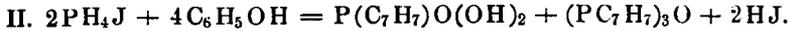
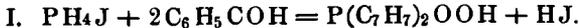


Für die Entstehung der drei oben beschriebenen Verbindungen lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:



Lässt man Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd in den durch diese Gleichungen bestimmten Mengenverhältnissen reagieren (z. B. 10 g Phosphoniumjodid auf 13 g Benzaldehyd), so entweicht beim Oeffnen der Röhre kein Phosphorwasserstoff mehr, und man erhält eine erheblich bessere Ausbeute als vorher.

Die analogen Phosphinsäuren resp. Phosphinoxyde sind in der Methyl- und Aethylreihe von A. W. v. Hofmann und in der Phenylreihe von Michaelis und Graeff durch Oxydation der entsprechenden Phosphine mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden. Es ist deshalb anzunehmen, dass man auch die oben beschriebenen Körper durch Oxydation der Benzylphosphine wird erhalten können.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass die oben genannten Verbindungen äusserst beständig sind. Jodwasserstoffsäure und Phosphor greifen sie selbst bei 180° im eingeschlossenen Rohr nicht an, ebenso wenig gelang eine Oxydation der Verbindungen mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure.

#### 400. Ernst Brandis: Ueber Condensationen mit dem $\alpha$ -Naphthalinaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Der  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd ist zuerst im vorigen Jahre von Bamberger und Lodter<sup>1)</sup>, und zwar aus dem  $\alpha$ -Naphthobenzylamin erhalten worden. Letzteres wurde nach der Angabe von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> aus dem  $\alpha$ -Naphtonitril gewonnen. Obwohl das Verfahren zeitraubend ist und die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen, musste es zur Darstellung des Aldehyds für die im Folgenden beschriebenen Condensationen angewandt werden, da bisher alle Versuche, zum Aldehyd auf anderem, bequemeren Wege zu gelangen, fehlgeschlagen sind.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 259.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 101.

In seinem Verhalten entspricht der  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd im Allgemeinen dem Benzaldehyd, nur verlaufen die angestellten Reactionen, wie es vorauszusehen war, weit langsamer als bei diesem, oder gelingen überhaupt nicht, da wahrscheinlich der zweite Kohlenstoffring des Naphthalins beeinträchtigt wirkt.

Zu den einzelnen Versuchen wurde der Aldehyd aus der Bisulfitverbindung frisch bereitet.

#### Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakderivaten auf den $\alpha$ -Naphthalinaldehyd.

Zunächst wurde die Einwirkung von Ammoniak nach der für den Benzaldehyd bekannten Methode zur Darstellung des Hydrobenzamidis der  $\alpha$ -Naphthalinreihe versucht. Es bildete sich eine zähe, undurchsichtige, hellgelb gefärbte Masse, aus der kein krystallisiertes Product abgesondert werden konnte. Die Masse löst sich in heissem Alkohol. Bei Zusatz einer verdünnten Säure wird sofort der Aldehyd unter Bildung eines Ammoniumsalzes regenerirt.

Bessere Resultate wurden durch die Vereinigung des Aldehyds mit den primären aromatischen Aminen erzielt. Der Austritt von einem Molekül Wasser und die Bildung des Condensationsproductes vollzieht sich in allen Fällen in der glattesten Weise.

#### $\alpha$ -Naphthobenzylidenanilin, $C_{10}H_7CH : NC_6H_5^1$ ).

Zu einer Lösung von 2.5 g  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd in der dreifachen Menge absoluten Alkohols wurde 1.5 g Anilin gesetzt und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich grosse, gelbe, zu Warzen angeordnete Nadeln von  $\alpha$ -Naphthobenzylidenanilin aus der Lösung aus. Um die Reaction zu vervollständigen, erwärmte ich noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf ein Filter gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die blassgelben Nadeln den Schmelzpunkt  $71^\circ$ . Eine Stickstoffbestimmung der im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

Substanz 0.1785; Stickstoff 9.4 ccm; Barom. 723; Temp.  $12^\circ$ .

Ber. für $C_{10}H_7CH : NC_6H_5$	Gefunden
N 6.06	5.94 pCt.

<sup>1)</sup> Was die Nomenclatur der beschriebenen Verbindungen anlangt, so bin ich der von Bamberger (diese Berichte XX, 1119 und 1703) vorgeschlagenen gefolgt, da die sonst angewandten Benennungen zu Irrthümern Veranlassung geben konnten. Der Complex  $C_{10}H_7CH_2$  wurde mit Naphthobenzyl bezeichnet.

$\alpha$ -Naphthobenzyliden-*o*-toluidin,  $C_{10}H_7CH:NC_6H_4CH_3$ .

1.5 g Aldehyd, in absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 1.1 g *o*-Toluidin versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung setzte sich auf dem Boden des Gefäßes ein braun gefärbtes, schweres Oel ab. Die überstehende alkoholische Lösung wurde abgegossen und das Oel in der Kälte im Exsiccator stehen gelassen. Nach Verlauf mehrerer Tage hatte sich aus dem Oele eine reichliche Menge grosser, gelber, durchsichtiger Krystalle abgeschieden, denen jedoch noch Oel anhaftete. Zur Befreiung von demselben wurde die Krystallmasse auf Thonteller gebracht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde die Substanz in sternförmig gruppirten Blättchen erhalten, die bei  $59^{\circ}$  schmolzen. Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten

0.1430 g Substanz 7.4 ccm Stickstoff. Barom. 718; Temp.  $12^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_7CH:NC_6H_4.CH_3$	Gefunden
N 5.72	5.80 pCt.

 $\alpha$ -Naphthobenzyliden-*p*-toluidin,  $C_{10}H_7.CH:N.C_6H_4CH_3$ .

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie beim Anilid und *o*-Toluid. Die beiden Componenten, in absolutem Alkohol gelöst, vereinigten sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht, und nach dem langsamen Erkalten war die Lösung mit langen, gelben Nadeln des *p*-Toluids erfüllt. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt  $93^{\circ}$ .

Stickstoffbestimmung:

Substanz 0.2040; Stickstoff 11.2 ccm; Barom. 719; Temp.  $13^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_7.CH:NC_6H_4.CH_3$	Gefunden
N 5.72	6.13 pCt.

 $\alpha$ -Naphthobenzyliden- $\alpha$ -naphthylamin,  $C_{10}H_7.CH:N.C_{10}H_7$ .

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 0.8 g Aldehyd mit einer solchen von 0.75 g  $\alpha$ -Naphthylamin auf dem Wasserbade geht ebenfalls die Condensation vor sich. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung Oeltröpfchen aus, die beim Umschütteln zu einer Krystallmasse erstarren. Dieselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, und krystallisirt daraus in zu Warzen vereinigten Prismen, die bei  $117^{\circ}$  schmelzen.

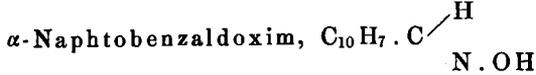
Stickstoffbestimmung:

Substanz 0.1440; Stickstoff 6.8 ccm; Barom. 724; Temp.  $12^{\circ}$ .

Ber. für $C_{10}H_7CH:N.C_{10}H_7$	Gefunden
N 4.98	5.34 pCt.

Fast mit der gleichen Leichtigkeit, wie mit den aromatischen Aminen, tritt der  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd mit Hydroxylamin in Reaction,

und ich konnte so glatt zu dem dem Benzaldoxim analogen Körper gelangen, indem ich die von Petraczek angegebene Methode<sup>1)</sup> in Anwendung brachte, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Einwirkung längere Zeit stattfinden muss, als dort vorgeschrieben ist.



In einem Kolben wurden 2 g  $\alpha$ -Naphtalinaldehyd mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr, als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt, überschüssige Soda zugegeben und schliesslich Alkohol zugefügt, bis eine klare Lösung des Gemenges eintrat. Der Kolben wurde mit Kohlensäure gefüllt, verschlossen und unter öfterem Umschütteln fünf Tage stehen gelassen. Alsdann wurde der Inhalt mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung getrocknet. Liess ich den Aether freiwillig verdunsten, so blieb das gebildete Aldoxim als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse zurück. Beim schnelleren Abdampfen des Aethers bildete sich zuerst ein Oel, welches beim Umrühren mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Das Aldoxim wurde zunächst in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und so in noch wenig gefärbten Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung<sup>2)</sup> wurden dieselben in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und nun so lange Kohlensäure eingeleitet, bis alles Aldoxim wieder ausgefallen war. Alsdann wurde dasselbe mit Aether aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisirt und bildete so völlig farblose Nadelchen, die bei 98° schmolzen. In Wasser ist das Aldoxim schwer löslich und krystallisirt aus viel kochendem Wasser in prächtigen, langen Nadeln. Wird das Aldoxim mit Salzsäure gekocht, so wird der Aldehyd leicht regenerirt. Eine Stickstoffbestimmung der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

Substanz 0.2240; Stickstoff 17.1 ccm; Barom. 703; Temp. 10°.

Ber. für $C_{10}H_7CH \cdot NOH$	Gefunden
N 8.19	8.44 pCt.

#### Anlagerung von Blausäure an den $\alpha$ -Naphtalinaldehyd.

Das beste Verfahren, um an Benzaldehyd Cyanwasserstoff anzulagern, rührt von Spiegel<sup>3)</sup> her. Mittelst der von ihm beschriebenen Methode gelingt es sehr leicht, aus dem Benzaldehyd das Mandelsäurenitril darzustellen, welches weiterhin glatt in Mandelsäure übergeführt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2785.

<sup>2)</sup> Beckmann, diese Berichte XX, 2766.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIV, 239.

werden kann. Ich musste daher annehmen, dass das genannte Verfahren auch beim  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd den günstigsten Erfolg haben werde. Doch bestätigte sich hier die Erfahrung, dass dieser Aldehyd ungleich schwerer angreifbar ist, als der Benzaldehyd. Bei der Einwirkung von nur einem Molekül Cyankalium und der entsprechenden Menge Chlorwasserstoff war nur eine sehr geringe Veränderung des Aldehydes wahrzunehmen. Die Reaction vollzog sich mit einiger Vollständigkeit erst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses beider Reagentien.

3 g  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd wurden mit 12 g reinem Cyankalium, welches mit wenig Wasser angefeuchtet war, zu einem Brei verrührt. Zu demselben wurden mittelst eines Tropftrichters unter beständigem Umrühren 25 g starker Salzsäure allmählich zugelassen, während das Reaktionsgemisch durch Eis in guter Kühlung erhalten wurde. Die schwachgelbliche Farbe des Aldehyds war nunmehr in eine orange-gelbe übergegangen. Es hatte sich gebildet das

$\alpha$ -Naphtylglycolsäurenitril,  $C_{10}H_7 \cdot CHOH \cdot CN$ .

Dasselbe stellt ein gelbes, dickflüssiges Oel dar, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, der aus Chlorkalium bestehende Salzbrei mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung filtrirt und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Nitril wurde mit concentrirter, kalter Chlorwasserstoffsäure übergossen, einen Tag im Kolben stehen gelassen und dann noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wonach der grösste Theil als verseift gelten durfte. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich beim Umschütteln weisse Wärzchen von Mandelsäure aus. Um dieselben von unverändertem Nitril, Harz und anderen Verunreinigungen zu befreien, wurde der Kolbeninhalt mit Natriumcarbonat neutralisirt, die Lösung filtrirt und ausgeäthert. Nach dem Abheben der Aetherschicht wurde wieder angesäuert, und jetzt fiel die Säure zunächst in Form von Oeltröpfchen aus, die mit Aether aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein schwach gefärbtes Oel, aus welchem sich beim Stehen, namentlich beim Hinzufügen eines Tropfens Wasser, die Säure in Krystallen ausscheidet. Wenn nöthig, muss die Operation zur Reinigung nochmals wiederholt werden.

$\alpha$ -Naphtylglycolsäure,  $C_{10}H_7 \cdot CHOH \cdot COOH$ .

Die so dargestellte Mandelsäure der  $\alpha$ -Naphthalinreihe ist ein in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ziemlich löslicher Körper, welcher aus der wässrigen Lösung, wenn man dieselbe bei sehr gelinder Wärme verdampfen lässt, in schönen, farblosen Nadelchen, die sich zu regelmässigen, rosettenartigen Aggregaten vereinigen, erhalten

werden kann. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 80—81°. Um die Substanz ganz wasserfrei zu erhalten, musste ich sie feingepulvert tagelang im luftverdünnten Raume stehen lassen, da sie das letzte anhaftende Wasser nur sehr allmählich abgibt. Die auf solche Weise getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1845 g Substanz gaben 0.4800 g Kohlensäure und 0.0895 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_7 \cdot CHOH \cdot COOH$		Gefunden
C	71.29	70.95 pCt.
H	4.95	5.38 »

Das Baryumsalz der Säure wird erhalten, wenn man zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes Chlorbaryum zufügt. Es fällt als weisser Niederschlag aus, der sich in viel kochendem Wasser löst und sich beim Erkalten in mikroskopischen Kryställchen wieder ausscheidet.

Das Silbersalz, erhalten mittelst Silbernitratlösung, fällt als pulveriger Niederschlag aus, der in Wasser so gut wie unlöslich ist und sich an der Luft bald rosa färbt.

#### Benzoïncondensation des $\alpha$ -Naphthalinaldehydes.

Es wurde ein Versuch gemacht, die Benzoïncondensation mit dem  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd auszuführen, doch gelang es trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen nicht, ein analysirbares Product zu erhalten.

#### Anwendung der Perkin'schen Reaction auf den $\alpha$ -Naphthalinaldehyd.

Die Reaction zwischen essigsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und dem  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd ist eine bei Weitem langsamere, als beim Benzaldehyd. Lässt man die Einwirkung bei 150° einen Tag lang vor sich gehen, wie es bei jenem geschieht, so ist die Menge der gebildeten Zimmtsäure noch verschwindend klein. Am günstigsten erwies sich folgendes Verfahren der Darstellung:

2 Gewichtstheile Aldehyd, 1 Gewichtstheil entwässertes essigsaures Natrium werden mit 10 Gewichtstheilen Essigsäureanhydrid im Kolben am Rückflusskühler 50 Stunden erhitzt und zwar so, dass die Temperatur, bei 145° beginnend, von Tag zu Tag wenig gesteigert, schliesslich bis auf 180° gebracht wurde. Beim jedesmaligen Abkühlen des Kolbens wurde Kohlensäure eingeleitet, um eine Oxydation des Aldehyds zu vermeiden.

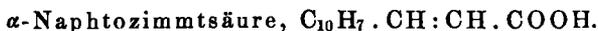
Statt am Rückflusskühler kann auch im Rohr erhitzt werden, und zwar genügen hierbei schon etwa 30 Stunden, doch darf man die Temperatur nicht über 160° steigern, da sonst leicht mehr harzige Nebenproducte entstehen. Ueberhaupt lieferte das erstere Verfahren meist etwas bessere Ausbeuten, allerdings ist es auch umständlicher.

Die so erhaltene Reactionsflüssigkeit wurde noch heiss in Wasser gegossen, alsbald ein kräftiger Dampfstrom hindurch geleitet und so der noch unangegriffene Aldehyd übergetrieben. Alsdann wurde der Kolbeninhalt bis zur alkalischen Reaction mit festem, kohlen saurem Natrium versetzt, von den gebildeten harzigen und öligen Producten abfiltrirt und angesäuert, die in weissen Flocken ausgefallene Säure auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Aus den harzigen Massen, die sich in grösserer Menge bilden, wenn die Darstellung im geschlossenen Rohre geschieht, kann noch Säure gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird der Harzrückstand in heissem Alkohol gelöst, die Lösung in viel Wasser gegossen und angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und in kohlen saurem Natrium gelöst. Vom ungelöst bleibenden Rückstand wird filtrirt und aus dem Filtrat die Säure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Die auf die beschriebenen Weisen erhaltene Säuremenge betrug 45—50 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch zeigte sie auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt. Derselbe lag jedesmal, sei es, dass die Reaction im Rohr oder im offenen Kölbchen vorgenommen war, zwischen 180° und 200°, zwischen welchen Grenzen ein allmähliches Schmelzen stattfand.

Zur Reinigung der Zimmtsäure, resp. deren Trennung von Nebenproducten unterwarf ich die gewonnene rohe Säure der fractionirten Krystallisation aus kochendem Wasser.  $\frac{1}{2}$  L Wasser, in dem etwa 1.5 g Säure suspendirt waren, wurde zum Kochen erhitzt und schnell filtrirt. Ein Theil der Säure war gelöst und fiel beim Erkalten des Filtrats krystallinisch wieder aus. Die grössere Menge war ungelöst auf dem Filter zurückgeblieben und wurde nun noch fünf Male derselben Operation unterworfen, indem jedesmal  $\frac{1}{2}$  L Wasser zur Absonderung einer neuen Fraction angewandt wurde. Auf diese Weise wurden einestheils sechs Fractionen mit allmählich von 157—206° steigenden Schmelzpunkten erhalten, anderentheils eine einheitliche Säure, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fast scharf bei 211—212° schmolz.

Es ist die



Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, baumförmig angeordneten Nadelchen oder spirillenartigen Gebilden, aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, etwa 1 Th. in 7000 Th. kochenden Wassers.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

- I. 0.1980 g Substanz gaben 0.5695 g Kohlensäure und 0.0950 g Wasser.
- II. 0.1740 g Substanz gaben 0.5025 g Kohlensäure und 0.0830 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_7CH:CH \cdot COOH$	Gefunden	
	I.	II.
C 78.79	78.43	78.74 pCt.
H 5.05	5.30	5.29 »

Die Salze dieser Säure verhalten sich ähnlich denen der gewöhnlichen Zimmtsäure. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt durch Chlorcalcium ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Kochen in viel Wasser löst.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Calciumsalz in wasserhellen, glänzenden Blättchen wieder aus. Das auf gleiche Weise erhaltene Baryumsalz scheidet sich in büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Kupfersulfat liefert einen unlöslichen, pulverigen Niederschlag. Beim Zusatz von etwas Essigsäure löst sich derselbe etwas beim Erhitzen und krystallisirt aus der erhaltenden Lösung in baumförmigen Gebilden.

Die bei der Isolirung der Zimmtsäure gewonnenen, zwischen 157 und 206° schmelzenden Fractionen unterwarf ich abermals der Krystallisation aus heissem Wasser, um auf diese Weise womöglich zu einer zweiten einheitlichen Substanz zu gelangen. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte jedoch so nicht erreicht werden, und auch ein Versuch, aus der in Natriumcarbonat gelösten Substanzenmischung durch fractionirte Fällung mittelst verdünnter Schwefelsäure einen scharf schmelzenden Körper zu erhalten, hatte keinen günstigen Erfolg. Auf beide Weisen wurden nur Säuregemische erhalten, deren Schmelzpunkt bei wiederholten Darstellungen im Durchschnitt 157—167° betrug.

Eine sichere Entscheidung liess sich daher über die Natur der bei der Darstellung der Zimmtsäure entstehenden zweiten Säure nicht treffen, doch legte ihr ganzes Verhalten die Vermuthung nahe, dass dieselbe eine isomere Zimmtsäure und nicht etwa die durch  $\alpha$ -Naphthoäure verunreinigte Zimmtsäure sei.

Als Beleg mag das Verhalten der Säure gegen Kaliumpermanganatlösung Erwähnung finden. Setzt man zu der Lösung der  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure in Natriumcarbonat tropfenweise Permanganatlösung, so wird dieselbe momentan entfärbt, bis sämmtliche Säure in den  $\alpha$ -Naphthalinaldehyd übergegangen ist. Der Niederschlag von Braunstein wird in schweflicher Säure gelöst und der Aldehyd mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird von Neuem Permanganatlösung zugefügt und im Wasserbade etwas erwärmt. Setzt man dann schweflige Säure und etwas verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt die gebildete  $\alpha$ -Naphtoösaure aus. Diese für ungesättigte Verbindungen charakteristische Reaction verläuft in ganz gleicher Weise, wie bei der  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure, auch bei den niedrigst schmelzenden der oben erwähnten Fractionen. Als niedrigste derselben wurde durch Ausäthern des Filtrates der durch Schwefelsäure gefällten Zimmtsäure eine Säure-

menge erhalten, die aus Alkohol in blassgefärbten Krystallen sich ausschied und schon bei 155—160° schmolz. Dieselbe musste, wenn man die Bildung von  $\alpha$ -Naphtoësäure annahm, fast nur aus solcher bestehen. Doch auch hier trat momentan Entfärbung der zugesetzten Permanganatlösung ein; es hatte sich eine beträchtliche Menge Aldehyd gebildet, daneben war jedoch beim Ansäuern eine Ausfällung von  $\alpha$ -Naphtoësäure nicht zu bemerken. Dieselbe bildete sich erst bei weiterer Oxydation, wie oben für die  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure angegeben war.

Erst dann wird man zu einem endgültigen Resultat in dieser interessanten Frage gelangen können, wenn man mit grösseren Quantitäten der Zimmtsäure arbeitet, als ich sie unter Händen hatte.

#### Derivate der $\alpha$ -Naphtozimmtsäure.

Durch Anlagern von Wasserstoff und von Brom gelingt es leicht, Additionsproducte der  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure darzustellen. Man gelangt so zu der  $\beta$ -Naphtylpropionsäure und deren Dibromid.

#### $\beta$ -Naphtylpropionsäure, $C_{10}H_7CH_2CH_2.COOH$ .

Zur Darstellung der Säure wurde 1 g  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure in einer Stöpselflasche in Wasser suspensirt, festes Natriumamalgam in kleinen Stückchen zugegeben und einige Zeit stehen gelassen, indem öfter kräftig umgeschüttelt wurde. Nach zwei bis drei Tagen ist die Reduction vollendet, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass ein Tropfen verdünnter Permanganatlösung durch eine Probe der Säurelösung nicht mehr entfärbt wird. Während der Reaction wurde der Ueberschuss an Natronlauge durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure paralyisirt. Nach beendigter Reaction wurde die entstandene Säure mit Schwefelsäure ausgefällt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure farblose Nadelchen, die bei 148° schmelzen. In kochendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt:

0.1230 g Substanz gaben 0.3515 g  $CO_2$  und 0.0715 g  $H_2O$ .

Ber. für $C_{10}H_7CH_2CH_2.COOH$	Gefunden
C 78.00	77.94 pCt.
H 6.00	6.42 »

#### Dibrom- $\alpha$ -Naphtohydrozimmtsäure, $C_{10}H_7.CHBr.CHBr.COOH$ .

Lässt man zur Darstellung des Dibromids der  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure Bromdämpfe direct längere Zeit auf die Zimmtsäure einwirken, so findet Zersetzung der Substanz statt. Am geeignetsten zur Darstellung

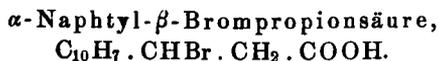
erwies sich folgendes Verfahren: 1 g Säure wurde in wenig Chloroform suspendirt, und Brom, welches in Chloroform gelöst war, in kleinem Ueberschuss unter guter Kühlung und Umschütteln allmählich hinzugefügt. Nach kurzer Zeit war eine klare Lösung entstanden. Dieselbe wurde einige Zeit stehen gelassen, und dann das überschüssige Brom durch tropfenweise bis zur Entfärbung zugesetzte Lösung von schwefliger Säure beseitigt. Beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur blieb das Dibromid als weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt, schied sich in schönen wasserhellen Blättchen ab, die bei  $189^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Aus Aether krystallisirt die Substanz in kleinen Büscheln.

Eine Brombestimmung nach Carius hatte folgendes Ergebniss:  
0.1845 g Substanz gaben 0.1930 g AgBr.

Ber. für $C_{10}H_7CHBr.CHBr.CO\text{OH}$	Gefunden
Br. 44.69	44.51 pCt.

Reduction des Dibromids. Eine kleine Menge der Dibromzimmtsäure wurde in wenig Eisessig gelöst, darauf Zinkstaub allmählich in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln zugesetzt. Zuerst wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser gekühlt, dann einige Zeit stehen gelassen und schliesslich ganz gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem vom Zinkstaub abfiltrirt war, wurde die Eisessiglösung in viel Wasser gegossen, worauf sich ein starker flockiger Niederschlag abschied. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte Krystallform und Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure. Dieselbe hatte sich durch die Reduction zurückgebildet.

Weniger leicht als die Bildung der beschriebenen Wasserstoff- und Bromadditionsproducte, vollzieht sich die Anlagerung von Bromwasserstoff an die  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure. Wird die Säure in bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure suspendirt, in einem fest verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln acht Tage stehen gelassen, so findet, im Gegensatz zu dem Verhalten der gewöhnlichen Zimmtsäure, keine Einwirkung statt. Die Säure wird unverändert zurückgewonnen. Die Reaction gelingt erst bei höherer Temperatur unter Druck, gemäss dem von Einhorn<sup>1)</sup> für die Nitrozimmtsäure beschriebenen Verfahren.



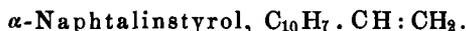
3 g  $\alpha$ -Naphtozimmtsäure wurden im Rohr mit der zehnfachen Menge Eisessig, der bei  $0^{\circ}$  mit Bromwasserstoff gesättigt war, etwa  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden im Wasserbade bis auf  $100^{\circ}$  erwärmt. Das noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2208.

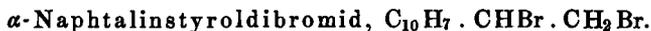
warme Rohr wurde geöffnet. Nach dem Erkalten hatten sich bräunlich gefärbte Krystalle im Rohr abgesetzt. Der Rohrinhalt wurde mit Chloroform versetzt, in Wasser gegossen und stark geschüttelt. Die gebildete Hydrobromsäure ging in das Chloroform über. Die Chloroformlösung wurde nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Abheben der wässrigen Schicht verdunstet. Die Hydrobromsäure hinterließ in schwach bräunlich gefärbten Krystallen. Zur Reinigung wurden dieselben abermals in Chloroform gelöst und unter Zusatz von Thierkohle gekocht. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten der Lösung blieb die Säure als schneeweiße Krystallmasse zurück. Dieselbe bestand aus farblosen Nadeln, die bei  $216^{\circ}$  schmolzen. Bei einer Brombestimmung gaben:

0.2245 g Substanz	0.1505 g AgBr.	
	Ber. für $C_{10}H_7CHBr.COOH$	Gefunden
	Br 28.68	28.51 pCt.

Suspendirt man die  $\alpha$ -Naphtyl- $\beta$ -brompropionsäure in wenig Wasser, giebt in der Kälte eine Lösung von kohlensaurem Natrium zu und schüttelt um, so wird die Flüssigkeit sofort milchig trübe, und man nimmt einen deutlichen Styrolgeruch wahr. Beim Stehen der Flüssigkeit scheiden sich Oeltröpfchen aus. Dieselben sind das



Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben bleibt das  $\alpha$ -Naphtalinstyrol als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, welches aromatisch, dem Styrol des Benzols ähnlich, aber weit schwächer riecht. Eine Siedepunktsbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Flüssigkeitsmenge (aus 2.5 g der Hydrobromsäure etwa 1 g Styrol) nicht ausreichte. Dieselbe wurde daher sofort der Bromirung unterworfen.



Zu 1 g  $\alpha$ -Naphtalinstyrol, welches in Chloroform gelöst war, wurde unter guter Kühlung etwas mehr als die theoretische Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, tropfenweise zugefügt. Zuerst trat die Entfärbung momentan ein, allmählich langsamer. Schliesslich verschwindet die Farbe des Broms nicht mehr. Nach einigem Stehen wurde die Lösung langsam verdunstet und es blieb das Bromid in farblosen Täfelchen zurück, die aus Chloroform umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen alsdann bei  $168^{\circ}$  und sind in Alkohol sehr schwer löslich.

Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0.1475 g Substanz	gaben 0.1765 g Silberbromid.	
	Ber. für $C_{10}H_7CHBr \cdot CH_2Br$	Gefunden
	Br 50.95	50.91 pCt.