

Die Mutterlaugen dieses β -Acetylcholesterylamins gaben bei sehr langsamem Verdunsten zwei Arten von Krystallen, zunächst solche des β -Acetats, dann aber auch derbe Säulen, die derartig groß waren, daß sie mit der Pinzette ausgelesen werden konnten. Diese schmolzen schon bei 190° und veränderten ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht; sie besitzen ebenfalls die Zusammensetzung¹⁾ eines Acetylcholesterylamins und seien als γ -Acetylcholesterylammin bezeichnet.

0.2196 g Subst.: 0.6590 g CO_2 , 0.2287 g H_2O . — 0.1107 g Subst.: 2.65 ccm $\text{N}/_{10}\text{-NH}_3$ (Kjeldahl).

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{ON}$. Ber. C 81.42, H 11.56, N 3.28.
Gef. » 81.84, » 11.65, » 3.35.

402. Hugo Weil: Über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Naphtholcarbonsäuren.

(Eingegangen am 7. September 1911.)

I. Reduktion von 1.2- und 2.3-Naphtholcarbonsäure.

(Vorläufige Mitteilung.)

1.2-Naphtholcarbonsäure liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in borsaurer Lösung²⁾ in guter Ausbeute den zuerst von Friedländer³⁾ erhaltenen 1.2-Naphthaldehyd, wenn man durch Zusatz von Bisulfit (dessen saure Reaktion man zweckmäßig durch neutrales Sulfit abstumpft) eine weitergehende Reduktion des Aldehyds verhindert.

2.3-Naphtholcarbonsäure liefert unter ähnlichen Bedingungen einen Tetrahydro-naphthalinaldehyd, der sich wie ein fetter Aldehyd verhält und Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte reduziert.

Von den beiden Naphthalincarbonsäuren wird unter den angegebenen Verhältnissen die α -Säure nicht angegriffen, während die β -Säure eine geringe Menge β -Naphthalinaldehyd, aber keinen kernhydrierten Aldehyd liefert.

Die näheren Angaben finden sich in der Dissertation des Hrn. Hermann Ostermaier, Gießen 1910.

¹⁾ Möglich wäre auch die Formel eines Dihydro-acetyl-cholesterylamins.

²⁾ B. 41, 4147 [1908].

³⁾ B. 41, 1037 [1908].

II. Reduktion substituierter Naphtholcarbonsäuren.

(In Gemeinschaft mit Hrn. Walter Heerdt¹⁾.)

Die Versuche, aus der 2.3-Naphtholcarbonsäure durch Reduktion bei niederen Temperaturen den 2.3-Naphtholaldehyd zu fassen, hatten bis jetzt kein positives Resultat. Allerdings wurde durch Reduktion bei 0° ein öliges Produkt erhalten, dessen Analysenzahlen sich in der Richtung des gesuchten Naphtholaldehydes von denen des Tetrahydronaphthalinaldehydes entfernen; eine Reindarstellung des ersteren hat sich aber einstweilen wegen der geringen Ausbeute des bei der genannten Temperatur nur langsam verlaufenden Prozesses und der Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte nicht ausführen lassen.

Erniedrigt man die Temperatur noch mehr, auf -5° , was durch geeigneten Kochsalz-Zusatz zu der wäßrigen Flüssigkeit und gute äußere Kühlung möglich wird, so wird das Amalgam nur ganz langsam verbraucht, und es wirkt diese lange Dauer der Reaktion offenbar der Bildung des 2.3-Aldehydes entgegen, denn das aus dem Reduktionsprodukte erhaltene Hydrason hat den Schmp. 106.5° des Hydro-naphthalinaldehyd-hydrasons.

Ferner ergab die Reduktion von Acetyl-, von Amino-, Brom- und Chlor-2-naphthol-3-carbonsäure stets nur den Tetrahydroaldehyd.

Im Gegensatz hierzu ist es nicht gelungen, aus 1.2-Naphtholcarbonsäure, sei es durch Erhöhung der Reaktionstemperatur oder rasches Eintragen von Amalgam einen hydrierten Aldehyd darzustellen. Es entsteht stets 1.2-Naphtholaldehyd.

4-Amino-1.2-naphtholcarbonsäure wurde durch Natriumamalgam in borsaurer Flüssigkeit nicht merklich angegriffen, vermutlich deshalb, weil die Säure unter diesen Bedingungen beinahe vollständig unlöslich ausgeschieden ist.

4-Sulfo-1.2-naphtholcarbonsäure wird unter den vorerwähnten Verhältnissen unter Abspaltung der Sulfo-Gruppe²⁾ in 1.2-Naphtholaldehyd übergeführt.

Brom-1.2-naphtholcarbonsäure gibt bei gewöhnlicher Temperatur und nicht zu großem Überschuß von Amalgam ein Produkt, das größtenteils aus gebromtem Aldehyd besteht, das jedoch auch durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht rein erhalten werden konnte. Die Beimengung ist vermutlich der in seinen Eigenschaften sehr ähnliche halogenfreie Aldehyd, der dann in überwiegender Menge entsteht, wenn man bei höheren Temperaturen oder sehr schnell reduziert.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Gießen 1911.

²⁾ Vergl. auch B. 22, 787 [1889] und 41, 1037 [1908].

Chlor-1-naphthol-2-carbonsäure hingegen gibt in all diesen Fällen den leicht rein darstellbaren Chlor-naphtholaldehyd.

Der Brom- und der Chlor-naphtholaldehyd reagieren in normaler Weise mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und mit aromatischen Aminen unter Bildung Schiffscher Basen.

Experimenteller Teil.

Brom-1-naphthol-2-carbonsäure.

Bereits von Schmitt und Burkard¹⁾ dargestellt ohne nähere Angaben. 95 g Naphtholcarbonsäure in 3 l Eisessig versetzt mit 80 g Brom in Eisessig. Nach 12-stündigem Stehen ist das Bromprodukt ausgeschieden. Kuppelt mit Diazoverbindung unter Abspaltung von Bromwasserstoff; demnach steht das Halogen in *p*-Stellung.

27 g gebromte Säure mit 5.3 g wasserfreier Soda in ca. 3 l Wasser gelöst, dazu 80 ccm 40-proz. Bisulfidlösung, die mit etwas Lauge zur Abstumpfung der sauren Reaktion versetzt war. Reduziert unter Zusatz von 50 g Borsäure mit 190 g 3-proz. Amalgam im Laufe von ca. 12 Stunden, wobei man durch geeignete Zugabe von Salzsäure immer schwach sauer hält.

Ist alles Amalgam verbraucht, so säuert man stark an (mit verdünnter Schwefelsäure), kocht unter Rückfluß den größten Teil der schwefligen Säure fort und destilliert dann im Dampfstrom. Gelbe Nadeln, Schmp. 112°, aus heißem Alkohol. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unverändert löslich in Alkalien. Ausbeute ca. 30 %.

0.1249 g Sbst.: 0.2512 g CO₂, 0.0351 g H₂O. — 0.1403 g Sbst.: 0.2810 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — Neue Darstellung. 0.1510 g Sbst.: 0.1085 g AgBr.

C₁₁H₇O₂Br. Ber. C 52.59, H 2.78, Br 31.87.

Gef. » 54.85, 54.64, » 3.29, 3.14, » 30.53.

Gemäß den gefundenen Analysenzahlen scheint die Substanz etwas ungebromten Aldehyd hartnäckig festzubalten.

Phenylhydrazon. Durch Vereinigung einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit Phenylhydrazin in Eisessig. Gelbe Blättchen. Schmp. 159°. 0.0930 g Sbst.: 6.8 ccm N (13°, 719 mm).

C₁₇H₁₃ON₂Br. Ber. N 8.21. Gef. N 8.16.

Schiffsche Basen. 1. Mit Anilin. Orangegelbe Nadeln. Schmp. 161°.

0.1381 g Sbst.: 5.3 ccm N (13°, 719 mm).

C₁₇H₁₂ONBr. Ber. N 4.29. Gef. N 4.29.

2. Mit *o*-Toluidin. Gelbrote Nadeln. Schmp. 188°.

0.1128 g Sbst.: 4.2 ccm N (13°, 716 mm).

¹⁾ B. 20, 2700 [1887].

3. Mit *p*-Toluidin. Gelbrote, große Nadeln. Schmp. 171°.

0.0983 g Sbst.: 4.0 ccm N (15°, 716 mm).

$C_{18}H_{14}ONBr$. Ber. N 4.20. Gef. N 4.14, 4.48.

4. Mit α -Naphthylamin. Rotes, krystallinisches Produkt. Schmp. 196°.

0.1160 g Sbst.: 4.3 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{21}H_{14}ONBr$. Ber. N 3.75. Gef. N 4.09.

Chlor-1-naphthol-2-carbonsäure.

Bisher noch nicht dargestellt. 95 g 1.2-Naphtholcarbonsäure in 2 l Eisessig und Chlor eingeleitet bis zur Gewichtszunahme von 35.5 g. Säure fällt sofort aus. 85 % Ausbeute. Schmp. 228°. Umkrystallisiert aus Alkohol.

0.1272 g Sbst.: 0.2771 g CO_2 , 0.0391 g H_2O .

$C_{11}H_7O_3Cl$. Ber. C 59.32, H 3.14.

Gef. » 59.41, » 3.43.

Bezüglich der Stellung des Halogens vergleiche das bei der gebromten Säure Angegebene.

Chlor-1-naphthol-2-aldehyd.

32 g der gechlorten Carbonsäure neutralisiert mit 5.3 g Soda in 3 l Wasser, dazu Sulfit und Borsäure wie bei der gebromten Verbindung. Reduktion mit 200 g 3-proz. Amalgam; schwach sauer halten mit Salzsäure. Isolierung des Aldehydes wie vorher. Gelbe Nadeln aus heißem Alkohol. Schmp. 103°.

Ausbeute ca. 50 %. Löslichkeit wie bei der Bromverbindung.

0.1317 g Sbst.: 0.3070 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1582 g Sbst.: 0.1048 g $AgCl$.

$C_{11}H_7O_2Cl$. Ber. C 64.07, H 3.30, Cl 16.90.

Gef. » 63.57, » 3.30, » 16.42.

Oxim. 2 g Aldehyd in Alkohol mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas Lauge 1 Stunde rückfließend gekocht; dann Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure. Umkrystallisieren aus Alkohol. Schmp. 194°.

0.0874 g Sbst.: 0.1931 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$C_{11}H_9O_2NCl$. Ber. C 59.72, H 3.62.

Gef. » 60.25, » 3.54.

Phenylhydrazon. Gelbe Blättchen. Schmp. 153°.

0.1284 g Sbst.: 5.3 ccm N (12°, 718 mm).

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 9.44. Gef. N 9.25.

Aldazin. Schwefelsaures Hydrazin mit überschüssigem Natriumacetat in Wasser gelöst, das Glaubersalz mit Alkohol gefällt und das Filtrat mit dem Aldehyd gekocht. Gelbe Nadeln. Schmp. 179°.

0.1080 g Sbst.: 6.5 ccm N (12°, 706 mm).

$C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.69.

Schiffsche Basen. 1. Mit Anilin. Gelbe Nadeln. Schmp. 157°.

0.1096 g Sbst.: 4.8 ccm N (14°, 721 mm).

$C_{17}H_{12}ONCl$. Ber. N 4.90. Gef. N 4.87.

2. Mit *o*-Toluidin. Orangegelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 183°.

0.1264 g Sbst.: 5.5 ccm N (14°, 718 mm).

3. Mit *p*-Toluidin. Orangegelbe, krystallinische Substanz. Schmp. 164°.

0.1074 g Sbst.: 4.65 ccm N (16.5°, 716 mm).

$C_{18}H_{14}ONCl$. Ber. N 4.74. Gef. N 4.74, 4.79.

4. Mit α -Naphthylamin. Rotgelbe Blättchen. Schmp. 188°.

0.1279 g Sbst.: 4.9 ccm N (15.5°, 713 mm).

$C_{21}H_{14}ONCl$. Ber. N 4.23. Gef. N 4.20.

Natriumsalz des Chlor-1-naphthol-2-aldehydes.

Aus Lösung von 2 g Aldehyd in einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 g Natriumhydroxyd. Gelbe Blättchen.

0.2160 g Sbst.: 0.0613 g Natriumsulfat.

$C_{11}H_6O_2ClNa$. Ber. Na 10.09. Gef. Na 9.19.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld sind wir für die gütige Überlassung von Material sehr zu Dank verpflichtet.

München 1911, Chem. Lab. von Dr. H. Weil.

403. J. v. Braun und H. Deutsch: Über das primäre 4-Hexenjodid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1911.)

Vor kurzem¹⁾ hat der eine von uns gemeinsam mit W. Sobiecki gezeigt, daß α -Pipecolin sich mit Hilfe von Bromphosphor in ein leicht trennbares Gemenge von 1.5-Dibromhexan, $Br.(CH_2)_4.CHBr.CH_3$, und 1.4.5-Tribromhexan, $Br.(CH_2)_3.CHBr.CHBr.CH_3$, überführen läßt, und — was besonders wichtig war —, daß das Tribromid beim Behandeln mit Magnesium in ätherischer Lösung zu 50 % in die Magnesiumverbindung des primären Hexenbromids, $CH_2.CH:CH.(CH_2)_3.MgBr$, verwandelt wird; da mit dieser dann die verschiedenen weiteren Grignardschen Umsetzungen vorgenommen werden können, so bildet das Tribromhexan das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Synthesen, mit deren Hilfe der ungesättigte Hexenrest als Baustein eingefügt werden kann.

¹⁾ B. 44, 1039 [1911].