

Und von diesen direkten Oxydationsprodukten sind jetzt aus der Oxydationsmischung alle übrigen Zwischenprodukte wirklich isoliert worden, nur die Anwesenheit der von Bredt und May (loc. cit.) synthetisch dargestellte Oxy-apocamphancarbonsäure ist in derselben noch nicht bewiesen worden.

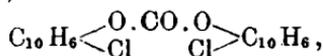
### 116. Arnold Reissert: Zur Chlorierung des $\alpha$ -Naphthols

[Aus dem Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. März 1911.)

Die Einführung nur eines Chloratoms in die Naphthole begegnet, wenn man mit freiem Chlor arbeitet, erheblichen Schwierigkeiten, da die Reaktion sich nicht leicht bei dieser Substitutionsstufe festhalten läßt. So konnten Cleve<sup>1)</sup>, sowie Zincke und Kegel<sup>2)</sup> ein Monochlornaphthol nicht aus dem  $\alpha$ -Naphthol durch direkte Chlorierung gewinnen, da hierbei sogleich als Hauptprodukt das 2,4-Dichlornaphthol entsteht. Daneben glaubte Cleve ein Monochlorderivat gefunden zu haben, ohne jedoch diese Verbindung in reiner Form darstellen zu können. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim  $\beta$ -Naphthol; hier läßt sich durch direkte Chlorierung wenigstens teilweise das 1,2-Monochlorprodukt gewinnen<sup>3)</sup>.

Die glattere Darstellung eines Monochlor- $\alpha$ -naphthols, und zwar der 1,4-Verbindung, erreichten Reverdin und Kauffmann<sup>4)</sup> dadurch, daß sie den Umweg über das  $\alpha$ -Naphtholcarbonat einschlugen. Diese Verbindung liefert, unter gewissen Bedingungen chloriert, das Carbonat des 1,4-Chlornaphthols,



durch dessen Verseifung sich das 1,4-Chlornaphthol erhalten läßt.

Einen neuen Weg zur Gewinnung von Monochlor- $\alpha$ -naphthol schlägt das Verfahren eines Patents der Firma Kalle & Co.<sup>5)</sup> ein, welche zeigte, daß bei der Einwirkung von einem Molekulargewicht Natriumhypochlorit auf eine alkalische  $\alpha$ -Naphthollösung eine Monochlorverbindung erhalten wird. Diese ist jedoch von dem 1,4-Chlornaphthol verschieden und identisch mit dem zuerst von Claus und Öhler<sup>6)</sup> auf anderem Wege in unreinem Zustande gewonnenen 2-Chlor-

<sup>1)</sup> B. 21, 891 [1888].    <sup>2)</sup> B. 21, 1030 [1888].

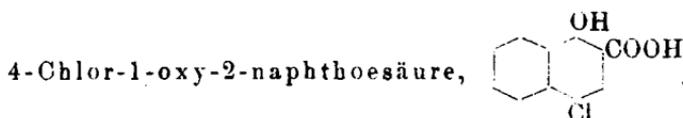
<sup>3)</sup> Cleve, B. 21, 895 [1888]; Zincke und Kegel, B. 21, 3378 [1888].

<sup>4)</sup> B. 28, 3049 [1895].    <sup>5)</sup> Pat. 167458.    <sup>6)</sup> B. 15, 314 [1882].

$\alpha$ -naphthol, wie ich durch die Überführung in 2.4-Dichlornaphthol bei der weiteren Chlorierung und durch die Bildung von 1.2.4-Trichlornaphthalin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid nachweisen konnte. Um in einfacherer Weise zu dem bisher nur nach dem Reverdin und Kauffmannschen Verfahren zugänglichen 1.4-Chlornaphthol zu gelangen, erschien es mir am zweckmäßigsten, von einem  $\alpha$ -Naphtholderivat auszugehen, in welchem die *o*-Stellung zur Hydroxylgruppe durch einen leicht abspaltbaren Substituenten besetzt ist. Versuche mit der 1.2-Naphtholsulfosäure gaben keine günstigen Resultate, dagegen konnte die leicht zugängliche und billige 1.2-Oxy-naphthoesäure mit befriedigender Ausbeute in ihr 4-Chlorderivat verwandelt werden. Die Chlorierung der Säure wird am besten in der Weise ausgeführt, daß man sie in Eisessig oder Methylalkohol mit der berechneten Menge Chlor behandelt.

Die Abspaltung der Carboxylgruppe aus der 1-Oxy-4-chlor-2-naphthoesäure gelingt am besten in der Weise, daß man die Säure in Naphthalin oder Nitrobenzol suspendiert und nach Zusatz einer kleinen Menge Anilin auf 170–180° erhitzt.

Wird die 1.2-Oxynaphthoesäure dagegen in alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit versetzt, so entsteht neben der gechlorten Säure unter Kohlensäureabspaltung ein gechlortes Naphthol, welches konstant bei 68° schmolz und durch fraktionierte Krystallisation nicht in verschiedene Teile zu zerlegen war, sich aber dennoch als ein Gemenge von 2-Chlor-naphthol mit 2.4-Dichlor-naphthol erwies.



50 g 1-Naphthol-2-carbonsäure werden in 300 ccm Methylalkohol in der Hitze gelöst und in die auf 30–40° gehaltene Lösung 19 g trocknes Chlor eingeleitet. Der Alkohol wird aus dem Wasserbad abgetrieben und der Rückstand (57 g) in einem Liter Wasser unter Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Soda gelöst und heiß filtriert. Der geringe Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, filtriert, angesäuert, wieder sodaalkalisch gemacht und die Sodalösung nach dem Filtrieren der Hauptmenge zugesetzt. Man fällt nun die chlorierte Säure in der Siedehitze aus: Ausbeute 48.2 g, entsprechend 81½% der Theorie.

Etwas besser sind die Ausbeuten beim Chlorieren in Eisessig, außerdem erhält man hier direkt ein fast vollständig reines Produkt.

50 g Säure werden in 250 g Eisessig suspendiert und unter gutem Rühren bei 60° 18.5 g Chlor eingeleitet. Die Ausgangssubstanz geht während der Reaktion in Lösung, und an ihrer Stelle scheidet sich die chlorierte Säure in schwach grau oder gelblich gefärbten Kryställchen aus, welche bei 231°

schmelzen, während die ganz reine Säure den Schmp. 234° besitzt. Ausbeute 51.1 g, entsprechend 85 $\frac{1}{2}$ % der Theorie.

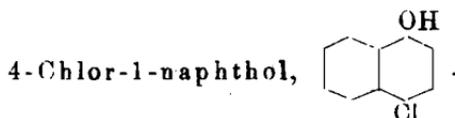
Die Chloroxynaphthoesäure ist fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Äther, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Eisessig, ziemlich leicht in Aceton. Aus Eisessig oder Alkohol krystallisiert sie in zarten, farblosen Nadelchen vom Schmp. 234°.

0.1556 g Subst.: 0.3402 g CO<sub>2</sub>, 0.0492 g H<sub>2</sub>O. — 0.2066 g Subst.: 0.1317 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 59.32, H 3.15, Cl 15.94.

Gef. » 59.63, » 3.54, » 15.76.

Beim Erhitzen für sich spaltet die Säure Kohlensäure ab, gleichzeitig wird aber auch Salzsäure entwickelt, und es findet eine tiefgreifende Zersetzung statt. Etwas glatter verläuft die Kohlensäure-Abspaltung bei der Sublimation im Vakuum; hierbei könnte sehr reines Chlornaphthol erhalten werden, doch ist die Ausbeute unbefriedigend. Sehr viel besser gelingt die Reaktion, wenn man die Säure in überschüssigem Anilin löst und die Lösung erhitzt; doch scheint dabei auch das Anilin, wenngleich in geringem Grade, an der Reaktion teilzunehmen. Daher ist es zweckmäßiger, die Säure bei Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels und unter Anwendung nur geringer Anilinmengen zu erhitzen.



50 g Chloroxynaphthoesäure, 5 g Anilin und 250 g Naphthalin werden im Ölbad auf 170—180° erhitzt. Die Säure geht allmählich in Lösung, und man bemerkt eine kräftige Gasentwicklung, die nach etwa 20—30 Minuten beendet ist. Man gießt nun unter Rühren die noch flüssige Masse in 600 ccm heiße  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge, läßt unter Rühren erkalten, wobei das Naphthalin in feiner Verteilung erstarrt, saugt ab und digeriert das Naphthalin noch 1—2-mal in derselben Weise mit heißer, verdünnter Natronlauge. Die klar filtrierte Lösung wird mit Salzsäure nur bis zur neutralen Reaktion versetzt, wodurch geringe Mengen unveränderter Säure in Lösung gehalten werden. Ausbeute 32.6 g, entsprechend 81% der Theorie.

Etwas bessere Ausbeuten erhält man, wenn Nitrobenzol als Lösungsmittel verwendet wird. Die Reaktion wird genau so ausgeführt, wie oben angegeben, darauf die erkaltete Lösung mit 800 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge durchgeschüttelt, abgehoben und das Nitrobenzol noch 1—2-mal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die Lösung wird mit Wasserdampf von dem gelösten oder emulgierten Nitrobenzol befreit und, wie oben angegeben, das Chlornaphthol ausgefällt. Ausbeute 35.7 g Chlornaphthol, entsprechend 89% der Theorie.

Das 4-Chlornaphthol zeigt die von Reverdin und Kauffmann<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fand ich stets etwas höher als die genannten Autoren, bei 120—120.5°.

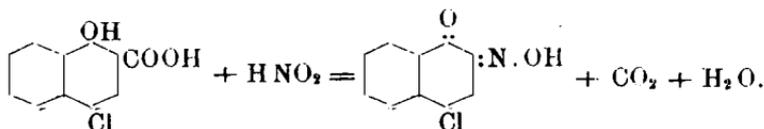
0.1705 g Sbst.: 0.4182 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1850 g Sbst.: 0.1462 g AgCl. — 0.1837 g Sbst.: 0.1468 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>OCl. Ber. C 67.22, H 3.91, Cl 19.86.

Gef. » 66.89, » 4.03, » 19.54, 19.76.

Auch auf andere Weise, als oben geschildert, läßt sich aus der Chloroxynaphthoesäure die Carboxylgruppe abspalten, so z. B. durch langes Kochen mit Natronlauge oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150°, doch sind die dabei erhaltenen Produkte unrein und ihr Gehalt an Chlornaphthol gering.

Eigentümlich verläuft die Einwirkung von salpetriger Säure auf die Chloroxynaphthoesäure. Es wird Kohlensäure entwickelt, und es bildet sich das 4-Chlor-β-naphthochinon-β-oxim:



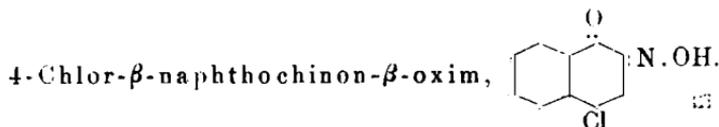
Das Merkwürdige an dieser Reaktion ist aber, daß ihr nur die Hälfte der vorhandenen Chloroxynaphthoesäure unterliegt; die andere Hälfte vereinigt sich mit dem entstandenen Oxim zu einer Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl + C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>Cl, die durch fraktionierte Krystallisation nicht in ihre Komponenten zerlegt werden konnte. Dieselbe Verbindung entsteht in derselben Ausbeute, wenn man einmal 1 Mol.-Gew. und ein zweites Mal 1/2 Mol.-Gew. salpetrige Säure anwendet.

In eine siedende Lösung von 5 g Natriumnitrit in 250 g Wasser wurden 31 g Chloroxynaphthoesäure allmählich eingetragen und bis zur Beendigung der Kohlensäure-Entwicklung gekocht. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts scheidet sich schon in der Hitze aus. Zur Reinigung löst man in heißer Natronlauge und fällt nach dem Filtrieren in der Siedehitze mit Säure.

0.1596 g Sbst.: 0.3420 g CO<sub>2</sub>, 0.0426 g H<sub>2</sub>O. — 0.1703 g Sbst.: 4.9 ccm N (21°, 741 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. C 58.60, H 3.05, N 3.26.

Gef. » 58.44, » 2.99, » 3.18.



Zur Darstellung des Oxims werden 10 g Chlornaphthol in 40 ccm Alkohol gelöst, 5 ccm konzentrierter Salzsäure zugesetzt und darauf unter äußerer

<sup>1)</sup> B. 28, 3052 [1895].

Eiskühlung und Rühren eine Lösung von 4 g Natriumnitrit in wenig Wasser langsam zugetropt. Aus der dunkelgefärbten Lösung fällt Wasser das Oxim in gelbgrünen Massen aus. Man reinigt die Verbindung zweckmäßig über das schön krystallisierende, schwer lösliche, rote Natriumsalz, indem man das Rohprodukt in etwas mehr als der berechneten Menge sehr verdünnter Natronlauge heiß auflöst, filtriert und durch Zusatz von  $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge das Salz zur Ausscheidung bringt. Dieses wird darauf in viel siedendem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Salzsäure zersetzt.

Das reine Oxim krystallisiert in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 157°.



Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen hatte ich mich der wertvollen Hilfe meines Assistenten, Hrn. Dr. Brune, zu erfreuen.

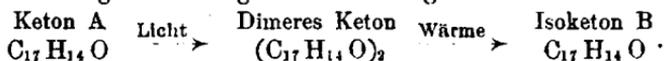
### 117. Hans Stobbe und Conrad Rücker: Lichtreaktionen des Cinnamyliden-acetophenons.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 27. März 1911.)

Das Cinnamyliden-acetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  ist ebenso wie die einfach ungesättigten Ketone<sup>1)</sup> vom Typus  $\text{R}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  lichtempfindlich. Werden seine gesättigten, gelben Benzol- oder Chloroformlösungen mit direktem Sonnenlicht bestrahlt, so fällt je nach der Intensität des Lichts in 2—3 Tagen ein reichlicher Niederschlag aus, der neben einem Harze ein farbloses dimeres Cinnamyliden-acetophenon ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ )<sub>2</sub> enthält. Dieses Diketon, das übrigens auch bei der Strahlung der Quarzquecksilberlampe in allerdings viel geringerer Ausbeute entsteht, wird bei der Destillation depolymerisiert, aber nicht etwa zu dem ursprünglichen Cinnamyliden-acetophenon (Keton A), sondern unter Bildung eines isomeren höherschmelzenden, hellgelben Monoketons,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ , das wir als Isocinnamyliden-acetophenon (Keton B) bezeichnen. Das dimere Keton verhält sich also anders, als die meisten anderen Polymeren, die in der Regel beim Erhitzen in diejenigen Monomeren zerfallen, aus denen sie ursprünglich aufgebaut wurden.

Außer durch Destillation bildet sich das Isoketon B auch schon bei längerem Erhitzen einer Phenetol- oder Phenylisocyanat-Lösung des Diketons. Es gilt also folgende Beziehung:



<sup>1)</sup> Stobbe und Wilson, A. 374, 237 [1910]; Soc. 97, 1722 [1910].