eine Weg führte über die direkte Amidierung mit β -Amino-propionsäure-amid zu dem Säureamid (1); der andere Gedanke verfolgte den mit Äthanolamin vorgearbeiteten Weg mit Propanolamin zu begehen.

Die Versuche wurden abgebrochen, weil gefunden wurde, dass der Imidring gegen Alkali unbeständig ist und einen *Hoffmann'schen* Abbau nicht ohne Zerstörung ertragen kann.

Versuche.

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8)]-bis- $[\beta$ -imido-propionsäure-amid] (1).

Die Darstellung des β -Amino-propionsäure-amides erfolgte nach den Angaben von *Franchimont* und *Friedmann*¹⁾ mit der Variante, dass die langwierige Aufarbeitung umgangen wurde durch Aufnahme des Rückstandes (nach dem Abdestillieren des Methylalkohols) mit Wasser. Das [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8)]-di-anhydrid wurde mit dieser wässrigen Lösung des Amines gekocht, wobei zuerst Lösung eintrat und anschliessend das Imidderivat in feinen Flocken ausfiel.

Der Körper, der in trockenem Zustande ein weisses Pulver darstellt, welches in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, ergab folgende Verbrennungswerte:

$C_{20}H_{16}O_6N_4$ (408)	Ber. C 58,81	H 3,95	N 13,72%
	Gef. „ 58,76	„ 4,16	„ 13,34%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8)]-bis- $[\beta$ -imido-propionsäure-äthylester] (2).

β -Alanin wurde nach der in „Organic Syntheses“²⁾ ausführlich ausgearbeiteten Methode, welche die Originalarbeit von *Hoogwerff* und *van Dorp*³⁾ als Grundlage hat, dargestellt.

¹⁾ R. 25, 75 (1906).

²⁾ Band XVI, S. 1.

³⁾ R. 10, 5 (1891).

Die Veresterung und die Darstellung des freien Amino-esters wurden in Analogie zu den Arbeiten von *Curtius* und *Göbel*¹⁾ über das nächst niedrige Homologe, ausgeführt.

Die Darstellung des β -Aminopropionsäure-amides ist von *Franchimont* und *Friedmann*²⁾ beschrieben worden.

Das Amin wurde in Wasser mit der theoretischen Menge [Naphthalin-tetracarbonsäure(1,4,5,8)]-di-anhydrid versetzt und die klare Lösung hierauf gekocht. Nach ca. 10 Minuten fiel das Di-imiderivat (2) aus.

Das weisse krystalline Pulver ergab folgende elementare Zusammensetzung:

$C_{24}H_{22}O_8N_2$ (466,2)	Ber. C 61,78	H 4,76	N 6,01%
	Gef. „ 61,45	„ 4,73	„ 6,15%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8)]-bis-[imidoessigsäure-äthylester] (3).

Zu einer Lösung von 3 g Glykokoll-äthylester in 50 cm³ 96-proz. Alkohol wurden 2 g rohes Oxydationsprodukt des Pyrens zugegeben, welche unter Erwärmung in Lösung gingen. Auf dem Wasserbad erwärmt, tritt äusserst rasch Ringschluss zum Imid statt.

Das Ausgeschiedene wird nach gründlichem Waschen und anschliessendem Trocknen im Dampftrockenschrank aus einem Gemisch von Benzol und Chlorbenzol umkrystallisiert, bis dass sein Smp. bei 304—305⁰ (korr.) Konstanz zeigt. Erhalten wurden 1,2 g eines weissen krystallinen Pulvers.

$C_{22}H_{18}O_8N_2$ (438)	Ber. C 60,27	H 4,14	N 6,39%
	Gef. „ 60,28	„ 4,28	„ 6,20%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8)]-bis-[imidoessigsäure] (5).

1 g Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8)-bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-diimid (6) wurde in 50 cm³ Eisessig und 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht. Zu dieser auf dem Wasserbad stehenden Lösung wurden auf einmal 23 g Kaliumbichromat, in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure und 10 cm³ Eisessig gelöst, zugegossen. Beim Weitererwärmen begann nach einer Viertelstunde die Ausscheidung von feinen glitzernden Krystallflitterchen, die sich rasch vermehrten. Nach einer halben Stunde wurde erkalten gelassen und vom Ausgeschiedenen abfiltriert. Es wurden 1 g flimmernde, schwach beige gefärbte Krystallblättchen erhalten.

Die Substanz ist in Soda löslich und daraus durch verdünnte Mineralsäure wieder fällbar.

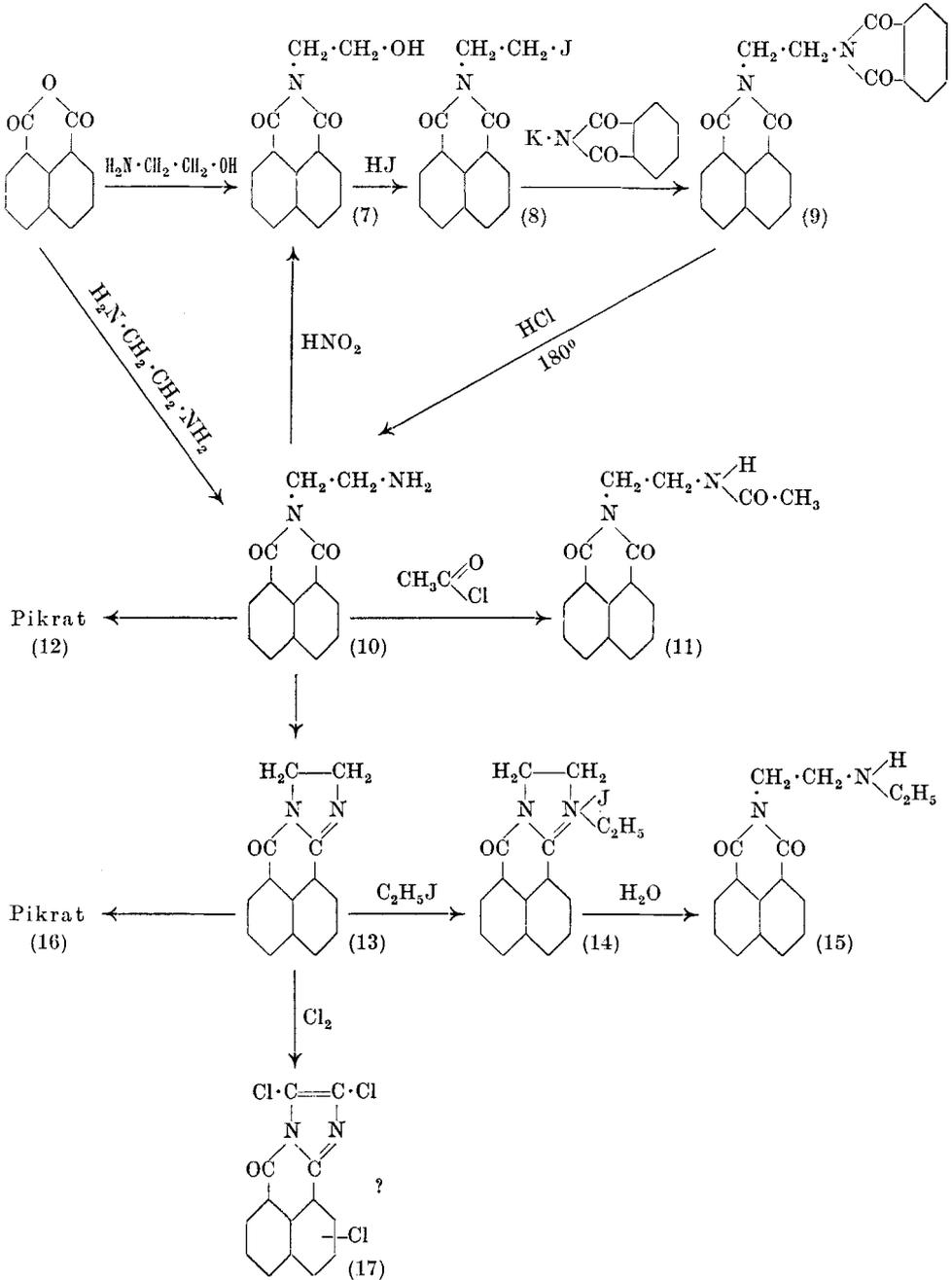
Beim Erhitzen tritt bei ca. 389⁰ Schwärzung ein.

$C_{18}H_{10}O_8N_2$ (382)	Ber. C 56,53	H 2,64	N 7,33%
	Gef. „ 56,73	„ 2,72	„ 7,46%

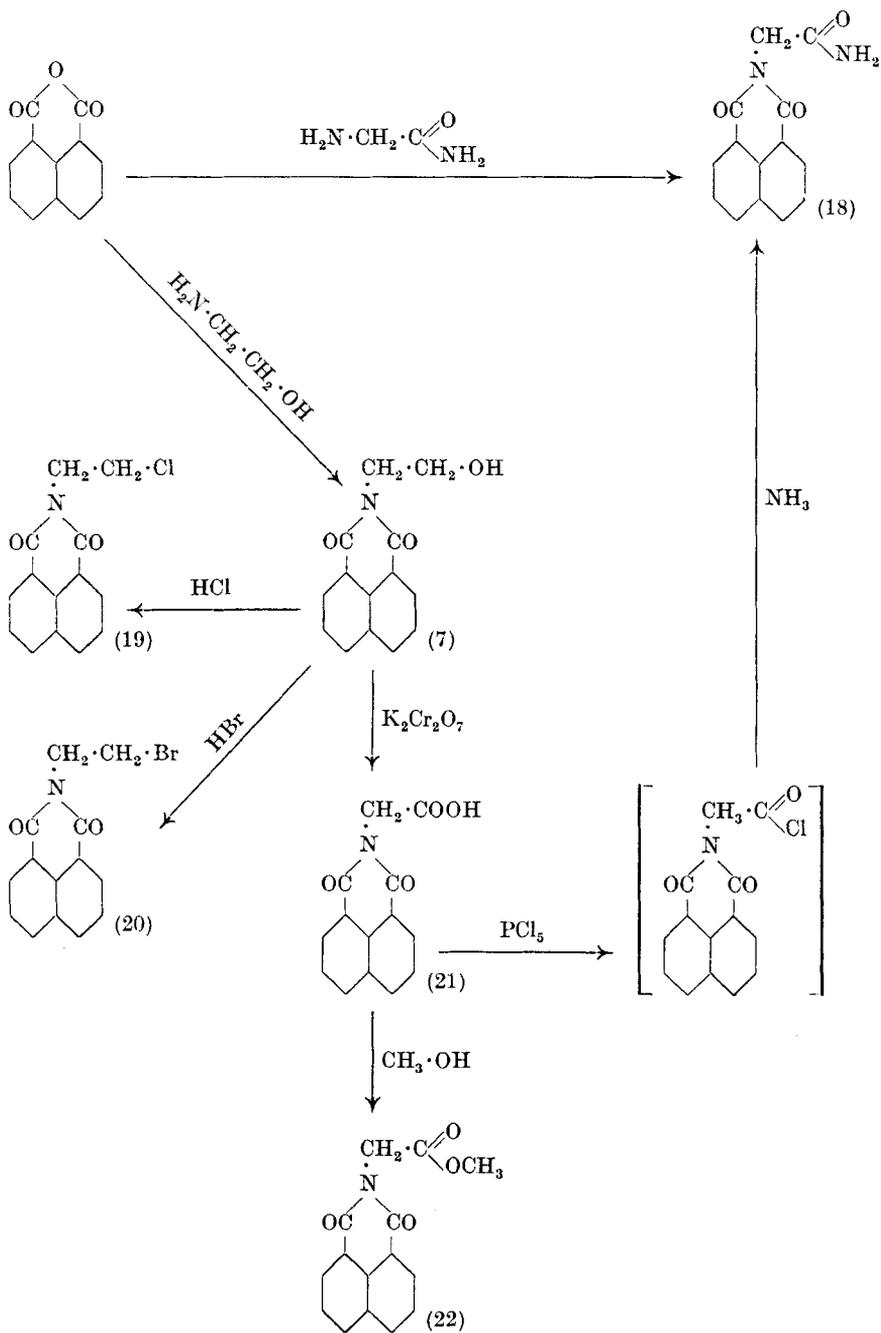
¹⁾ J. pr. [2] 37, 159 (1888).

²⁾ R. 25, 80 (1906).

II. Versuche zur Synthese des Naphthoylen-di-imidazolins mit vorgesehener Gabriel-Synthese zur Bildung der endständigen Aminogruppe.



Im Zusammenhang mit dem Weg II, aus 1,8-Naphthal-säure dargestellte Körper.



Darstellung des Diamides der [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1, 4, 5, 8)]-bis-[imido-essigsäure] (4).

Ausgehend von der [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1, 4, 5, 8)]-bis-[imido-essigsäure] (5).

Die im Versuch 5 erhaltene Säure wurde in Tetrachloräthan mittels Phosphorpentachlorid eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in konz. Ammoniaklösung gegossen, wobei sich ein graues, sandiges Pulver ausschied, welches auf der Nutsche gut mit Wasser nachgewaschen wurde.

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

$C_{18}H_{12}O_6N_2$ Ber. N 14,73 Gef. N 13,07%

Die Darstellung der gleichen Substanz durch Amidierung der Naphthalin-tetracarbonsäure mit Glycinamid ergab einen Körper mit folgenden Analysenwerten:

$C_{18}H_{12}O_6N_4$ (380) Ber. C 56,83 H 3,18 N 14,73%
Gef. „ 56,72 „ 3,46 „ 14,33%

Es wurden zuerst eine Anzahl von Versuchen mit der 1,8-Naphthalsäure unternommen, deren Ergebnisse dann bei der Verwendung der 1,4,5,8-Naphthalin-tetracarbonsäure verwertet wurden. Beim Übertragen auf die Naphthalin-tetracarbonsäure versagte die Methode kurz vor dem Ziel. Das Kondensationsprodukt mit Phthalimidkalium (26) liess sich unter den, für den analogen Körper (9) als günstig befundenen Bedingungen, nicht spalten. Höhere Temperaturen und Ersatz der konz. Salzsäure durch Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen führten zum vollständigen Abbau zu Naphthalin-tetracarbonsäure.

Die Überzeugung, dass die beiden 5-Ringe im Körper (26) der Spaltung keinen grösseren Widerstand entgegensetzen können, als er in der Verbindung (9) angetroffen worden war, und dass das Misslingen höchstwahrscheinlich der Schwerlöslichkeit zuzuschreiben war, gab Anlass zu den Versuchen, welche das Ziel verfolgten, die Substanz durch Einführung von Aminogruppen löslich zu machen.

Die Dinitrierung gelang relativ leicht; doch traten bei der Reduktion des alkalisch leicht verküpbaren Dinitrokörpers, die verschiedenartigsten Nebenreaktionen auf.

Günstiger verliefen die Versuche mit Naphthalsäure-anhydrid, weil sie insbesondere zeigten, dass eine direkte Synthese des Diimidazolins aus der Naphthalin-tetracarbonsäure-(1,4,5,8) sehr wahrscheinlich möglich ist.

Es gelang nämlich die Darstellung des Amines der Formel (10), welcher Körper von A. *Bistrzycki* und J. *Risi*¹⁾ in ihrer Arbeit über Einwirkungsprodukte von o-Diaminen auf Naphthalsäure-anhydrid vergeblich gesucht worden war.

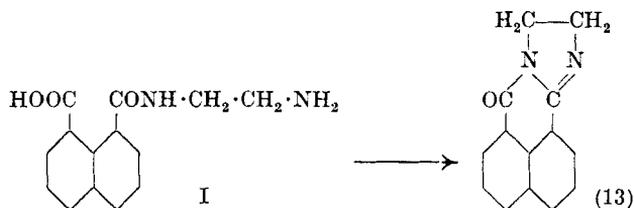
¹⁾ Helv. 8, 810 (1925).

Jene Arbeitsweise, welche *Bistrzycki* schon früher¹⁾ auf die verschiedensten Dicarbonsäure-anhydride angewandt hatte, und die von *Anderlini*²⁾ stammt, hätte den Körper (10) schwerlich ergeben können.

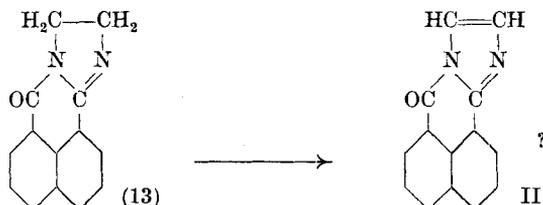
Die Darstellung dieser neuen Base gelang anschliessend auch aus Naphthalsäure-anhydrid und Äthylendiamin direkt in einer Ausbeute von 74%.

Das Auffinden der Base war mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, denn die Verbindung, welche allen Erwartungen nach fest sein müsste, erscheint anfänglich in flüssiger Form und verwandelt sich erst nach einer gewissen Zeit, die je nach dem Reinheitsgrad 10 Min. bis einige Stunden betragen kann, in die krystalline, bei ca. 132° schmelzende Modifikation, welche ihrerseits ganz unerwartet schon beim Kochen in Wasser unter Ringschluss in Naphthoylen-imidazolin (13) übergeht. (Vermutlich stellt die flüssige Form eine hydratähnliche Verbindung dar.)

Das Naphthoylen-imidazolin (13) wurde schon 1925 von *Bistrzycki* durch Erhitzen des primären Additionsproduktes I (aus Naphthalsäure-anhydrid und Äthylendiamin in alkoholischer Lösung) auf 240° erhalten, und dort, als unter dem Mikroskop farblose, im Haufwerk dagegen grünstichig gelbe Nadelchen beschrieben.



Die Beobachtung, dass die tertiäre Base (13), aus höhersiedenden Lösungsmitteln, wie o-Dichlorbenzol, umkrystallisiert, bedeutend gelber gefärbt ausfiel, als z. B. aus Benzol, führte zu der Feststellung, dass die Base erst durch Erhitzen die intensive Gelbfärbung annimmt. Das wiederholte Umkrystallisieren aus Benzol unter Tierkohlezusatz führte zu nur sehr schwach gelblich gefärbten Präparaten. Wir glauben, dass eine teilweise Dehydrierung des Imidazolins (13) zum Imidazol II die Ursache dieses Verhaltens ist.



¹⁾ Helv. 6, 519 (1923); 4, 425 (1921).

²⁾ G. 24, I, 405 (1894).

Versuche.

Darstellung von N-[β -Oxy-äthyl]-naphthalimid (7).

50 g Naphthalsäure-anhydrid vom Smp. 247° korr. werden in einer Lösung von 16,0 g Äthanolamin in 200 cm³ Wasser anderthalb Stunden zum Sieden erhitzt (Rückfluss). Nach dieser Zeit reagiert die Lösung auf Lackmus neutral. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Produkt bei 120° getrocknet.

Erhalten wurden 57,7 g, entsprechend einer Ausbeute von 95%. Der Körper ist aus Wasser krystallisierbar und wird daraus in langen feinen Nadeln erhalten. Smp. 175—176° korr.

Aus der Mutterlauge fiel beim Ansäuern mit konz. Salzsäure ein flockiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen bei 150° 2,0 g wog und den Smp. 274° korr. des Naphthalsäure-anhydrides zeigte.

C ₁₄ H ₁₁ O ₃ N (241)	Ber. C 69,99	H 4,62	N 5,83%
	Gef. „ 69,86	„ 4,59	„ 5,92%

Darstellung von N-[β -Jod-äthyl]-naphthalimid (8).

20 g des nach obigem Versuch dargestellten Äthanolimides vom Smp. 175—176° korr. wurden mit 60 g konz. Jodwasserstoffsäure während zwei Stunden im Bombenrohr auf 170—175° erhitzt.

Der Röhreninhalt wurde filtriert und der Rückstand mit Wasser gut nachgewaschen. Um eventl. durch Spaltung entstandene Naphthalsäure zu entfernen, wurde mit 50 cm³ 2-n. Natronlauge während 5 Minuten leicht aufgewärmt. Nach dem Erkalten wurde auf einer Nutsche gesammelt und mit Wasser und dann mit Alkohol so lange nachgewaschen, bis das Filtrat farblos ablief.

Erhalten wurden 27 g Trockenprodukt vom Smp. 226—227° korr.

Die weiße krystalline Substanz lässt sich leicht aus Alkohol oder Chloroform umkrystallisieren.

C ₁₄ H ₁₀ O ₂ NJ (351)	Ber. C 47,86	H 2,87	N 3,99	J 36,16%
	Gef. „ 48,11	„ 3,01	„ 3,91	„ 36,58%

Darstellung von N-[β -Phthalimido-äthyl]-naphthalimid (9).

5 g der Jodverbindung vom Smp. 226—227° korr., wie sie aus vorigem Versuch hervorgeht, wurden mit 5 g Phthalimidkalium in 50 cm³ Nitrobenzol während 5 Stunden zum Sieden erhitzt.

Die Lösung, welche in der Wärme nur einen geringen Anteil fester Phase aufweist (wahrscheinlich überschüssiges Phthalimidkalium und Kaliumjodid), erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Der Kuchen wurde mit 50 cm³ absolutem Alkohol angeteigt und dann auf einer Nutsche nachgewaschen. Darauf wurde das Produkt zur Entfernung des überschüssigen Phthalimidkaliums mit Wasser aufgekocht.

Erhalten wurde 4,6 g Kondensationsprodukt vom Smp. 237 bis 238° korr., entsprechend einer Ausbeute von 87,3%.

Das weisse krystalline Kondensationsprodukt lässt sich aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, oder besser aus Amylalkohol gut umkrystallisieren.

$C_{22}H_{14}O_4N_2$	Ber. C 71,35	H 3,81	N 7,56%
	Gef. „ 71,41	„ 3,84	„ 7,28%

Darstellung von N-[β -Amino-äthyl]-naphthalimid (10).

Durch Spaltung des Kondensationskörpers (9) mittels konz. Bromwasserstoffsäure.

5 g des Kondensationsproduktes (9) wurden mit 30 cm³ 46-proz. Bromwasserstoffsäure zweieinhalb Stunden im Bombenrohr auf 170—180° erhitzt.

Nach dem Erkalten hatte sich das Ausgangsprodukt in hellorange Flocken verwandelt. Das Bombenrohr wurde mit ca. 30 cm³ Wasser ausgespült, wodurch noch weitere Flocken ausgeschieden wurden. Die Filtration lieferte ein hellgelbes Filtrat neben einem schwach orangegefärbten Rückstand, welcher nach dem Trocknen 2,0 g wog und sich durch Mischschmelzpunkt als Phthalsäure erwies (theoretisch 2,24 g Phthalsäure).

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, darauf mit 50 cm³ Wasser versetzt und von wenig unlöslichem (Phthalsäure) abfiltriert. Die klare Lösung wurde nun solange mit konz. Natronlauge versetzt, als dabei noch eine Ausscheidung von Öltröpfchen stattfand. Nach ca. 5 Minuten hatten sich die Tröpfchen am Boden des Gefässes zusammengeballt und wandelten sich nach 2 Stunden in eine nadelige krystalline Modifikation. Die Krystalle wurden auf einem Glasfilter gut mit Wasser nachgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Erhalten wurden 1,8 g = 55% Ausbeute. Feine weisse Nadeln.

Die Base wird auch von 2-n. Natronlauge ausgeschieden, dagegen bewirkt der Zusatz von Sodalösung keine Fällung.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$	Ber. C 69,97	H 5,04	N 11,66%
	Gef. „ 69,80	„ 5,14	„ 11,60%

Darstellung der gleichen Verbindung (10) aus Naphthalsäure-anhydrid und Äthylendiamin in wässriger Lösung.

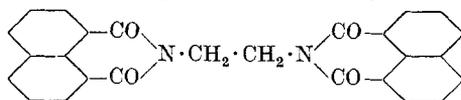
Zu einer wässrigen Lösung von 40 g Äthylendiamin in 250 g Wasser (75°) wurden portionenweise innerhalb 20 Minuten, 20 g aus konz. Schwefelsäure umgefälltes 1,8-Naphthalsäure-anhydrid, suspendiert in 100 g Wasser, hinzugefügt.

Die ersten Portionen lösten sich klar auf, doch erschien bald beim weiteren Zusatz eine feine schwammige Fällung, welche sich anfänglich auf der Oberfläche ansammelte. Die Lösung wurde weitere 10 Minuten bei 80° belassen und dann heiss abfiltriert.

Das Filtrat, welches trübe ablief, schied bald ein braun gefärbtes Öl ab.

Der Rückstand wog nach dem Trocknen 2,4 g und zeigte den Smp. 350—355° korr., der nach Umkrystallisation aus Nitrobenzol, bei 372—372° korr. Konstanz zeigte.

Dieses Nebenprodukt ergab Analysenwerte, welche auf die untenstehende Verbindung schliessen lassen, und dessen Zustandekommen man sich leicht vorstellen kann durch zweimalige Acylierung des Äthylendiamins mit Naphthalsäure-anhydrid.



$C_{26}H_{16}O_4N_2$ (420)	Ber. C 74,26	H 3,84	N 6,66%
	Gef. „ 74,49	„ 3,74	„ 6,85%

Das Öl, welches sich im Filtrat ausgeschieden hatte, erstarrte nach drei Stunden zu glitzernden Nadelchen, welche auf einer Glasnutsche gut mit Wasser nachgewaschen wurden.

Erhalten wurden 17,9 g entsprechend einer Ausbeute von 74%.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240)	Ber. C 69,97	H 5,04	N 11,66%
	Gef. „ 70,17	„ 5,00	„ 11,46%

Versucht man die Base aus Wasser umzukrystallisieren, so wandelt sie sich unter Ringschluss und Wasserabspaltung in das Naphthoylen-imidazolin (13).

Erhitzen über Nacht auf 56° bewirkt ebenfalls den Ringschluss. Der Schmelzpunkt der Verbindung hängt von der Art und Weise des Erhitzens ab und wird von der Umwandlung in das Imidazolin-derivat überlagert.

Im Schmelzpunktsapparat nach *Thiele* wurde er zu 132° gefunden.

Der Konstitutionsbeweis für diese neue Base (10) konnte durch Überführen derselben in den entsprechenden Alkohol (7) mittels salpetriger Säure erbracht werden.

1 g Base (10) vom Smp. 132—133° wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert, mit 20 cm³ 20-proz. Nitritlösung versetzt und darauf stehengelassen.

Nach ca. 5 Minuten trat eine Trübung der Flüssigkeit ein, welche bald von einer intensiven Ausscheidung weisser Flocken begleitet wurde. Nach 5-stündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wurde abfiltriert und das erhaltene Produkt aus 500 cm³ Wasser umkrystallisiert, woraus es in feinen weissen Nadeln erhalten wurde.

Die Nadeln wogen 0,2 g und wiesen den Smp. von 172—173° korr. auf.

Durch Mischprobe mit N-[β -Oxy-äthyl]-naphthalimid, s. o., konnten die Nadeln als Verbindung (7) identifiziert werden.

Zur näheren Charakterisierung wurde anschliessend noch die Acetylverbindung und das Pikrat der Base (10) dargestellt.

Acetylverbindung des N-[β -Amino-äthyl]-naphthalimids (11).

1 g N-[β -Amino-äthyl]-naphthalimid (10) vom Smp. 137—139° wurde in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter leichtem Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde von wenig Rückstand abfiltriert und darauf mit einer kalten Lösung von 2 g Acetylchlorid in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Es bildet sich rasch eine weisse gallertige Fällung, welche abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und dann im Trockenschrank getrocknet wurde. Erhalten wurden 0,65 g Substanz.

Das weisse Pulver beginnt bei 193° korr. zu sintern und backt dann beim weiteren Erhitzen immer mehr zusammen, ohne jedoch zu schmelzen.

0,3 g davon wurden aus 40 cm³ Wasser umkrystallisiert und erschienen daraus in feinen weissen Nadelchen vom Smp. 201—202° korr.

Die Acetylierung kann ebensogut in wässriger Lösung ausgeführt werden.

C ₁₆ H ₁₄ O ₃ N ₂ (282)	Ber. C 68,06	H 5,02	N 9,92%
	Gef. „ 68,28	„ 5,00	„ 9,79%

Darstellung des Pikrates der Verbindung (10).

1 g N-[β -Amino-äthyl]-naphthalimid (10) vom Smp. 137—139° wurde in 30 cm³ Wasser aufgeschlemmt und mit wenigen Tropfen 2-n. Salzsäure versetzt, so dass eben noch ein geringer Teil ungelöst blieb. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat mit einer wässrigen Lösung von 2 g Pikrinsäure in 200 cm³ versetzt, worauf sofort eine voluminöse Fällung entstand.

Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen wog das Produkt 1,1 g. Der Sinterungspunkt wurde bei 252° korr., der Smp. bei 283—284° korr. gefunden (gleichzeitig Gasentwicklung und Schwarzfärbung).

0,15 g davon wurden aus 100 cm³ Eisessig umkrystallisiert und fielen über Nacht in schön ausgebildeten Nadelchen von leuchtend gelber Farbe aus (ganz ähnlich dem Pikrat des Imidazolins (16)).

Die gelben Nadelchen sinterten bei 270° korr. und schmolzen bei 280—281° korr. unter Zersetzung und Schwärzung.

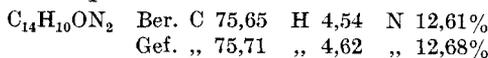
C ₂₀ H ₁₅ O ₉ N ₅ (469)	Ber. C 51,16	H 3,22	N 14,92%
	Gef. „ 51,33	„ 3,14	„ 14,75%

Darstellung von Naphthoylen-(2,3)-imidazolin (13).

Diese von *Bistrzycki*¹⁾ auf andere Weise schon dargestellte tertiäre Base kann sehr leicht aus oben beschriebenem Amin (10)

¹⁾ Helv. **8**, 810 (1925).

durch Erhitzen im Dampftrockenschrank während einiger Stunden erhalten werden. Smp. 184—185° korr.



Zur näheren Charakterisierung der Verbindung wurde anschliessend das Pikrat und das Jodäthylat dargestellt.

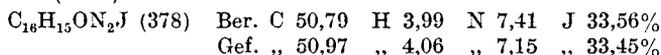
Die Verbindung (13) teilt auch die allgemeine Eigenschaft tertiärer cyclischer Basen, mit Halogen Additionsverbindungen einzugehen, und es gelingt sogar, eine relativ stabile Dibromverbindung aus Nitrobenzol umzukristallisieren.

Darstellung des Jodäthylates (14).

3 g Naphthoylen-imidazolin (13) wurden mit 10 cm³ Äthyljodid und 20 cm³ Xylol im Rohr während 10 Stunden auf 170° erhitzt.

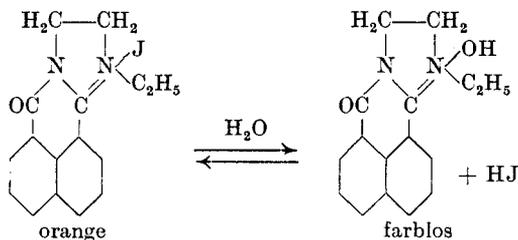
Erhalten wurden 3,3 g orangegelbes Produkt vom Smp. 280—284° korr. (Zers.).

Zweimal aus Essigsäure-anhydrid umkristallisiert, zeigte die Substanz den Smp. 286—287° korr. (Zers.).



Kaltes Wasser löst das quaternäre Salz (14) nicht auf. Erwärmt man dagegen, so tritt vollständig klare farblose Lösung ein. Beim Erkalten fallen aus der wasserhellen Lösung wieder die orangen Nadelchen, mit dem unveränderten Smp. von 286—287° korr. aus.

Dieses Verhalten wird am besten mit der Annahme einer Dissoziation nach untenstehendem Schema erklärt.



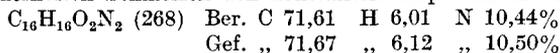
Erwärmt man dagegen das Jodäthylat längere Zeit, so wird die tertiäre Base aufgespalten, und man erhält eine neue Verbindung, für welche die Formulierung (15) dem Verhalten und den Verbrennungswerten nach am naheliegendsten sein dürfte.

2 g Jodäthylat (14) wurden in 200 cm³ Wasser 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fielen nur wenige goldgelbe Krystallnadeln aus. Nach dem Abfiltrieren davon wurde die Lösung mit 50 cm³ 2-n. Natronlauge versetzt, und schied dabei eine milchige Trübung aus, welche sich bald zu kleinen Flüssigkeitströpfchen zusammenballte. Nach einer Stunde hatte sich die Ausscheidung von selbst in den krystallinen Zustand umgewandelt. Sie wurde auf einer Glasnutsche gut mit Wasser gewaschen und darauf über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Erhalten wurden 0,93 g vom Smp. 90—92°.

Aus Petroläther liess sich die neue Base gut umkristallisieren und wurde daraus in feinen Nadeln vom Smp. 92—93° erhalten.

Beim Weitererhitzen auf 200° trat keine Gasentwicklung auf, und die Verbindung zeigte beim wiederholten Schmelzen den konstanten Smp. von 92—93°.



Darstellung des Pikrates (16).

3 g Naphthoylen-imidazolin (13) vom Smp. 184—185° korr. wurden in 50 cm³ Eisessig kalt gelöst und dazu eine ebenfalls kalte Lösung von 5 g Pikrinsäure in 100 cm³ Eisessig gefügt. Es entstand sofort eine gelbe flockige Fällung, welche auf der Nutsche mit Alkohol nachgewaschen und getrocknet, 5,85 g wog.

Das leuchtend gelbe Produkt sintert bei 284° korr. und schmilzt bei 293—294° korr. unter heftiger Gasentwicklung und Schwarzfärbung.

0,7 g davon wurden aus 300 cm³ Eisessig umkrystallisiert. Die dabei erhaltenen mikroskopischen Nadelchen zeigten einen Smp. von 294—295° korr. (Gasentwicklung und Schwärzung).

$C_{20}H_{13}O_8N_5$ (451)	Ber. C 53,22	H 2,90	N 15,52%
	Gef. „ 53,33	„ 2,92	„ 15,72%

Darstellung eines Bromadditionsproduktes des Naphthoylen-imidazolins.

3 g Naphthoylen-imidazolin (13) vom Smp. 184—185° korr. wurden in 50 cm³ kaltem Eisessig gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert und dann in eine Lösung von 8 g Brom in 50 cm³ Eisessig gegossen. Es entstand sofort eine breiartige, hellgelbe Fällung, welche auf einer Glasnutsche gesammelt und mit Eisessig und nachträglich mit Äther gut nachgewaschen wurde.

Eine Probe davon, welche durch Liegenlassen an der Luft getrocknet wurde, zeigte den Smp. 195—196° unter gleichzeitiger Gasentwicklung.

0,5 g davon wurden im Trockenschrank getrocknet und darauf aus 20 cm³ Nitrobenzol umkrystallisiert. Beim Erkalten schieden sich schön ausgebildete gelbe Nadeln aus, vom Sinterungspunkt 222° korr. und Smp. 297—300° korr. (Zersetzung).

Die Analyse stimmt annähernd auf ein Dibromadditionsprodukt.

$C_{14}H_{10}ON_2Br_2$ (382)	Ber. C 43,99	H 2,64	N 7,33	Br 41,85%
	Gef. „ 42,57	„ 2,65	„ 6,96	„ 42,87%

Das Dibromadditionsprodukt wird durch verdünnte Ammoniaklösung gespalten unter Ausscheidung des Naphthoylen-imidazolins von unverändertem Smp. 184—185° korr.

Chlorieren des Naphthoylen-imidazolins.

1 g Base (13) wurde in 100 cm³ siedendem Trichlorbenzol gelöst und mit einem trockenen Chlorstrom behandelt. Es trat anfänglich keine Chlorwasserstoffentwicklung auf. Nach 5 Minuten hatte sich an der Gefäßwand eine Kruste gelber Krystallnadeln angesetzt (vermutlich Chloradditionsprodukte). Im Verlaufe einer weiteren halben Stunde löste sich die Ausscheidung wieder auf, und parallel damit setzte auch eine deutliche Chlorwasserstoffentwicklung ein. (Die halogenierte Base hat offenbar die Fähigkeit, Additionsprodukte zu bilden, verloren.)

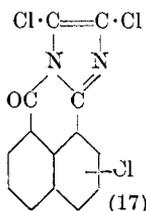
Nachdem die Chlorierung sieben Stunden weitergeführt worden war, wurde der Versuch unterbrochen und erkalten gelassen.

Da sich dabei nichts ausschied, wurde die Lösung im Vakuum auf 30 cm³ eingengt, worauf sie beim Erkalten einen Brei von orange gefärbten Krystallen ausschied.

Es wurden 0,43 g Trockenprodukt erhalten, welche bei der Behandlung mit Ammoniak keine Gewichtsabnahme zeigten und somit frei von Additionsverbindungen sein mussten.

Das Rohprodukt vom Sinterungspunkt 268° korr. und Smp. 301° korr. zeigte nach dreimaligem Umkrystallisieren aus o-Dichlorbenzol, den konstanten Smp. von 308—309° korr.

In Übereinstimmung mit der Elementaranalyse und dem allgemeinen chemischen Charakter, entspricht dem neuen Körper untenstehende Formel am besten.



$C_{14}H_9ON_2Cl_3$ (323,7)	Ber. C 51,90	H 1,56	N 8,65	Cl 32,95%
	Gef. „ 51,98	„ 1,59	„ 8,39	„ 32,96%

Darstellung von N-[β-Chlor-äthyl]-naphthalimid (19).

Der Alkohol (7) ergibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° während 2 Stunden das N-[β-Chlor-äthyl]-naphthalimid (19).

Aus Chloroform umkrystallisiert erhält man den Körper in Form von weissen feinen Kryställchen vom konstanten Smp. von 206 bis 207° korr.

$C_{14}H_{10}O_2NCl$ (259,5)	Ber. C 64,73	H 3,88	N 5,39	Cl 13,66%
	Gef. „ 64,82	„ 3,80	„ 5,54	„ 13,58%

Darstellung von N-[β-Brom-äthyl]-naphthalimid (20).

Erhitzen des Alkohols (7) mit konz. Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr auf 180° während zwei Stunden lieferte den Körper (20) ganz analog dem Chlorderivat.

Aus Chloroform umkrystallisiert erhält, man die Verbindung als weisse feine Kryställchen vom konstanten Smp. 222—223° korr.

$C_{14}H_{10}O_2NBr$ (304)	Ber. C 55,26	H 3,32	N 4,60	Br 26,29%
	Gef. „ 55,41	„ 3,38	„ 4,74	„ 26,03%

Darstellung von Naphthalimid-essigsäure (21).

4,2 g Kaliumdichromat wurden in einer Mischung von 50 cm³ Eisessig und 50 cm³ 2-n. Schwefelsäure unter Erwärmen aufgelöst.

Dazu wurden 5 g N-[β-Oxy-äthyl]-naphthalimid (7) gefügt, welche sich klar darin auflösten. Nach einer Viertelstunde Sieden hatte sich die Lösung rein dunkelgrün gefärbt.

Beim Erkalten fiel ein weisses Pulver aus, welches abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen bei 90° wog die Substanz 3,5 g, sinterte bei 183° korr. und schmolz bei 230° korr.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Tetrachloräthan wurde die Säure in schön ausgebildeten, sehr schwach gelb gefärbten Nadelchen erhalten. Eine zweite Umkrystallisation unter Tierkohlezusatz lieferte ein rein weisses Produkt vom Smp. 266—267° korr.

$C_{14}H_9O_4N$ (255) Ber. C 65,88 H 3,56 N 5,49%
Gef. „ 65,20 „ 3,32 „ 5,55%

Darstellung von Naphthalimido-essigsäure-methyl- ester (22).

0,15 g Säure vom Smp. 266—267° korr. (21) wurden mit 5 cm³ Methylalkohol und 0,2 cm³ konz. Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die ausgeschiedenen weissen Nadelchen mit wenig Methylalkohol nachgewaschen und darauf mit 10 cm³ 2-n. Sodalösung aufgeschlämmt, um den nicht veresterten Anteil der Säure zu entfernen.

Es blieben auf diese Weise 0,11 g Ester zurück vom Smp. 175—176° korr.

$C_{15}H_{11}O_4N$ (269) Ber. C 66,89 H 4,12 N 5,20%
Gef. „ 66,87 „ 4,22 „ 5,47%

Darstellung von Naphthalimido-essigsäure-amid (18).

a) durch direkte Amidierung.

0,55 g Glycinamid wurden mit 1,5 g Naphthalsäure-anhydrid vom Smp. 271—272° korr. in 100 cm³ Wasser gekocht. Nach einer halben Stunde reagierte die anfangs alkalische Lösung neutral.

Die Reaktionslösung wurde nun in 1,5 Liter siedendes Wasser gegossen, kurze Zeit aufgekocht und dann von wenig Ungelöstem abfiltriert. Aus dem Filtrat fiel beim Erkalten ein flockiger Niederschlag aus, der nach dem Trocknen 0,3 g wog.

Ein Teil davon wurde aus Trichlorbenzol umkrystallisiert und wurde daraus in feinen, weissen, mikroskopischen Nadelchen erhalten.

Das Produkt sintert unter Braunfärbung bei 306° korr. und schmilzt bei 323—324° korr. unter Schwärzung und Gasentwicklung.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ (254) Ber. C 66,12 H 3,97 N 11,02%
Gef. „ 66,15 „ 3,89 „ 11,02%

b) aus Naphthalimido-essigsäure.

0,5 g Naphthalimido-essigsäure wurden mit 20 cm³ Thionylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt. Es resultierte eine klare Lösung. Nach einer Viertelstunde wurde das überschüssige Thionylchlorid auf dem Wasserbade abdestilliert. Es blieb dabei ein bräunlich gefärbtes Öl zurück, welches beim Erkalten sofort erstarrte.

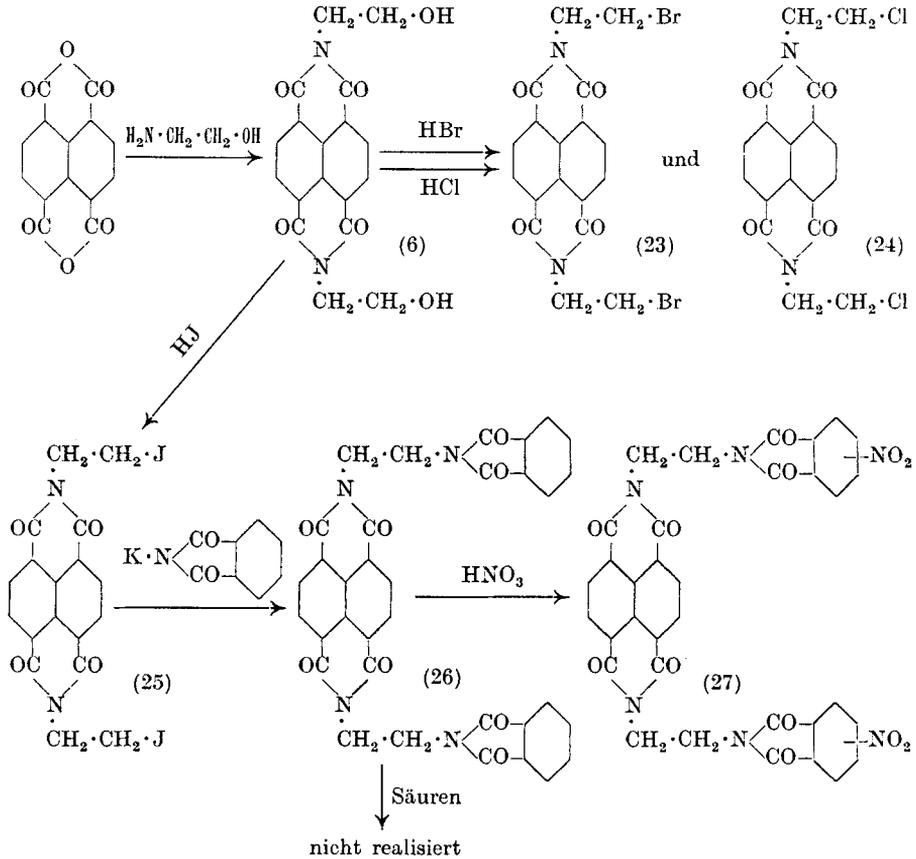
Dazu wurden nun 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gegeben und zum Sieden erhitzt. Nachdem von wenig Ungelöstem heiss abfiltriert worden war, wurde die Tetrachlorkohlenstofflösung in 100 cm³ konz. Ammoniaklösung gegossen. Es bildete sich sofort eine weisse Ausscheidung, welche abfiltriert und mit Wasser gut nachgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen wiesen die erhaltenen 0,2 g den Sinterungspunkt 308° korr. und den Smp. 317—318° korr. auf.

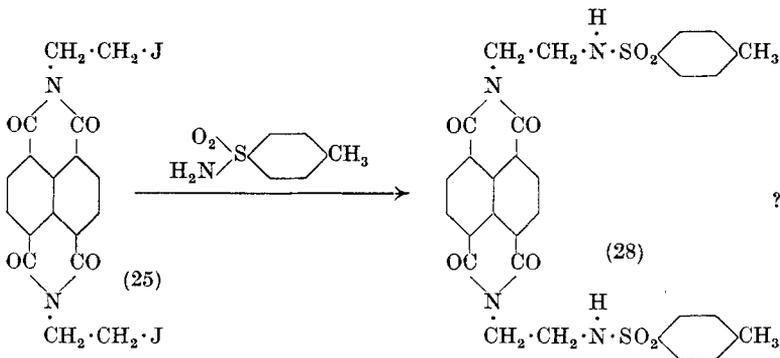
Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol unter Zusatz von Tierkohle wurde die Substanz in weissen, 2—3 mm langen Nadelchen vom Smp. 321° korr. erhalten.

$C_{14}H_{10}O_3N_2$ (254) Ber. C 66,12 H 3,97 N 11,02%
Gef. „ 65,86 „ 3,81 „ 10,92%

Anwendung der auf dem Wege II (S. 1473 und 1474) gewonnenen Resultate auf die Naphthalin-tetracarbonsäure (1, 4, 5, 8).



III. Weg: Gewinnung der endständigen Aminogruppe mittels Toluolsulfamid.



Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-
(1, 4, 5, 8)]-bis-[β -oxy-äthyl]-di-imid (6).

50 g rohes Oxydationsprodukt des Pyrens (bei 150° getrocknet) wurden in einer Lösung von 23,0 g Äthanolamin in 1 Liter Wasser eine Stunde am Rückfluss gekocht. (Theoretische Menge Amin = 22,75 g).

Nach dieser Zeit reagierte die Lösung neutral auf Lackmus und hatte schön ausgebildete, schwach gelblich gefärbte Nadeln ausgeschieden.

Um unverändert gebliebenes Tetracarbonsäure-di-anhydrid zu entfernen, wurde mit soviel 2-n. Sodalösung versetzt, bis die Lösung deutlich alkalisch reagierte, und darauf kurz aufgekocht und filtriert.

Erhalten wurden 37,0 g, entsprechend einer Ausbeute von 56 %.

Aus der Mutterlauge kann durch Ansäuern wieder 21,5 g Säureanhydrid gewonnen werden, so dass sich die effektive Ausbeute, unter Annahme, dass das Ausgangsprodukt aus reinem Naphthalin-tetracarbonsäure-di-anhydrid besteht, auf 98 % beläuft.

Führt man den Ringschluss des Di-imides in schwach essigsaurer Lösung durch, so steigt die Ausbeute auf 61 %.

Das Bis-[oxy-äthyl]-di-imid (6) fällt nach der beschriebenen Methode in analysenreiner Form aus. Es stellt 1 bis 4 mm lange glänzende Nadeln dar, welche sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auflösen. Beim Erhitzen auf 360° bleibt die Substanz unverändert.

$C_{18}H_{14}O_6N_2$ (354)	Ber. C 61,00	H 3,98	N 7,91%
	Gef. „ 60,99	„ 4,02	„ 7,71%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-
(1, 4, 5, 8)]-bis-[β -brom-äthyl]-di-imid (23).

Die Bisoxiverbindung (6) lieferte beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr bei einer Temperatur von 170—180° und einer Zeitdauer von 2 Stunden das entsprechende Dibromprodukt (23).

Aus Trichlorbenzol wurde die Substanz bis zur Konstanz ihres Schmelzpunktes umkrystallisiert, welcher bei 250—251° unkorrekt bestimmt wurde.

Die Substanz stellt weisse, feine Nadelchen dar, welche sich in den niedrig siedenden Lösungsmitteln sehr schwer lösen.

$C_{18}H_{12}O_4N_2Br_2$ (479,9)	Ber. C 45,01	H 2,52	N 5,83	Br 33,46%
	Gef. „ 46,48	„ 3,02	„ 5,99	„ 32,23%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1, 4, 5, 8)]-bis-[β -chlor-äthyl]-di-imid (24).

Ersetzt man die Bromwasserstoffsäure durch konz. Salzsäure, so erhält man das entsprechende Dichlorderivat (24), welches nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Trichlorbenzol einen Smp. von 288—289° korr. zeigt.

Man erhält dieselbe Verbindung auch durch Chlorieren mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel. (Energische Chlorwasserstoffentwicklung schon in der Kälte.)

Verhalten und Aussehen der Substanz sind ganz analog denjenigen der Bromverbindung (23).

$C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2$ (391)	Ber. C 55,24	H 3,09	N 7,16	Cl 18,14%
	Gef. „ 55,34	„ 3,22	„ 6,97	„ 18,77%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1, 4, 5, 8)]-bis-[β -jod-äthyl]-di-imid (25).

27 g Bisoxyverbindung (6) wurden in 150 cm³ konz. Jodwasserstoffsäure 3 Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit 2-n. Sodalösung kurz aufgeköcht, filtriert und getrocknet.

Gewonnen wurden 43,0 g Dijodverbindung, entsprechend einer Ausbeute von 98%. Der Smp. liegt bei 293—294° korr.

Verhalten und Aussehen der Substanz sind ganz analog denjenigen der Bromverbindung (23).

$C_{18}H_{12}O_4N_2J_2$ (574)	Ber. C 37,63	H 2,11	N 4,88	J 44,23%
	Gef. „ 38,01	„ 2,22	„ 5,00	„ 44,81%

Darstellung von [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1, 4, 5, 8)]-bis-[β -phthalimido-äthyl]-di-imid (26).

0,6050 g [Naphthalin-tetracarbonsäure-(1, 4, 5, 8)]-bis-[β -jod-äthyl]-di-imid (25) wurden mit 2 g Phthalimidkalium und 7 g Phthalsäure-anhydrid in einem Reagenzglas mittels eines Paraffinbades drei Stunden auf 210°, und anschliessend noch eine weitere halbe Stunde auf 250° erhitzt.

Das braune Schmelzgut wurde nach dem Erkalten fein pulverisiert und mit 200 cm³ Wasser 10 Minuten lang aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde filtriert, und das Filtrat mit Silbernitratlösung versetzt.

Der Silberjodidniederschlag wog nach dem Trocknen 0,4590 g (theoretisch 0,4880 g).

Aus dem Rückstand wurde durch Aufkochen mit 100 cm³ 2-n. Sodalösung der Überschuss an Phthalsäure-anhydrid herausgelöst.

Nach dieser Behandlung blieben noch 0,6230 g Unlösliches zurück (theoretisch 0,6400 g).

Diese Substanz wurde in roher Form der Analyse unterworfen und ergab die Werte, die der Verbindung (26) entsprechen.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, doch ist es möglich, sie aus viel Nitrobenzol umzukristallisieren.

$C_{34}H_{20}O_8N_4$ (612)	Ber. C 66,65	H 3,29	N 9,15%
	Gef. „ 66,55	„ 3,41	„ 9,01%

Nitrierung des Kondensationsproduktes (26).

0,5 g der Verbindung (26) wurden in einem Gemisch von 25 cm³ Schwefelsäure (66 Bé.) und 25 cm³ Salpetersäure (sp. G. 1,52) eine Stunde auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung in 300 cm³ Wasser gegossen und schied dabei einen weissen flockigen Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen 0,49 g wog.

Der gefundene Stickstoffgehalt spricht für den Eintritt von zwei Nitrogruppen in die Molekel.

$C_{34}H_{18}O_{10}N_6$ (702)	Ber. N 11,97	Gef. 12,28%
-------------------------------	--------------	-------------

Unter Berücksichtigung der Widerstandsfähigkeit der Naphthalin-tetracarbonsäure dürfte die Substitution in den Benzolkernen stattgefunden haben.

III. Versuche zur Synthese des Naphthoylen-di-imidazolins, durch Spaltung des Kondensationsproduktes mit p-Toluolsulfamid.

Es wurde relativ wenig Zeit dieser neuen Versuchsrichtung gewidmet, denn schon am Anfang tauchten bei der Kondensationsreaktion Hindernisse auf, welche die Lösung des Problems auf diesem Wege stark in Frage stellten.

Die erhaltenen Kondensationsprodukte, welche allen Erwartungen gemäss farblos sein sollten, erschienen als hellrot bis tiefrot gefärbte Verbindungen.

Ein umständlich gereinigtes Präparat ergab bei der Analyse einen beträchtlichen Gehalt an Natrium, welcher bestimmt nicht von Verunreinigungen herrühren konnte, sondern eher auf Salzcharakter der Verbindung schliessen lässt.

Versuche, bei welchen ohne Alkalicarbonatzusatz gearbeitet, oder Bariumcarbonat als Ersatz angewandt wurde, ergaben das Ausgangsprodukt von unveränderlichem Schmelzpunkt zurück.

Aus dieser letzten Beobachtung lässt sich übrigens der Schluss ziehen, dass nicht das Sulfamid selbst, sondern seine intermediär gebildeten Alkalisalze die Kondensation eingehen.

Darstellung des Kondensationsproduktes (28).

2,87 g Dijodverbindung (25) vom Smp. 294—296° korr. wurden mit 1,75 g (theoretisch 1,71 g) p-Toluolsulfamid und 0,75 g Pottasche zusammen in 20 cm³ Nitrobenzol eine Stunde lang gekocht.

Es trat eine intensive Rotfärbung unter gleichzeitiger starker Gasentwicklung (CO_2) auf. Die reine rote Farbe wurde im Verlaufe einer Stunde beim Weiterkochen in ein schmutziges Braun verwandelt.

Wird bei der Aufarbeitung derart verfahren, dass das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen wird, so bildet sich eine harzige zähe Masse, welche sehr schwierig frei von eingeschlossenem Nitrobenzol zu erhalten ist.

Besser gestaltete sich die Gewinnung des Kondensationsproduktes wenn zur erkalteten Nitrobenzollösung Äther oder Benzol gefügt wurde.

Um das bei der Reaktion entstandene Salz zu entfernen, empfiehlt es sich, das gewonnene Produkt erst gut zu trocknen, und dann erst mit Wasser auszuziehen, ansonst wieder das unangenehme Zusammenballen eintritt.

Erhalten wurden 1,7 g salzfreies rotbraunes Pulver.

1 g davon wurde aus 5 cm^3 Nitrobenzol umkrystallisiert und daraus als rotes Pulver vom Sinterungspunkt 215° korr. und Smp. 260° korr. erhalten.

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2$ (660)	Ber. C 58,15	H 4,27	N 8,49	S 9,71%
	Gef. „ 56,67	„ 3,95	„ 8,66	„ 8,05%

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es wurde der Grundkörper des im Handel befindlichen Kondensationsproduktes, erhalten aus 1,2-Diaminobenzol und (1,4,5,8)-Naphthalin-tetracarbonsäure, hergestellt.

Neben diesem Körper wurden zahlreiche Verbindungen, erhalten aus 1,8-Naphthalsäure und auch (1,4,5,8)-Naphthalin-tetracarbonsäure, hergestellt, um zu ermitteln, ob sich derartige Reaktionen nach den bekannten Methoden weiter ausbauen lassen.

Zürich, Org. Techn. Laboratorium der Eid. Techn. Hochschule.