

0.2850 g Subst.: 0.1528 g AgJ.

$C_{19}H_{20}ON_2 \cdot CH_3J$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.98.

Schließlich danke ich Hrn. Dr. J. Hallensleben bestens für die ausgezeichnete Hilfe bei Ausführung dieser Versuche.

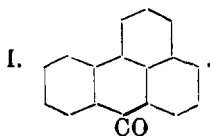
274. Franz Sachs und Percy Brigl: Über Ringschlüsse in Peristellung der Naphthalinreihe. IV: Versuche zur Bildung eines Kohlenstoff-Sechsringes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Juli 1911.)

F. Sachs und seine Mitarbeiter haben in den letzten Jahren nachgewiesen, daß die Peristellung des Naphthalins sehr geeignet zur Bildung von sechsgliedrigen Ringen ist; man braucht dazu nur zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 8 eine dreigliedrige Kette einzufügen. Untersucht wurden bisher hauptsächlich stickstoffhaltige Ringe, die sich vom 1.8-Naphthylendiamin dadurch ableiten, daß man die beiden Stickstoffatome durch Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel oder Selen verbindet¹⁾. Diese Ringschlüsse vollzogen sich in allen Fällen mit der größten Leichtigkeit. Bei der großen Neigung, die im allgemeinen zur Bildung von reinen Kohlenstoff-Sechsringen besteht, lag es nahe, die Untersuchung auch auf die Bildung solcher Ringe in der Peristellung des Naphthalins auszudehnen.

Verbindungen, denen als Stammkohlenwasserstoff eine derartig aus drei eng an einander gefügten Benzolkernen bestehendes System zugrunde liegt, sind bisher kaum bekannt und nur sehr wenig untersucht, während bekanntlich in der Anthracen-Reihe diese Verbindungsklasse neuerdings durch das Benzanthron (I) und seine Beziehung

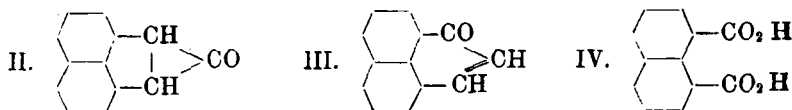


zu wichtigen Küpenfarbstoffen große Bedeutung erhalten hat.

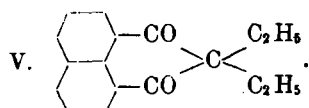
Von Naphthalin-Abkömmlingen, die hierher gehören, waren bei Beginn der vorliegenden Untersuchung nur das Pyrenon Ram-

¹⁾ A. 365, 53—166 [1909].

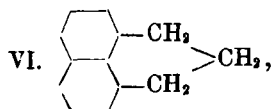
bergers bekannt, dem auf Grund seiner Oxydierbarkeit zu Naphthalsäure (IV) die Formeln II oder III zugeschrieben wurden. Nach



Abschluß der mitzuteilenden Versuche (1909) fand Freund¹⁾ noch eine weitere hierher gehörende Verbindung (V), die er neben dem 1.2- und 2.3-Derivat durch Kondensation von Naphthalin mit Diäthyl-

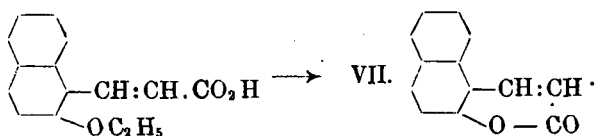


malonylchlorid erhielt. Endlich hat E. Langstein²⁾ durch Reduktion der Pyrensäure, eines Oxydationsproduktes des Pyrens, die *peri*-Trimethylen-naphthalsäure und daraus durch Abbau das *peri*-Trimethylen-naphthalin VI,



erhalten.

Zu Körpern, die sich von der Formel III ableiten, sollte man durch Wasserabspaltung aus der 1-Menaphthal-essigsäure³⁾ gelangen. Um aber die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes nach der *ortho*-Stellung hin zu verhindern, mußte man von einer in 2-Stellung substituierten Säure ausgehen. Wir wählten hierzu die 2-Äthoxy-menaphthal-essigsäure. Es zeigte sich jedoch, daß die Äthoxygruppe nicht fest genug haftet, denn als Reaktionsprodukt erhielten wir unter Austritt von Alkohol ein Cumarinderivat VII:



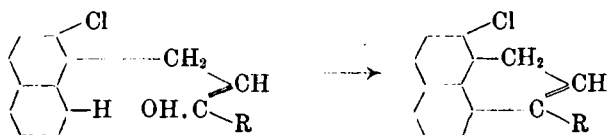
Bei der sodann dargestellten 2-Chlor-menaphthal-essigsäure war eine Wasserabspaltung nicht zu erreichen.

¹⁾ A. 373, 29 [1910]; Z. a. Ch. 1911, 1124. ²⁾ M. 31, 861 [1910].

³⁾ Die Bezeichnung »Menaphthal« — für C₁₀H₇.CH: ist entsprechend dem Namen »Menaphthyl« für C₁₀H₇.CH₂ — (vergl. Beilsteins Handbuch II, 632) gebildet.

Bei den Analogien, die zwischen der *peri*-Stellung und der *ortho*-Stellung bestehen, mußten weiter die Reaktionen Berücksichtigung finden, die in der Benzolreihe zur Bildung von Inden-Abkömmlingen führen.

Die Naphthalsäure¹⁾, die in Parallele zur Phthalsäure nach den Arbeiten von Wislicenus und Gabriel hätte verwendbar sein müssen, erwies sich als sehr reaktionsträge und auch bei einem Alkylchloronaphthyläthyl-keton ließ sich ein Ringschluß im Sinne folgender Gleichung (nach Miller und Rohde):



nicht erreichen.

Als Ausgangsmaterial für alle diese Versuche diente der 2-Oxy-naphthaldehyd-(1), $\text{HO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CHO}$, der nach Gattermann aus β -Naphthol mit wasserfreier Blausäure und Salzsäure gewonnen wurde. Bei der Darstellung größerer Mengen dieser Verbindung wurde ein leuchtend rotes Nebenprodukt erhalten, das sich als das zugehörige Hydrobenzamid, $(\text{OH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CH})_2\text{N}_2$, erwies. Einigermaßen auffallend war bei dieser Substanz die starke Farbe, doch ist sie nicht ohne Analogien, denn die entsprechende Verbindung des Salicylaldehyds wird als tiefgelb beschrieben, und das Hydrobenzamid des *p*-Dimethylamino-benzaldehyds ist in Eisessig mit intensiv grüner Farbe löslich²⁾. Die Entstehung des Hydrobenzamids bei der Gattermannschen Aldehydsynthese dürfte wohl auf folgendem Wege zu erklären sein. Bei der Verarbeitung größerer Mengen wohl nicht zu vermeidende Spuren von Feuchtigkeit verseifen einen Teil des zuerst entstehenden Aldimids zu freiem Aldehyd, der mit weiteren Mengen Aldimid nach der folgenden Gleichung reagiert:



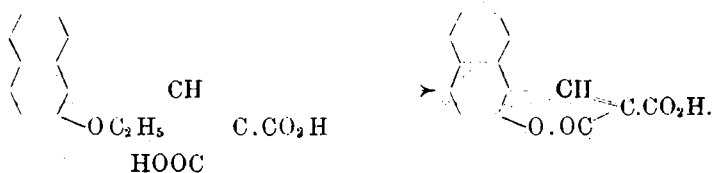
Das Oxy-hydronaphthamid besitzt zwar starke Eigenfarbe, ist aber kein Farbstoff, dagegen kommen dem Oxyaldehyd selbst färberische Eigenschaften zu, ebenso wie anderen aromatischen Oxyaldehyden, denn er färbt Wolle gelb an.

Für die Äthylierung des Oxyaldehyds erwies sich Äthylbromid als ungeeignet, dagegen ließ sich der 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)

¹⁾ Soeben beschreibt G. Errera (C. 1911, I, 1633) ein Perinaphthindandion, das er aus Äthyl-naphthalat und Malonester erhalten hat.

²⁾ F. Sachs und P. Steinert, B. 37, 1734 [1904].

mittels Diäthylsulfat leicht erhalten. Auf diesen Aldehyd suchten wir nun die verschiedenen Zimtsäuresynthesen anzuwenden. Hierbei erwies er sich jedoch als wenig reaktionsfähig. Er ließ sich nämlich weder mit Essigester nach Claisen, noch mit Malonester bei Gegenwart von organischen Basen nach Knoevenagel kondensieren. Man könnte hier fast an sterische Hinderung glauben, um so mehr, als der 2.1-Chlornaphthaldehyd, wie weiter unten ausgeführt wird, sich ganz ähnlich indifferent verhielt. Es hat ja auch V. Meyer bei der 2.1-Chlornaphthoesäure solche sterische Hinderung konstatiert. Im völligen Widerspruch hierzu steht allerdings die Leichtigkeit, mit der sich die beiden Aldehyde mit primären Basen zu Verbindungen vom Typus $R.CH:NH.R'$ verbinden. Hierauf beruht wohl auch die Tatsache, daß der Äthoxyaldehyd sich mit freier Malonsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin kondensieren läßt. Das Reaktionsprodukt war allerdings nicht das normale, sondern aus diesem durch Alkohol-Abspaltung entstanden:



Auffallend ist bei der Bildung dieser schon von Bartsch und Knoevenagel erhaltenen Säure die Leichtigkeit, mit der sich das Äthyl der sonst doch recht stabilen Oxäthyl-Gruppe löst.

Um zu stabileren Verbindungen zu kommen, wollten wir das Hydroxyl des Oxynaphthaldehyds durch Chlor ersetzen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst versucht, nach dem Verfahren von Bucherer OH gegen NH₂ auszutauschen (mittels Ammoniumsulfid und Ammoniak). Als Reaktionsprodukt wurde hierbei auch eine diazotierbare Verbindung erhalten, die sich jedoch als β -Naphthylamin erwies. Dies Resultat ist nicht übermäßig überraschend, denn Bucherer fand bei der Oxynaphthoesäure bei der Behandlung mit Sulfidlösung ebenfalls Abspaltung der Carboxylgruppe und Auftreten von Naphthol. Dagegen kamen wir zu dem gesuchten Chloraldehyd durch Anwendung von Phosphorpentachlorid im Rohr.

Die Reaktionsbedingungen sind allerdings recht diffizile; nur zwischen 193° und 205° erhält man brauchbare Ausbeuten, unterhalb dieser Temperatur vollzieht sich die Einwirkung so langsam, daß erhebliche Mengen verkohlen, und oberhalb von 205° verkohlt die ganze Masse; außerdem hat man darauf zu achten, daß der Druck im Rohr nicht zu groß wird. Das Einwirkungsprodukt von Phosphorpen-

chlorid auf den Oxyaldehyd ist das 2-Chlor-1-dichlormethyl-naphthalin, aus dem durch Verseifung mit Natriumacetat in 90-proz. alkoholischer Lösung der 2-Chlor-naphthaldehyd erhalten werden konnte. Auch bei diesem Aldehyd blieben die Zimtsäuresynthesen nach Claisen und Knoevenagel erfolglos, ebenso blieb die Bildung der ungesättigten Säure aus, als das Trichlorid mit Natriummalonester erhitzt wurde. Erst Erhitzen des Chloraldehyds mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat führte zur Bildung von Chlor-menaphthal-Essigsäure. Schon die Verwendung von Natriumacetat an Stelle der Kaliumverbindung verhinderte die Bildung der Zimtsäure.

Die Säure wurde nun der Einwirkung wasserentziehender Mittel unterworfen. Konzentrierte Schwefelsäure wirkte unterhalb von 150° nicht ein; darüber fand weitgehende Veränderung statt. Auch die Einwirkung von Phosphorpenoxyd in benzolischer Lösung oder die Destillation der Säure über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum oder Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid hatten nicht das gewünschte Ergebnis.

Möglicherweise ist der Grund für dies negative Verhalten in sterischen Ursachen (*trans*-Form) zu suchen.

Darum wandten wir uns nun einem Keton und zwar dem Äthyl-2-chlornaphthyläthyl-keton zu, welches durch Reduktion des ungesättigten Ketons,



gewonnen wurde, das seinerseits durch Kondensation des Chloraldehyds mit Methyläthylketon erhalten war; daß wir das Methyläthylketon zur Anwendung brachten und nicht Aceton, war dadurch bedingt, daß beim Dimethylketon stets beide Methyl- in Reaktion traten und die Bildung eines Dimenaphthalderivates verursachten, während bei dem asymmetrischen Keton sich die Methyl- und Äthylgruppe in der Reaktionsfähigkeit genügend unterscheiden, um die Bildung der Monomenaphthalverbindung zu gestatten. Als Zwischenprodukt konnte das Ketol isoliert werden.

Die Reduktion des ungesättigten Ketons zum gesättigten gelang mit Aluminiumamalgam. Aber auch hier blieben alle Versuche zur Wasserabspaltung in dem gewünschten Sinne ergebnislos. Es ist möglich, daß sich bei Anwendung größerer Materialmengen schließlich hier doch ein Erfolg erzielen läßt; denn auch Miller und Rohde erhielten aus 45 g Benzylacetone nur so wenig reines Methylinden, daß sie sich mit der Darstellung eines Pikrates begnügen mußten¹⁾.

Die Versuche, das gesuchte Ringsystem zu synthetisieren, werden auf anderen Wegen fortgesetzt.

¹⁾ B. 23, 1883 [1890].

Experimenteller Teil.

1. Nebenprodukt bei der Darstellung des Oxy-naphthaldehyds nach Gattermann.

Der Oxyaldehyd wurde nach Gattermann aus β -Naphthol, wasserfreier Blausäure und Salzsäure in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Chlorzink dargestellt. Das ausgefallene Chlorhydrat des Aldimides wurde durch Wasser zersetzt. Löst man den rohen Oxyaldehyd in heißem Alkohol, so bleiben, bei der Verarbeitung größerer Mengen, rote Flocken zurück, die die ganze Masse durchsetzen. Bei Darstellung kleinerer Mengen konnte ihr Entstehen ganz ausbleiben. Die heiße, alkoholische Lösung wurde rasch, damit der Oxyaldehyd nicht ausfiel, abgesaugt. Auf dem Filter blieb dann eine leuchtend rote Masse zurück, die mit heißem Alkohol zur Entfernung geringer Mengen Oxyaldehyd ausgezogen wurde. Man erhielt so bei der Verarbeitung von 45 g Naphthol 1.5—2 g des Nebenproduktes, d. h. etwa 3 %, Schmp. 312°. Der Körper, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, ließ sich aus Nitrobenzol (Löslichkeit in der Siedehitze 1:150; in der Kälte unlöslich) umkrystallisieren. Nach der Krystallisation bestand er aus einem Gewirr mikroskopisch feiner, leuchtend roter Nadeln. Der Schmelzpunkt war unverändert 312°, die Analyse stimmte auf die Formel $C_{33}H_{24}O_3N_2$.

$C_{33}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 79.81, H 4.85, N 5.66.
Gef. ¹⁾ » 79.51, 79.88, » 4.63, 4.86, » 5.76.

Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen ist die Formel in $(HO.C_{10}H_6.CH)_2N_2$ aufzulösen. Das Oxy-hydronaphthamid ist in der Kälte beständig gegen verdünnte Alkalien und Säuren, es wird auch durch siedende, verdünnte Salzsäure nur langsam angegriffen, schneller wirkt dagegen konzentrierte. Wenn man 1 g Subst. mit 50 ccm dieser Säure kocht, entsteht ein beim Abkühlen erstarrendes Öl. Zur Reinigung wurde es mit Wasserdampf destilliert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz dann bei 81° und erwies sich als Oxynaphthaldehyd, der noch durch das bei 99° schmelzende Anil identifiziert wurde. Im salzsauren Filtrat war Ammoniak leicht nachzuweisen. So ist auch durch die Spaltung das Vorliegen eines Hydroamids sichergestellt.

Alkylierung des Oxy-naphthaldehyds.

Als nach Bartsch 12 g β -Naphtholaldehyd in 75 ccm Alkohol mit 4 g Kali und 15 g Äthylbromid alkyliert wurden, betrug die Aus-

¹⁾ Die Analysenzahlen selbst und experimentelle Einzelheiten wolle man in der Dissertation des Hrn. P. Brigl (Berlin 1909) nachsehen.

beute an Äthylierungsprodukt nur 7 g, d. i. etwa 50 % der Theorie¹⁾. Bessere Ausbeuten ließen sich durch Anwendung von Diäthylsulfat erzielen. Da das Natriumsalz des Oxyaldehyds in kaltem Wasser recht wenig löslich ist, erwies es sich als vorteilhaft, in alkoholischer Lösung zu arbeiten:

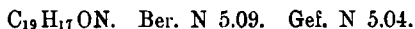
10 g Oxynaphthaldehyd wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und im Laufe einer halben Stunde 15 ccm Diäthylsulfat mit Alkali abwechselnd hinzugegeben.

Dann wurde das gleiche Volumen Wasser hinzugesetzt, deutlich alkalisch gemacht und bis zum Sieden erhitzt zur Zerstörung überschüssigen Diäthylsulfats. Es fällt ein schwach gelber Körper aus (9 g), der schon den Schmelzpunkt des reinen Produktes zeigt. Schmp. 111°. Bartsch gibt 109° an. Aus der Mutterlauge kann durch Ansäuern unveränderter Oxyaldehyd (1,5 g) zurückgewonnen werden, der mit einer weiteren Menge veräthert werden kann. Es gelang nicht, durch einen großen Überschuß an Diäthylsulfat die Reaktion zu einer vollständigen zu machen. Ausbeute unter Berücksichtigung des Zurückgewonnenen 91%.

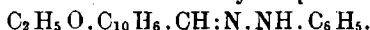
Anil des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1),



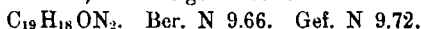
Aus 1 g Aldehyd und $\frac{1}{2}$ g Anilin in alkoholischer Lösung durch kurzes Erhitzen. Beim Erkalten fallen hellgelbe Krystalle aus, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Bildet in Alkohol leicht übersättigte Lösungen; durch vorsichtiges Animpfen erhält man aus ihnen schöne, schiefwinklige Tafeln vom Schmp. 73°. Löslichkeit in Alkohol in der Wärme 1:4, in der Kälte 1:25.



Phenylhydrazon des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1),



Bei der Darstellung (in warmem Eisessig) ist jeder Überschuß von Phenylhydrazin zu vermeiden, da sonst ölige Produkte entstehen. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man hellgelbe Tafeln vom Schmp. 91°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, in Eisessig in der Wärme in 2 Tln., in der Kälte in 9 Tln. löslich. Zersetzt sich an der Luft leicht zu einer rotbraunen, zähflüssigen Masse.



Semicarbazon des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1),



Eignet sich am besten zum Nachweis des Aldehyds. Darstellung in üblicher Weise. Das Semicarbazon ist meist schwerlöslich, zum Umkrystallisieren eignet sich Methylalkohol; Löslichkeit darin in der Wärme 1:20, in der

¹⁾ B. 36, 1975 [1903].

Kälte 1:60. Nach zweimaligem Umkrystallisieren daraus erhält man lange, weiße Nadeln vom Schmp. 214—215°.



Nitril der 2-Äthoxy-naphthyl-(1)-Oxy-essigsäure,
 $C_2H_5O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(OH) \cdot CN.$

Entsteht beim Stehen einer Lösung des Aldehyds in der gleichen Menge wasserfreier Blausäure (unter Zugabe eines Tropfens Ammoniak) innerhalb 3 Stunden. Der Aldehyd geht allmählich in Lösung, während sich große krystallinische Tafeln an den Wandungen absetzen. Die Substanz ist außerordentlich leicht zersetzlich, unter Rückbildung der Ausgangskomponenten: deshalb ließ sie sich nicht umkrystallisieren, schon beim Lösen in Äther und Ausfällen mit Ligroin trat Zersetzung ein. Es mußte daher das Rohprodukt analysiert werden. Es wurde zu diesem Zweck pulverisiert und 2 Stunden im Exsiccator getrocknet. Es bestand nach der Analyse zu etwa 90% aus dem Oxyäurenitril.

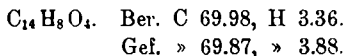


Naphthocumarin-carbonsäure, $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} CH:C \cdot COOH \\ O-CO \end{array} \right.$,

Versuche zur Kondensation des Äthoxynaphthaldehyds mit Essigester (bei Gegenwart von Natrium) oder mit Malonester (mittels Piperidin) blieben resultatlos. Dagegen konnte mit freier Malonsäure unter Anwendung von Anilin als Kondensationsmittel eine neue Säure, aber nicht von der gewünschten Konstitution (Äthoxynaphthozimtsäure) erhalten werden. Es hatte sich vielmehr ein Molekül Alkohol unter Bildung eines Cumarin-Ringes abgespalten.

1 g Äthoxy-aldehyd und $\frac{1}{2}$ g Anilin wurden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Malonsäure versetzt und dann $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurden die ausgeschiedenen gelben Flocken abfiltriert, zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, in Ammoniak gelöst und mit Säure wieder ausgefällt und schließlich aus viel Wasser umkrystallisiert. Man erhält sie so in weißen Flocken, die beim Trocknen einen gelblichen Stich annehmen. Schmp. 234—235°; Ausbeute 71%.

Die Säure ist bereits von Bartsch¹⁾ und Knoevenagel und Schröter²⁾ dargestellt. Unser Produkt stimmt in seinen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen völlig überein.



¹⁾ B. 36, 1972 [1903].

²⁾ B. 37, 4487 [1904].

Versuche zur Überführung des 2-Oxy- in den 2-Amino-Naphthaldehyd-(1).

Nach dem Verfahren von Bucherer¹⁾ wurden 3 g Oxyaldehyd mit 5 ccm 40-prozentiger Ammoniumsulfatlösung, 4 ccm 25-prozentigen Ammoniaks und 3 ccm Wasser im Schüttelofen 10 Stunden auf 145° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ausgekocht. Daraus schieden sich glänzende Blättchen vom Schmp. 112° ab, die sich als β -Naphthylamin erwiesen (Acetyl-derivat Schmp. 132°. Gef. N 9.95 statt 9.79%). Ausbeute 80%. Das Anil des Oxyaldehyds blieb bei einem analogen Versuch bis 160° unverändert, beim höheren Erhitzen bildeten sich stickstofffreie Substanzen.

2-Chlor-menaphthal-(1)-chlorid, 1'.1'.2-Trichlor-1-methylnaphthalin, Cl.C₁₀H₆.CHCl₂.

Die Darstellung dieses Trichlorkörpers ist, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, recht diffizil. Er entsteht aus dem Oxy-naphthaldehyd durch Phosphorpentachlorid nach der Gleichung



Die Reaktion selbst vollzieht sich günstig nur in dem kleinen Temperaturintervall von 193—205°. Infolgedessen konnten die gewöhnlichen Schießöfen hierfür nicht benutzt werden. Wir wandten anfangs einen elektrisch geheizten Ofen an, der aber nur die Verarbeitung kleinerer Mengen gestattete; darum gingen wir später zur Verwendung des Volhardschen Petroleumschiefelofens über, bei dem die Röhren durch Dämpfe von konstanter Temperatur erwärmt werden; als Heizflüssigkeit benutzten wir technisches *o*-Toluidin, dessen Siedetemperatur je nach dem Barometerstand zwischen 195—197° lag.

Außer der Temperatur spielt auch der Druck eine Rolle. Bei zwei Parallelversuchen war das eine Mal das Rohr zu etwa $\frac{1}{6}$ mit Substanz angefüllt, das zweite Mal zu ca. $\frac{1}{3}$. Während im ersten Versuch die Reaktion normal verlief, war die Masse des zweiten völlig verkohlt; ein Rohr von 100 ccm Inhalt darf höchstens mit 6 g Oxyaldehyd beschickt werden.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln erhält man aus 1 g Oxyaldehyd und $2\frac{1}{2}$ g Phosphorpentachlorid nach $2\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen eine dunkelrotviolette Flüssigkeit. (Ist der Rohrinhalt schwarz gefärbt oder gar von schwarzen Krusten durchsetzt, so hat seine Weiterverarbeitung keinen Zweck.) Das Reaktionsprodukt wurde sodann zweckmäßig einer Vakuumdestillation unterworfen. Zunächst entweicht Salzsäure, dann erhitzt man bei ca. 15 mm Druck so lange auf einem lebhaft siedenden Wasserbad, bis alles Phosphoroxchlorid entwichen ist. Der Rückstand wird nun bei gleichem Druck möglichst schnell übergetrieben, denn das Chlorid zersetzt sich bei der hierfür nötigen Temperatur bereits etwas. Darum wähle man einen möglichst tief angesetzten Claisen-Kolben mit weitem Kondensationsrohr, auch erhitze man nicht im Ölbad, sondern des Stoßens wegen mit freier, stetig bewegter Flamme. Bei 15 mm Druck geht das Produkt zwischen 195—210°, die Haupt-

¹⁾ J. pr. [2] 70; 345.

menge von 202° an über; es erstarrt im Kondensationsrohr und in der Vorlage zu einer schwach gelblichen Krystallmasse.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ist die Verbindung analysenrein, sie bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 90°, die Ausbeute beträgt 70—74 %.

$C_{11}H_7Cl_3$. Ber. C 53.79, H 2.87, Cl 43.34.

Gef. » 53.70, » 2.94, » 43.06 (nach Carius).

Das Dichlormethyl-chlornaphthalin ist in den üblichen Lösungsmitteln gut löslich, in Alkohol beträgt die Löslichkeit in der Wärme 1 : 1, in der Kälte 1 : 5.

Dimethylacetal des 2-Chlor-naphthaldehyds-(1),
 $Cl.C_{10}H_6.CH(OCH_3)_2$.

Durch 15-stündiges Erhitzen des Trichlorkörpers (1½ g) mit einer Lösung von 0.6 g Natrium in 15 ccm wasserfreiem Methylalkohol auf 100°. Beim Erkalten scheidet sich das Acetal zum Teil aus, der Rest aus der eingeengten Mutterlauge auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser. Man wäscht die Substanz zur Entfernung von gleichzeitig abgeschiedenem Kochsalz mit Wasser und krystallisiert dann aus absol. Alkohol um. Weiße, schiefwinklige Prismen, an deren Endflächen kleine Pyramiden angesetzt sind. Schmp. 86° (bei der Mischprobe mit dem ähnlich hoch schmelzenden Trichlorprodukt trat eine Depression von 20° auf). Ausbeute 82 %.

$C_{13}H_{13}O_2Cl$. Ber. Cl 14.99. Gef. Cl 14.91.

2-Chlor-naphthaldehyd-(1), $Cl.C_{10}H_6.CHO$.

Die Verseifung des Chlormenaphthalchlorids zum Aldehyd kann auf verschiedene Weise erfolgen. Wäßriges Alkali und Alkalicarbonat erwiesen sich als unzweckmäßig, da sie zu starker Verharzung Anlaß gaben; Natriumacetat in Wasser wirkt ein, aber wohl infolge der Unlöslichkeit des Chlorkörpers in Wasser nur langsam, nach 3½ Stdn. waren 13.6 %, nach 8 Stdn. 21.4 %, und erst nach 20 Stdn. 28.7 % Chlor abgespalten (beim Erhitzen auf 120°), während für die Abspaltung von 2 Chloratomen 28.9 % berechnet sind. Beim Erhitzen von 10 g Chlormenaphthalchlorid, 15 g krystall. Natriumacetat, 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser dagegen war bei Siedetemperatur die Verseifung bereits nach 4 Stunden beendet; am günstigsten erwies sich aber Essigsäure. Man löst z. B. 5 g Chlormenaphthalchlorid in 20 ccm Eisessig, fügt in der Hitze 7 ccm Wasser hinzu und läßt eine Stunde kochen. Beim Erkalten krystallisiert die Hauptmenge des Aldehyds aus, der Rest läßt sich durch weiteren vorsichtigen Wasserzusatz erhalten. Zur völligen Reinigung wurde der Aldehyd aus Alkohol (Löslichkeit heiß 1 : 1, kalt 1 : 4) umkrystallisiert. Lange, biegsame, weiße Nadeln,

Schmp. 76°. Ausbeute 93 %. Der Chlornaphthaldehyd löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, weniger in Alkohol, Eisessig, Ligroin, nicht in Wasser, doch ist er mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

$C_{11}H_7OCl$. Ber. C 69.29, H 3.70, Cl 18.6.
Gef. » 69.35, » 3.75, » 18.4.

Azin, $Cl.C_{10}H_6.CH:N.N:CH.C_{10}H_6.Cl$.

Darstellung nach üblichen Methoden. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzoesäureäthylester, der in der Wärme $\frac{1}{4}$ Th., in der Kälte etwa 4 % löst. Daraus erhält man goldgelbe, derbe Nadeln vom Schmp. 195°. Ausbeute 90 %.

$C_{22}H_{14}N_2Cl_2$. Ber. N 7.43. Gef. N 7.61.

Semicarbazon, $Cl.C_{10}H_6.CH:N.NH.CO.NH_2$.

Entsteht in einer Ausbeute von 85 % und zeichnet sich wie das Azin durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln; zur Analyse wurde aus 23 Thn. absol. Alkohols umkrystallisiert (Löslichkeit in der Kälte 1:50, durch Einengen der Mutterlaugen auf etwa ein Drittel lassen sich weitere Mengen reiner Substanz erhalten). Feine, mikroskopische Nadeln, die sich oft zu pinselähnlichen Gebilden zusammenschließen. Schmp. 215°.

$C_{12}H_{10}ON_2Cl$. Ber. N 16.98. Gef. N 17.08.

2-Chlormenaphthal-(1)-Essigsäure, $Cl.C_{10}H_6.CH:CH.COOH$.

Eine ganze Reihe von Methoden, die sonst glatt zu Zimtsäurederivaten führen, versagten bei unserem Aldehyd, wohl weil die CHO-Gruppe räumlich durch den zweiten Benzolkern und das orthoständige Chloratom behindert ist. Nach einer Reihe von negativ oder schlecht verlaufenen Versuchen, erwies sich folgendes Verfahren als das beste für die Darstellung der ungesättigten Säure:

Je 1 g völlig wasserfreies Kaliumacetat, 1 g Chlornaphthaldehyd und 5 ccm frisch destilliertes Essigsäureanhydrid wurden $3\frac{3}{4}$ Stunden im Rohr auf 170° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand dann aus einer braunen, zähen Masse, die durch heißen Eisessig herausgespült werden konnte. Nach der Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Wasserdampf wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit einem geringen Überschuß davon gekocht. Es setzten sich hierbei zähe, dunkle Massen ab, die noch viel der neuen Säure einschließen; sie müssen darum nochmals mit Sodalösung ausgekocht werden. Die vereinigten alkalischen Filtrate lassen auf Zusatz von Säure die gebildete Acrylsäure in braunen Flocken ausfallen. Zur Reinigung löst man sie zunächst in warmem, verdünntem Ammoniak, filtriert von etwas Harz ab, kocht mit Tierkohle und filtriert.

Beim Ansäuern fällt die neue Säure in voluminösen weißen Flocken aus. Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Petroläther, etwas besser in Benzol und 50-prozentiger Essigsäure, Chloroform und noch leichter in Eisessig und Toluol. Die besten Krystalle erhält man aus heißer, 75-prozentiger Essigsäure, lange Nadeln vom Schmp. 176°. Die Ausbeute betrug 57 %.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. C 67.09, H 3.90, Cl 15.25.
Gef. » 67.14, » 4.10, » 15.36.

Die geringe Ausbeute ist auf reichliche Harzbildung zurückzuführen. Die Vermutung lag nahe, daß in diesen Harzmassen auch eine Verbindung enthalten sein könne, die aus der Säure unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser (unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids) entstanden und vielleicht die gesuchte neue cyclische Substanz war; doch gelang es uns nicht, irgend eine einheitliche Verbindung aus dem Harz zu isolieren, weder durch chemische, noch durch physikalische Methoden.

Die Alkalisalze der neuen Säure sind in Wasser leicht löslich, schwerer in überschüssigen Alkalien. Das Ammoniumsalz kann man durch Eintragen der Säure in auf 60° erwärmte konzentrierte Ammoniaklösung und Abkühlen in undeutlich krystallinischer Form, auch durch Eindunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure in Krusten erhalten. Durch Umsetzung erhält man aus ihm die anderen Salze. Das Calciumsalz ist ein amorphes, weißes Pulver, das erst in etwa 1000 Tln. heißen Wassers löslich ist. Noch weniger löslich ist das Silbersalz, das sofort aus der Lösung des Calciumsalzes ausfällt, es färbt sich am Licht violett.

Analyse des Silbersalzes $C_{13}H_9O_2ClAg$. Ber. Ag 31.80. Gef. Ag 31.76.

Die Isolierung des Säurechlorids gelang weder mittels Phosphorpentachlorid noch Thionylchlorid, da es scheinbar recht leicht zersetzlich ist, doch konnte seine intermediäre Bildung durch die Darstellung des Säureamids nachgewiesen werden.

Zu diesem Zwecke wurde die Phosphorpentachloridmethode verwandt. Nachdem die Hauptmenge des Oxychlorids vertrieben war, wurde in konzentriertes Ammoniak eingetragen, der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit Wasser und mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen, hierbei wird auch rückgebildete Säure entfernt. Ausbeute 75% unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Materials. Weiße, derbe Nadeln aus absol. Alkohol. Schmp. 195°.

$C_{12}H_8Cl.CO.NH_2$. Ber. N 6.05. Gef. N 6.20.

Die Säure ließ sich in Äther nicht durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr reduzieren, ebensowenig in feucht-ätherischer oder alkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam; in alkalischer Lösung tritt zwar mittels Natriumamalgam Reduktion ein, doch wird hierbei auch Chlor aus dem Kern eliminiert, ein Verhalten das an das der 2-Chlor-1-naphthoesäure erinnert, die bei der Behandlung

mit Natriumamalgam ebenfalls Chlor verliert und α -Naphthoesäure liefert.

Versuche zur Wasserabspaltung aus der Chlornaphthal-essigsäure.

Da Essigsäureanhydrid bereits zur Darstellung der Säure Verwendung gefunden hatte, kam es für die Wasserabspaltung nicht in Betracht. Aus bis auf 160° erwärmter konzentrierter Schwefelsäure ließ sich die Säure durch Eingießen in Wasser unverändert wiedergewinnen, über 160° trat unter Entwicklung von schwefliger Säure weitgehende Zersetzung oder Sulfurierung ein, denn die entstehenden Produkte sind in Wasser und Alkalien restlos löslich. Phosphor-pentoxyd in siedendem Benzol war ohne Einwirkung und Versuche, die Säure im Gemisch mit Pentoxyd oder Zinkchlorid zu destillieren, führten nur zu vollständiger Zersetzung.

Bis-2-Chlormenaphthal-(1)-Aceton, $\text{CO}(\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl})_2$.

Entsteht sowohl bei der Kondensation mittels Alkalien wie Säuren. Erstere liefern schlechtere Ausbeuten (circa 50 %). Die Kondensation muß bei Gegenwart von Alkohol vorgenommen werden; Aceton, Aldehyd und Wasser reagieren wohl wegen der Unlöslichkeit der aromatischen Komponente in Wasser nur außerordentlich langsam mit einander; auch bei der Kondensation mittels verdünnten Alkohols muß tagelang kräftig geschüttelt werden, und trotzdem entgeht der Reaktion ein Teil des Aldehyds, der sich nur mit Mühe durch Ligroin dem Reaktionsprodukt entziehen läßt. Bei der Kondensation in saurer Lösung erhält man dagegen Ausbeuten bis zu 82 %, z. B. bei folgendem Verfahren.

In eine Mischung von 2 g Chlornaphthaldehyd und 6 g Aceton wurden unter Eiskühlung 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingeträufelt. Die Masse wurde erst braun, dann fast schwarz. Nach einstündigem Stehen wurde mit Eiswasser verdünnt. Dabei setzt sich eine braune, zähe Masse ab, die erst mit Wasser und dann mit Alkohol durchgeknetet wurde; hierbei geht eine braune Verunreinigung in Lösung und der Rückstand wird hellgelb. Er ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich. Äther und Chloroform nehmen Spuren mit gelber Farbe auf.

Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzoesäureäthylester, der in der Wärme 1:5, in der Kälte 1:25 löst. Aus ihm erhält man kanariengelbe Nadeln vom Schmp. 215° . Lösung in konzentrierter Schwefelsäure indigoblau, bei Wasserzusatz verblassend. Die Analyse bewies, daß die Kondensation im Verhältnis 1 Aceton:2 Aldehyd eingetreten war, ein Monoderivat konnte nicht gefaßt werden:

$C_{14}H_{11}OCl$	Ber. C 72.89, H 4.81, Cl 15.38.
$C_{25}H_{16}OCl_2$	» » 74.44, » 4.00, » 17.59.
	Gef. » 74.44, » 4.14, » 17.72.

2-Chlor-menaphthal-(1)-methyl-Äthyl-keton,
 $Cl.C_{10}H_6.CH:CH.CO.C_2H_5$.

Hier gelang die Darstellung des Mono-menaphthalderivates ohne weiteres, da die Reaktionsfähigkeit der Methyl- und Äthylgruppe genügend differiert.

Aus 2 g Chlornaphthaldehyd, 10 g Methyläthylketon, 25 ccm Alkohol, 0.7 g Kali und 75 ccm Wasser schieden sich nach zweektägigem Schütteln und darauf folgendem längeren Stehen im Eisschrank 77 % des zu erwartenden Kondensationsproduktes in weißen Krystallen aus. Eine weitere Menge läßt sich aus der Mutterlauge erhalten. Das ungesättigte Keton löst sich leicht in Äther, heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester. Aus Alkohol erhält man es in weißen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 74°: Es ist in seinen Eigenschaften, auch im Schmelzpunkt dem Aldehyd sehr ähnlich, gibt aber, mit ihm verrieben, eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20°. Zur Unterscheidung eignet sich sehr gut folgende Farbenreaktion. Die Lösung des Aldehydes in konzentrierter Schwefelsäure ist hellgelb und schlägt auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in blutrot um, während sich das Keton in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe auflöst, die auf Zusatz von Salpetersäure fast verschwindet.

$C_{15}H_{13}OCl$	Ber. C 73.60, H 5.36.
	Gef. » 73.60, » 5.56.

Semicarbazon, $Cl.C_{10}H_6.CH:CH.C(N:NH.CO.NH_2).C_2H_5$.

Seideglänzende, weiße Nadeln aus Methylalkohol, darin in der Hitze in 32 Tln. löslich, in der Kälte erst in fünfmal so viel. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Ausbeute 80 %. Schmp. 185°.

$C_{16}H_{16}ON_3Cl$	Ber. N 13.94. Gef. N 14.04.
----------------------	-----------------------------

ω -Oxy- ω -(β -Chlor- α -naphthyl-)diäthylketon,
 $Cl.C_{10}H_6.CH(OH).CH_2.CO.C_2H_5$.

Dieses interessante Zwischenprodukt (Ketol) entsteht, wenn man die Kondensation des Chlornaphthaldehydes mit Methyläthylketon in nur ganz schwach alkalischer Lösung vornimmt. Ein ähnliches Zwischenprodukt haben übrigens auch Torrey und Cardarelli aus Piperonal und β -Acetyl- α -naphthol erhalten¹⁾.

¹⁾ C. 1911, I, 23.

4 g Chlornaphthaldehyd werden in 65 ccm Alkohol und 30 ccm Methyläthylketon gelöst und dazu 150 ccm Wasser und verdünnte Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion (auf Lackmus) gegeben. Die schwach getrübe Flüssigkeit, in der ein Teil des Aldehyds ungelöst schwebt, wird zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, dann 100 ccm Wasser zugegeben und das Ketol der Lösung durch Essigester entzogen. Den mit übergegangenem Alkohol entfernt man durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, trocknet dann mit Chlorcalcium und engt die Essigesterlösung bis zur beginnenden Krystallisation ein. Beim Erkalten scheidet sich das Ketol dann in einer Ausbeute von 76 % der Theorie ab, während nebenher entstandenes ungesättigtes Keton und unangegriffener Aldehyd in der Mutterlauge verbleiben.

Das Ketol läßt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, aus Ligroin erhält man es in großen Krystallen in Form schiefwinkliger, spitzer Doppelpyramiden. Schmp. 124°. Die Löslichkeit ist geringer als die der ungesättigten Verbindung. Durch Einwirkung von wäßrig-alkoholischem Alkali geht das Ketol in das ungesättigte Keton über.

$C_{15}H_{15}O_2Cl$. Ber. C 68.56, H 5.75.

Gef. » 68.45, » 5.91.

ω -(β -Chlor- α -naphthyl-)diäthylketon,

$Cl.C_{10}H_6.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5$.

Da Natriumamalgam bei der Reduktion event. Chlor eliminieren konnte, wurde das ungesättigte Keton mittels Aluminiumamalgam reduziert, und zwar wurden davon je $\frac{1}{2}$ g auf 1 g Keton angewandt. Nach 8-stündiger Einwirkung war die Reduktion beendet, der Äther wurde verdampft; dabei blieb ein zähflüssiges Öl zurück, das auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Da es auch weder im Vakuum noch mit Wasserdampf destilliert werden konnte, mußte auf eine weitere Reinigung verzichtet werden. Bei der Reduktion eines analysenreinen Ausgangsmaterials wurde eine Substanz erhalten, die folgende Verbrennungswerte ergab:

$C_{15}H_{15}OCl$. Ber. C 73.00, H 6.13.

Gef. » 73.15, » 6.05.

Versuche, durch wasserentziehende Mittel das Keton in eine neue ringförmige Substanz zu verwandeln, blieben erfolglos, da stets Verharzung eintrat und dann keine charakterisierte Verbindung mehr isoliert werden konnte.

Einwirkung von Semicarbazid auf Chlornaphthyl-
diäthylketon.

Während das ungesättigte Keton mit Semicarbazid ein charakteristisches Semicarbazon liefert, verhält sich sein Reduktionsprodukt anomal. Es reagiert zwar auch mit Semicarbazid, doch ist das Reaktionsprodukt um ein

Mol. Ammoniak ärmer, als zu erwarten war. Über die Konstitution dieser Substanz, die außer in Ligroin und Petroläther in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist und keine basischen Eigenschaften zeigt, können wir noch nichts angeben.

$C_{16}H_{18}ON_3Cl$ (normales Semicarbazon).

	Ber. C 63.24,	H 5.97,	N 13.8,	Cl 11.7.
$C_{16}H_{18}N_2Cl$	» » 67.00,	» 5.27,	» 9.8,	» 12.4.
	Gef. » 67.02, 66.96,	» 5.20, 5.41,	» 9.7,	» 12.4.

275. Gustav Heller: Über Dihydro-chinaldin-basen.

[Mitteil. aus dem Laboratorium f. angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Beobachtung angegeben, daß Chinaldin mit Salzsäure und Zinkstaub zu einer Dihydroverbindung reduziert werden kann. Es ist das die erste krystallisierte sauerstofffreie dihydrierte Base der Chinolinreihe. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das Dihydrochinaldin von Doebner andere Eigenschaften zeigt. Bei näherer Prüfung der Angaben stellte sich Folgendes heraus:

Er schreibt²⁾: »Durch trockne Destillation für sich wird die Hydroglaukoninsäure größtenteils in Dihydrochinaldin und Kohlensäure gespalten . . . die Base siedet bei 245—247°, liefert ein bei etwa 187° schmelzendes Pikrat und ein in rötlichen Nadeln ausfallendes Platinsalz. Es sei hierbei bemerkt, daß das Dihydrochinaldin, über welches bisher keine Mitteilungen vorliegen, am besten durch Erhitzen des Chinaldinchlorhydrats mit Zinkstaub gewonnen werden kann.«

Diese Angaben sind, soweit sie die Darstellung aus Chinaldin betreffen, mangels detaillierter Mitteilungen, nicht recht verständlich. Die wäßrige salzsaure Lösung gibt die beschriebene krystallisierte Base von ganz anderen Eigenschaften und das feste salzsaure Chinaldin war damals noch nicht bekannt, vergl. G. Heller und A. Sourlis³⁾

¹⁾ B. 41, 2695, 2702 [1908].

²⁾ B. 31, 690 [1898].

³⁾ B. 41, 2701 [1908]. Um auch damit den Versuch anzustellen, wurde Chinaldin mit Salzsäure eingedampft und der Rückstand bei 130° getrocknet. Das feste Pulver wurde mit Zinkstaub erhitzt. Es destillierte ein Öl ab, welches mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das ausfallende Pikrat wurde aus Benzol umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt des reinen Chinaldinpikrats (191°) und die Mischprobe ergab keine Depression. Nimmt man dazu die Tatsache, daß reines Chinaldin bei 246—247° siedet, so ergibt sich, daß die Doebnersehe Base nichts weiter als etwas verunreinigtes Chinaldin gewesen ist.