CLXXXVIII. Ueber die Structurbeziehungen der beiden Naphtochinoline;

von
Ad. Claus.

Wenn man von der, heute wohl kaum mehr zu vermeidenden Annahme ausgeht, dass die Verschiedenheit der beiden isomeren Amidonaphtaline sich nicht nur auf die verschiedenen Stellungen zurückführt, welche die Amidogruppen in ihnen am Naphtalkern einnehmen, sondern dass in ihnen auch die Vertheilung der centralen Bindungen eine unterschiedliche ist derart¹⁾, dass im α -Naphtylamin der die Amidogruppe führende Ring zugleich die volle centrale Bindung enthält, während im β -Naphtylamin die Amidogruppe an den Ring mit nur partieller Centralbindung gebunden ist, wie es die folgenden Schemata ausdrücken:

dann folgt sich auch für die beiden isomeren Naphtochinoline eine Verschiedenheit der Bindung der centralen Valenzen bezüglich ihrer Vertheilung auf die einzelnen Ringe, wie es in den beiden folgenden Structurformeln zum Ausdruck gebracht wird:

¹⁾ Vergl. dies. Journ. [2] 42, 36 ff.

das heisst: während sich nach dem Kekulé'schen Benzolschema für die Constitution der beiden Naphtochinoline nur der eine Unterschied ergibt, dass der Pyridinring, welcher in beiden Isomeren mit dem Naphtalinkern jedesmal die Kohlenstoffatome „1“ und „2“ gemeinschaftlich hat, sein Stickstoffatom in dem einen, nämlich in dem α -Naphtochinolin an das Kohlenstoffatom „1“, in dem anderen, nämlich in dem β -Naphtochinolin an das Kohlenstoffatom „2“ gebunden enthält, ist nach meiner Centralformel des Benzols noch eine zweite, und zwar wesentlich bedeutungsvollere Verschiedenheit im Bau der beiden Isomeren zu constatiren, die darauf beruht, dass in Folge der verschiedenen Vertheilung der centralen Bindungen die ganze Bindungsart, der ganze Bindungscharakter der einzelnen, im übrigen sich entsprechenden Ringsysteme für die erste Isomere eine durchaus andere, als wie in der zweiten geworden ist. Dass gegenüber einem solchen weitgehenden Unterschied in der Constitution der zwei Verbindungen aber auch im ganzen Verhalten derselben, wie in ihrem speciellen Wirkungswerth bei bestimmten Reactionen prägnante, bedeutsame Verschiedenheiten zu erwarten sind, Verschiedenheiten, schon ihrem Wesen und ihrem Charakter nach zu eigenartig, um sich auf die einfache Differenz, dass in den beiden, sonst ganz gleich constituirten Molekülen der Stickstoff in dem einen Fall an das Kohlenstoffatom „1“, in dem anderen an das Kohlenstoffatom „2“ des Naphtalinkernes gebunden ist, allein zurückführen zu lassen, wird zunächst einer besonderen Auseinandersetzung nicht bedürfen. Und man wird auch ohne das verstehen, ein wie grosses Interesse es nach diesen Erwägungen versprechen musste, sich dem eingehenden Studium der beiden Naphtochinoline, sowie möglichst vieler und verschiedener ihrer Derivate behufs der Vergleichung ihrer beiderseitigen Eigenschaften und Reactionsbeziehungen zuzuwenden, da es sich hierbei nicht allein um die Erreichung des nächstliegenden Zieles, die Frage nach den Structurverhältnissen der beiden Naphtochinoline zur Entscheidung zu bringen, handelte, sondern da mit dem Nachweis von wirklich ausschlaggebenden Unterschieden in den Reactionsfähigkeiten beider in dem oben angedeuteten Sinne zugleich zur Stütze der so vielfach umstrittenen Centralformel des Benzols ein

neues werthvolles, experimentelles Material zu gewinnen war, wie uns bisher von gleicher directer Beweiskraft noch keines zu Gebote stand.

Andererseits darf es jedoch, wie mir scheint, nicht unterlassen werden, gerade hier zugleich darauf hinzuweisen, dass im entgegengesetzten Fall, wenn es etwa nicht gelingen sollte, so schwer wiegende principielle Verschiedenheiten für die beiden Naphtochinoline durch das Experiment festzustellen, wie nöthig erscheinen müssen, oder event. dem Einzelnen nöthig erscheinen könnten, um die Verschiedenheit ihrer inneren Bindungsverhältnisse in objectiver Weise zu begründen, damit nicht im entferntesten etwa auch nur das geringste Argument gegen die centrale Bindung im Benzolkern gegeben wäre oder daraus hergeleitet werden könnte. — Denn auch bei Zugrundelegung meiner Benzolformel ist es a priori durchaus nicht per se ausgeschlossen oder unmöglich, dass die inneren Bindungsverhältnisse in den beiden Naphtochinolen doch die gleichen, nämlich die der oben für das β -Naphtochinolin gegebenen Formel sind. Ob vielmehr in der, dem oben als Ia für das α -Naphtochinolin direct abgeleiteten Structurschema entsprechenden, Verbindung die zur Existenz nöthige Stabilität, was die Vertheilung der centralen Bindungen betrifft, vorhanden ist, das ist eine bisher noch kaum erörterte¹⁾, jedenfalls noch nicht beantwortete Frage, eine Frage, zu deren Lösung auf experimentellem Wege gerade auch diese vergleichenden Untersuchungen über die Eigenschaften der Naphtochinoline ein geeignetes Material liefern dürften. Sollte es sich nämlich herausstellen, dass thatsächlich in den Reactionen dieser beiden isomeren Verbindungen und ihrer Derivate nicht so bedeutende und markante Verschiedenheiten nachzuweisen sind, wie sie zur Begründung der inneren Structurverschiedenheit erfordert werden, dann würde daraus eben zu entnehmen sein, dass in der Weise, so wie es die Fig. Ia (S. 85) veranschaulicht, zwei Ringe mit partieller Centralbindung an demselben Benzolring mit voller Centralbindung nicht bestehen bleiben, sondern dass unter diesen Umständen eine Aenderung in der gegenseitigen Bindung der inneren

¹⁾ Vergl. Claus, dies. Journ. [2] 42, 48 u. 467.

88 Claus: Ueb. d. Structurbezieh. d. beiden Naphtochinoline.

Valenzen stattfindet in der Art, dass zwei Benzolringe mit voller Centralbindung entstehen, so wie es das folgende Formelschema darstellt:

Und mit der Annahme dieser Bindungsumlagerung würden sich dann auch bei Zugrundelegung der centralen Benzolformel für beide Naphtochinoline durchaus die gleichen inneren Bindungsbeziehungen ergeben, und für ihre Verschiedenheit würde auch nur der Unterschied in der „1“-, resp. „2“-Ständigkeit des Stickstoffs übrigbleiben.

Ich muss gestehen, dass ich von vornherein zu der zuletzt entwickelten Anschauung als der wahrscheinlicheren hinneigte, und erst verschiedene im Verlauf unserer Untersuchungen gemachte Beobachtungen und Erfahrungen haben mich wieder mehr als zweifelhaft gemacht, so dass ich heute meine persönliche Ueberzeugung zu Gunsten der zuerst entwickelten Anschauung von den verschiedenen Beziehungen der inneren Bindungen in den beiden Naphtochinolin auszusprechen kein Bedenken trage, wenn ich auch die Frage als definitiv entschieden zu erklären, die Zeit noch nicht für gekommen erachte. — Immerhin wird es auch so nicht des Interesses entbehren, die Sachlage schon jetzt kurz zur Sprache zu bringen, selbst wenn auch nur, um die leitenden Gesichtspunkte darzulegen, von denen aus, wie die beschriebenen, so auch eine weitere Reihe der verschiedensten Untersuchungen unternommen wurden, über deren Resultate ich bald Näheres berichten zu können hoffen darf.

Von bedeutungsvollen Unterschieden, welche sich bei bestimmten Vorgängen in der Reactionsfähigkeit der beiden Naphtochinoline direct feststellen lassen, ist einer schon lange, überhaupt von den ersten Untersuchungen dieser Basen her bekannt, und auf ihn hat bereits ihr Entdecker, Skraup, als auf einen auffallenden besonders aufmerksam gemacht. Während nämlich das α -Naphtochinolin durch Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung leicht und in glattem Verlauf nahezu quantitativ in das (3—4)-Chinon übergeführt wird, gelingt es unter keinen Umständen, den gleichen Oxydationsvorgang mit dem β -Naphtochinolin zur Ausführung zu bringen. Nicht als ob das letztere der oxydirenden Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung — wenn auch entschieden schwieriger und langsamer wie die α -Verbindung — nicht auch anheimfiele, aber die Oxydation nimmt einen durchaus anderen Verlauf, wie im ersteren Fall, insofern durch die zur Chinonbildung sich als nöthig berechnende Menge Chromsäure stets nur ein kleiner Theil des β -Naphtochinolins angegriffen wird unter Bildung von Produkten einer weiter gegangenen Oxydation. Und dass bei dieser Reaction aus dem der Oxydation anheimfallenden β -Naphtochinolin die dem Chinon entsprechende Oxydationsstufe als solche auch nur intermediär entsteht, das muss uns mehr als zweifelhaft erscheinen, nachdem wir bei den unter den mannigfachsten Versuchsbedingungen wiederholt ausgeführten Oxydationsreactionen niemals auch nur eine Spur einer solchen Substanz, die ja durch ihre prägnanten Chinoneigenschaften auch in den minutiösesten Mengen hätte auffallen müssen, haben bestätigen können.

Wie man sieht, bieten die auf S. 85 als I α und I β gegebenen Constitutionsformeln für diesen charakteristischen Unterschied in dem Verhalten der beiden Naphtochinoline bei der Oxydation eine in jeder Hinsicht ausreichende und plausible Erklärung, und die Thatsache, dass nachher bei der Weiteroxydation des α -Naphtochinolinchinons mit Permananat etc. unter Umständen aus diesem die analogen Produkte als Derivate des Phenyl- α -pyridyles erhalten werden, wie aus

¹⁾ Wien. Mon. 4, 442.

der Oxydation des β -Naphtochinolins unter ähnlichen Umständen die entsprechenden Abkömmlinge des Phenyl- β -pyridyls entstehen, das ist ohne Weiteres verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass mit der Chinonbildung im Molekül des α -Naphtochinolins der mittlere Ring seine volle Centralbindung verliert und dass nun zugleich mit der Lösung dieser, zur Bindung der Chinonsauerstoffatome verwendeten, ersten Centralbindung auch die vier anderen Centralvalenzen dem mittleren Ring von den beiden äusseren Ringen zur Completirung ihrer Centralbindungen entzogen werden. In dem Chinon des α -Naphtochinolins ist also gar nicht mehr die gleiche Vertheilung der inneren Centralbindungen vorhanden, wie im α -Naphtochinolin selbst, sondern in diesem Chinon haben wir, ganz wie im β -Naphtochinolin, nicht nur den einen und zwar ebenfalls den äusseren Benzolring, sondern auch den Pyridinring jeden mit der vollen Centralbindung, wie im folgenden Schema verdeutlicht.

α -Naphtochinolin-Chinon.

Diese Anschauung, nach der im Chinon des α -Naphtochinolins durchaus andere innere Bindungsverhältnisse, als in der Muttersubstanz selbst, zu constatiren sind, trägt zur Erleichterung des Verständnisses mancher Reactionseigenenthümlichkeiten ausserordentlich bei: Im Uebrigen wird das Gleiche oder etwas ähnliches sich bei eingehenderem Studium wohl auch noch für manche andere Abkömmlinge des α -Naphtochinolins herausstellen, und das Aufsuchen und Verfolgen derartiger Thatsachen und Erscheinungen bildet gerade eine Hauptaufgabe, welche ich diesen Naphtochinolin-Untersuchungen gesetzt habe.

Demgegenüber möchte ich indessen nicht unterlassen haben, darauf aufmerksam zu machen, dass man ja am Ende zur Noth auch mit der Annahme, dass α - und β -Naphtochinolin die gleichen inneren Bindungsbeziehungen für ihre, also in dieser Hinsicht für beide gleichartigen, Ringsysteme hätten, eine Erklärung für ihr verschiedenes Verhalten bei der Oxydation ableiten kann. — Wie sich aus den beiden, diese Beziehungen ausdrückenden Structurformeln, die ich der Uebersichtlichkeit wegen im Folgenden noch einmal zusammenstelle:

ergiebt, repräsentiren die beiden für die Chinonbildung zu oxydirenden Kohlenstoffatome „3“ und „4“, wenn man sich den dritten Ring mit den Kohlenstoffatomen „5“, „6“, „7“ und „8“ fortdenkt und auf das einfache Chinolin zurückgeht, in dem β -Naphtochinolin die Ortho- und die Meta-Stellung, in dem α -Naphtochinolin dagegen die Ana- und die Para-Stellung des einfachen Chinolinkernes. Und man könnte sich nun die Thatsache, dass das erstere ein Chinon nicht erhalten lässt, darin begründet denken, dass die Oxydation des orthoständigen Kohlenstoffatoms, wenn sie einmal eingeleitet ist, gleich weiter geht, so dass das Kohlenstoffatom „3“ bei diesen Verhältnissen sogleich auf einmal direct zur Carboxylgruppe oxydirt wird, ohne dass, wie bei den ana- und paraständigen Kohlenstoffatomen „3“ und „4“ des α -Naphtochinolins, die Chinonsauerstoffbindung zuerst für beide Kohlenstoffatome „3“ und „4“ sich vollzieht. — Ob diese Art der Erklärung noch als eine einfache und natürliche bezeichnet werden kann, ob sie nicht

vielmehr etwas gesucht und gekünstelt erscheinen muss, mag zunächst dahingestellt bleiben. Jedenfalls sind mir Oxydations- oder ähnliche Vorgänge aus der Chemie der einfachen Chinolinverbindungen, auf welche man mit dieser Interpretation specieller exemplificiren könnte, nicht gegenwärtig.

Um für die hier zur Discussion stehende Frage neues experimentelles Material zu gewinnen, musste sich von vornherein als besonders aussichtsvoll die eingehende Untersuchung des Verhaltens empfehlen, welches die Alkylate der beiden Naphtochinoline bei ihren Umsetzungen mit Alkalien, Silberoxyd etc. zeigen. Denn ist, wie es die Structurformel I α und I β (S. 85) ausdrücken, im α -Naphtochinolin der stickstoffhaltige Ring nur mit einer viervalenzigen, partiellen Centralbindung ausgerüstet, während im β -Naphtochinolin dem stickstoffhaltigen Ring die volle sechswalenzige Centralbindung zukommt, dann muss sich eben dieser Unterschied gerade in den Reactionen der Halogenalkyladditionsprodukte, sowie der anderen Alkylate zur Geltung bringen und zum Ausdruck gelangen. Und zwar ist zu erwarten, dass die Alkylate des α -Naphtochinolins, dessen Pyridinring die gemeinschaftlichen zwei Kohlenstoffatome, ebenfalls in vollkommenster Analogie mit der Structur des Chinolins, mit einem Benzolring von voller sechswalenziger Centralbindung theilt, in ihrem Verhalten gegen Alkalien, Silberoxyd etc. auch die vollkommenste Analogie mit dem Verhalten der Chinolinalkylate gegen diese Reagentien dokumentiren werden, dass dagegen die Alkylate des β -Naphtochinolins bei diesen Reactionen in irgend welcher Weise ein davon nicht unwesentlich abweichendes Verhalten zeigen werden, und dass hierbei das β -Naphtochinolin mit dem Isochinolin, mit dem es zwar in der vollen sechswalenzigen Centralbindung des stickstoffhaltigen Ringes, nicht aber mit den sonstigen Beziehungen des Stickstoffatoms übereinstimmt, eine gewisse Analogie in bestimmtem Sinne, aber auch nur bis zu einem bestimmten Grund erkennen lassen wird.

Ist dagegen die in Fig. II α (S. 88) ausgedrückte Structurformel dem α -Naphtochinolin zuzuschreiben, dann können die entsprechenden Alkylate der beiden Naphtochinoline zu einander derartige Unterschiede in ihrem Verhalten gegen

Kali, Silberoxyd etc. nicht zeigen, es müssen vielmehr beide Reihen Naphtochinolinalkylate ganz gleichartig reagiren, während sie beide, auch die Alkylate des α -Naphtochinolins von dem Verhalten der entsprechenden Chinolinalkylate in der oben angedeuteten Weise gleichermassen sich unterscheiden müssen.

Wie man aus den beiden vorhergehenden Aufsätzen in diesem Heft (S. 49ff., von mir und Bessler und S. 68ff., von mir und Imhoff) ersieht, entsprechen die experimentellen Ergebnisse, die wir feststellen konnten, durchaus nicht den letzteren Voraussetzungen, weisen vielmehr direct auf die Richtigkeit der ersteren Auffassung und der daran geknüpften Ableitungen hin, insofern bei der Reaction mit Silberoxyd die Methyleate des α - und des β -Naphtochinolins in ihrem Verhalten einen Unterschied hervortreten lassen, wie er bei der gleichen Silberoxydreaction auch in dem Verhalten der Chinolin- und Isochinolin-Alkylate allgemein festgestellt ist.

Demgegenüber sind diese Untersuchungen der Alkylatreactionen, wie das ja bereits auch in dem vorhergehenden Aufsatz (in diesem Heft S. 75) speciell hervorgehoben ist, recht subtiler Natur, und abgesehen davon, dass sie für beide Naphtochinoline mit grösseren Mengen wiederholt, für die α -Verbindung auch noch auf Alkylate mit anderem Alkylen ausgedehnt werden müssen, erscheint es bei der Wichtigkeit der Frage nöthig, auch noch einmal die entsprechenden Reactionen für das Chinolin und das Isochinolin und ebenso die Einwirkung von Baryt, Bleioxyd etc. auf die verschiedenen Sulfat- und Bichromat-Alkylate aller vier Basen neben einander wiederholt zu studiren, zumal einige neuerdings gemachte Erfahrungen¹⁾ bestimmt erkennen lassen, dass der Verlauf der Reaction für die Umsetzung der verschiedenen Alkylate derselben Base unter Umständen sich als ein wesentlich verschiedener ergibt, je nachdem der Alkylrest Methyl, Aethyl, Propyl oder Benzyl ist, eine Erkenntniss, die natürlich bei den früheren Untersuchungen noch nicht berücksichtigt werden konnte.

¹⁾ Vergl. Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 56, 444. — Claus u. Kassner, das. 323 u. 328ff.

Auch die Nitroderivate der beiden Naphtochinoline werden unter Umständen zu einer Entscheidung in dieser Constitutionsfrage wesentlich beitragen können. Und wenn es sich z. B. herausstellen sollte, dass die Nitrirung des α -Naphtochinolins am Kohlenstoffatom „3“ (wie es für die Sulfonirung stattzuhaben scheint) erfolgt, während in dem β -Naphtochinolin die Nitrirung unter gleichen Versuchsbedingungen an einem Kohlenstoffatom des äusseren Benzolrings stattfindet, — dann würde wohl kaum mehr ein Bedenken gegen die in Fig. I α und I β ausgedrückten Constitutionsformeln geltend gemacht werden können.

Um für die Ortsbestimmung der beiden, bereits kurz beschriebenen Nitroverbindungen über die ihnen entsprechenden Hydroxylderivate Material, resp. Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich schon seit einiger Zeit das eingehendere Studium der verschiedenen Naphtochinolinsulfonsäuren aufnehmen lassen, soweit dieselben durch Synthese aus definirten Amidonaphtalinsulfonsäuren herzustellen sind. Auch die entsprechenden, durch Verschmelzen der Sulfonsäuren mit Alkali erhältlichen Oxynaphtochinoline sind bereits dargestellt und werden eingehend untersucht. — Auch aus bei ihnen sich ergebenden Unterschieden in ihren Eigenschaften lassen sich eventuell Aufschlüsse über die Constitution der beiden Naphtochinoline erwarten.

Freiburg i. B., Ende Januar 1898.