

### 37. Eug. Bamberger und W. Lodter: Ueber $\alpha$ -Naphtalinaldehyd<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. kgl. Academie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der  $\alpha$ -Aldehyd des Naphtalins ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden. A. W. Hofmann<sup>2)</sup> suchte ihn durch Destillation von  $\alpha$ -naphtoësaurem und ameisensaurem Calcium darzustellen, allein »es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dass er bis jetzt nicht hat charakterisirt werden können«.

Battershall<sup>3)</sup> glaubte — bei Wiederholung des Hofmann'schen Versuchs — das Problem gelöst und in einem schwach aromatisch riechenden, bei 280<sup>0</sup> siedenden Oel den gesuchten Aldehyd entdeckt zu haben, berichtete aber seine Angaben später<sup>4)</sup> dahin, dass bei Anwendung »ganz reiner« Naphtoëssäure grosse Mengen von Naphtalin, aber kein Aldehyd oder nur Spuren desselben entstehen.

Wir waren bei Wiederholung des Versuchs nicht glücklicher; denn auch wir fanden unter den Zersetzungsproducten nur Naphtalin, und zwar in so erheblicher Menge, dass der Grund des Misserfolgs wohl kein anderer sein kann, als dass die Zersetzungstemperatur des naphtoësauren Calciums niedriger ist als diejenige, bei welcher dieses Salz auf das Formiat einwirkt.

Es wurde daher versucht, den  $\alpha$ -Naphtalinaldehyd auf einem anderen Wege darzustellen, welcher auch sofort zum Ziele führte; es ist derselbe, welcher kürzlich<sup>5)</sup> zur Gewinnung des Isomeren benutzt wurde.

<sup>1)</sup> Die Darstellung des  $\alpha$ -Naphtalinaldehyds, sowie diejenige des isomeren  $\beta$ -Körpers, welche ich kürzlich (diese Berichte XX, 1115) mit O. Boëkmann ausgeführt habe, wurde ursprünglich in der Absicht unternommen, diese Körper durch Condensation mit Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium nach Analogie der Naphtolsynthese von Fittig und Erdmann zur Phenanthrensynthese zu verwerten. Ich habe inzwischen die Ausführung dieser Versuche Hrn. Dr. Erdmann in Halle auf seine Bitte überlassen und damit das wesentliche Interesse, das die Aldehyde der Naphtalinreihe für mich hatten, verloren. Ich beabsichtige daher nicht, mich weiter damit zu beschäftigen. Die Beschreibung des  $\alpha$ -Naphtalinaldehyds ist in obiger Mittheilung gegeben; die nähere Untersuchung desselben hat Hr. Brandis übernommen, welcher selbst gelegentlich darüber berichten wird.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 38 und 100.

<sup>3)</sup> Jahresberichte 1871, 521.

<sup>4)</sup> Jahresberichte 1872, 452.

<sup>5)</sup> Bamberger und Boëkmann, diese Berichte XX, 1115.

$\alpha$ -Naphtobenzylamin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , wird durch salpetrige Säure in den  $\alpha$ -Benzylalkohol der Naphtalinreihe,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2OH$ , und dieser durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumbichromat in den Aldehyd übergeführt; die genannten Reactionen verlaufen glatt.

*$\alpha$ -Naphtobenzylamin,  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .*

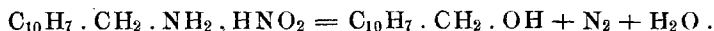
Das  $\alpha$ -Benzylamin der Naphtalinreihe ist schon von Hofmann<sup>1)</sup> vor 20 Jahren durch Reduction des  $\alpha$ -Naphtoëthiamids dargestellt worden. Wir<sup>2)</sup> fanden, dass die Base bei dieser Bildungsweise von dem symmetrischen  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyläthan begleitet wird.

Den Angaben Hofmann's möchten wir nur Eines hinzufügen: das charakteristische Verhalten des Naphtobenzylamins gegen salpetrige Säure. Das Nitrit dieser Base ist nämlich ohne jede Schwierigkeit in krystallisirter Form isolirbar; man braucht nur wässrige Lösungen äquimolecularer Mengen von salzsaurer Base und salpetrigsaurem Natrium zu vermischen, um nach kurzer Zeit das Naphtobenzylamin-nitrit als glänzenden Nadelbrei zu erhalten, welcher — wenn die Flüssigkeit nicht allzu verdünnt war — den ganzen Gefässinhalt zum Erstarren bringt. Kaltes Wasser nimmt nur wenig davon auf und scheidet es beim Verdunsten in langen, feinen Prismen wieder ab, die sich häufig zu Büscheln vereinigen.

0.1222 g gaben — exsiccator trocken — 16 ccm Stickstoff bei  $b = 720$  mm und  $t = 13^{\circ}$ .

Berechnet	Gefunden
für $(C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot NH_2)HNO_2$	
N 13.72	14.27 pCt.

Dass das Salz in der That ein Nitrit ist, geht — abgesehen davon, dass der Nachweis der salpetrigen Säure leicht zu erbringen ist — aus seinem Verhalten gegen Wasser hervor: es spaltet sich damit schon bei gelindem Erwärmen in Naphtobenzylalkohol, Stickstoff und Wasser:



Die gleiche Zersetzung erleidet es beim Erwärmen für sich; allein in diesem Fall bedarf es höherer Temperatur: erhitzt man es in der Capillarröhre, so bleibt es bis  $148.5^{\circ}$  unverändert; dann schmilzt es plötzlich unter Aufschäumen und es vollzieht sich die gleiche Reaction, die Wasser schon bei  $50$ – $60^{\circ}$  bewirkt.

Wir haben uns begreiflicher Weise bemüht, dieselbe schrittweise zu verfolgen, um eventuell einen normalen Diazokörper der Fettreihe zu fixiren, allein — trotz aller Cautelen — ohne Erfolg.

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 101.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 54.

Die Isolirung von salpetrigen, primären Basen in Substanz ist — vor uns — schon Curtius<sup>1)</sup> gelungen, welcher das Nitrit des Glycinäthyläthers, des Aethylamins und des Benzylamins beschrieben hat; die Darstellung dieser Körper scheint aber unter Ausschluss von Wasser geschehen zu müssen, da sie Curtius durch Doppelzersetzung von salzsaurer Base und salpetrigen Silber — beide in absolutem Aether suspendirt — bereitete.

*α-Naphtobenzylalkohol, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.OH.*

Die Darstellung dieser Substanz, die das Analogon des Benzylalkohols in der *α*-Naphtalinreihe darstellt, ergibt sich aus dem Vorhergehenden:

Man löst 13.7 g salzsaures Naphtobenzylamin und 6 g Natriumnitrit in Wasser und erwärmt die Mischung; unter lebhafter Stickstoffentwicklung scheidet sich der gesuchte Alkohol in gelben Oeltröpfchen ab, welche der Flüssigkeit durch einen Dampfstrom oder einfacher durch Ausäthern entzogen werden. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Kaliumcarbonat werden sie destillirt; die gesammte Flüssigkeit siedet innerhalb eines Intervalles von 2° und erstarrt in der Vorlage nach kurzer Zeit.

*α*-Naphtobenzylalkohol krystallisirt — namentlich schön beim Verdunsten wässriger Lösungen — in zolllangen, glänzenden Nadeln, welche bei 59.5—60° schmelzen und bei 301° (corr.) unter 715 mm Druck sieden; oft bleibt er — namentlich wenn ihm Spuren von Fremdkörpern anhaften — längere Zeit flüssig, um bei Berührung mit einem Krystallfragment plötzlich zu weissen Nadeln zu erstarren.

In Aether und Alkohol ist er sehr leicht, schwieriger in heissem Wasser, noch weniger in kaltem löslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1740 g gaben — exsiccator-trocken — 0.5322 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> .CH <sub>2</sub> OH	Gefunden
C	83.54	83.41 pCt.
H	6.33	6.66 »

*α-Naphtalinaldehyd, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.CHO.*

Die Oxydation des Alkohols zum Aldehyd ist eine Operation weniger Minuten. Man suspendirt 2.8 g des ersteren in verdünnter Schwefelsäure und fügt portionenweise 1.75 g Kaliumbichromat hinzu. Die Lösung erwärmt sich, ist in kurzer Zeit grün und giebt nun den Aldehyd an Aether oder an einen durch sie geführten Dampfstrom

<sup>1)</sup> Diazoverbindungen der Fettreihe. München 1886.

als schwach gelbliches Oel ab, dessen Reinigung mittels der hübsch krystallisirenden Natriumbisulfitverbindung und darauf folgender Behandlung mit Soda vielleicht überflüssig ist, zum Zweck der Darstellung eines Analysenpräparats aber nicht unterlassen wurde.

$\alpha$ -Naphtalinaldehyd ist ein schwach weingelbes, zähflüssiges Oel von wenig intensivem, aromatischem Geruch, welches den (corr.) Siedepunkt  $291.6^{\circ}$  zeigt und unzersetzt destillirbar ist. Es verrieth auch bei längerem Stehen keine Neigung zum Festwerden.

Das Analysenergebniss ist folgendes:

0.1659 g gaben 0.5130 g Kohlensäure und 0.0832 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CHO$	Gefunden
C 84.61	84.33 pCt.
H 5.13	5.57 »

Die Substanz zeigt sich in ihrem Verhalten als das genaue Analogon des Benzaldehyds. Beim Schütteln mit Natriumbisulfit scheidet sich die Doppelverbindung in glänzenden, weissen Blättchen ab, welche Löslichkeitsverhältnisse und Zusammensetzung derartiger Verbindungen zeigen.

0.1709 g gaben — exsiccator trocken — 0.0489 g Natriumsulfat, entsprechend 0.01584 Natrium.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CH \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ SO_3Na \end{smallmatrix}$	Gefunden
Na 8.85	9.25 pCt.

Der Aldehyd ist sehr leicht — schon durch den Sauerstoff der Luft — zu  $\alpha$ -Naphtoësäure oxydirbar.

Dimethylanilin und Chlorzink erzeugen unter den Bedingungen, unter welchen aus Benzaldehyd Leukobittermandelölgrün entsteht, eine Base, welche durch Chloranil zu einem grünen, Seide blaugrün färbenden Körper oxydirt wird.

Dass auch die sonstigen Aldehydreactionen — Silberreductionsfähigkeit, Röthung fuchsinschwefliger Säure etc. — zutreffen, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung.

Die Phenylhydrazinverbindung scheidet sich auf Zusatz der Fischer'schen Mischung als gelbes, zähes Oel aus, das nach längerem Stehen unter Wasser fest wird und durch Umkrystallisiren aus Alkohol — mit Hülfe von Thierkohle — die Form hellgelber, glänzender, bei  $185^{\circ}$  schmelzender Blättchen annimmt, welche sich, dem Licht ausgesetzt, roth färben.

Zum Schluss wollen wir erwähnen, dass wir aus dem uns noch zur Verfügung gewesenen Rest des Aldehyds durch Nitrirung mit rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.47) bei — 5 bis  $0^{\circ}$  ein Gemenge von Nitroaldehyden dargestellt haben, von denen einer durch

sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol in reinem Zustande isolirt wurde. Derselbe ist in kaltem Alkohol sehr schwierig löslich und krystallisirt aus heissem in glänzenden, schwach strohgelben, fast farblosen Nadeln, welche bei  $136^{\circ}$  schmelzen und mit Aceton und Natronlauge keine Farbreaction liefern.

In den Mutterlaugen dieses Körpers findet sich eine zweite — vermuthlich isomere — Substanz, welche mit den genannten Agentien eine tief bordeauxrothe Färbung erzeugt, die natürlich auch dem ungereinigten Product der Nitrirung eigen ist. Die Empfindlichkeit dieser — wohl einem Orthoderivat angehörenden — Farbreaction ist ein werthvolles Kriterium, um die Reinheit des oben beschriebenen, schwer löslichen Nitroaldehyds zu controlliren.

---

### 38. M. Lange: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf die Salze der aromatischen Oxyverbindungen.

(Eingegangen am 21. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es sind bereits früher einige Thiosubstitutionsproducte von aromatischen Oxyverbindungen durch Einwirkung von Schwefel auf das Phenol<sup>1)</sup> und die Naphtole<sup>2)</sup> bei höheren Temperaturen erhalten worden.

Nach meinen Beobachtungen entstehen derartige Thiosubstitutionsproducte schon beim Erwärmen der wässrigen Lösungen der Natronsalze der Oxyverbindungen mit Schwefel. Die meisten dieser Verbindungen sind in Wasser völlig unlösliche, ziemlich indifferente Körper und können daher ohne primäre toxische Wirkung dem thierischen Organismus in grossen Mengen einverleibt werden. Da dieselben aber unter dem Einfluss vieler chemischer Agentien leicht in die ursprünglichen Componenten (Phenole) zurückverwandelt werden, so erscheinen mir dieselben insbesondere geeignet, bei ihrer successiven Zersetzung im Organismus die Abtödtung pathologischer Keime zu bewirken, ohne toxische Nebenerscheinungen hervorzurufen.

Ich habe mich deshalb dem Studium dieser Körperklasse zugewendet und bin hierbei nicht unwesentlich von Hrn. Dr. Rieche unterstützt worden.

---

<sup>1)</sup> Haitinger, M. 4, 170.

<sup>2)</sup> Dahl & Co., D. P. 35788.