

wasserstoff schied sich leicht als Öl aus der alkohol. Lösung aus und krystallisierte nur sehr schwierig. Bei langsamer Verdampfung der Lösung gelang es dennoch Cyclopentyl-diphenyl-methan als schneeweiße Stäbchen mit dem Schmp. 32.5—33° zu erhalten.

0.1485 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.1140 g H₂O.

C₁₈H₂₀. Ber. C 91.46, H 8.54. Gef. C 91.59, H 8.59.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Akademie-Mitglied, Hrn. Prof. N. D. Zelinsky, für sein beständiges Interesse und Aufmerksamkeit für unsere Arbeit unsere innige Anerkennung auszusprechen.

175. Günther Schiemann und Eduard Ley: Über aromatische Fluorverbindungen, XXI. Mitteil.¹⁾: Zur Frage eines *ortho*-Effektes am „2-Fluor-1-nitro-naphthalin“ von H. Willstaedt und G. Scheiber.

(Eingegangen am 9. März 1936.)

Für Versuche an 2-halogenierten 1-Naphthyl-acrylsäuren stellten H. Willstaedt und G. Scheiber²⁾ ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin vom Schmp. 49—50° (aus Petroläther) und Sdp._{12–15} 120—124° dar. An dieser Verbindung machten sie die außerordentlich auffällige Beobachtung, daß sie auf keine Weise zu reduzieren und in das entsprechende Fluor-naphthylamin überzuführen war. Sie sahen als Grund für diese Behinderung die negative Natur des zur Nitrogruppe *o*-ständigen Fluors an. Während Willstaedt und Scheiber ihre Verbindung aus 1-Nitro-2-naphthylamin mittels des Borfluorid-Verfahrens³⁾ gewonnen hatten, erhielten wir früher ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin durch Nitrierung von 2-Fluor-naphthalin⁴⁾. Unser Produkt war allerdings durch isomere und etwas höher nitrierte Verbindungen verunreinigt; aber als wir es nun zu reduzieren versuchten, gelang uns das erwartungsgemäß ebenso wie mit dem isomeren 1-Fluor-4-nitro-naphthalin ohne Schwierigkeiten.

Nach längeren Bemühungen, aus dem Produkte der Nitrierung einheitliches 2-Fluor-1-nitro-naphthalin abzutrennen, mußten wir allerdings ebenso wie früher auf seine Reindarstellung verzichten, aber unsere Versuche gaben jedenfalls keinen Anhalt für den Befund der genannten Forscher, daß ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin nicht zum entsprechenden 2-Fluor-1-naphthylamin reduzierbar sei. Dieses dürfte unter 24 mm bei 165° sieden, sein Sulfat den Schmp. um 210°, sein Pikrat einen solchen bei 175° haben.

Da uns die Frage nach einer sterischen oder sonstigen Reaktions-Hinderung durch *o*-ständiges Fluor seit längerem beschäftigt, wollten wir uns 2-Fluor-1-nitro-naphthalin ebenfalls aus 1-Nitro-2-naphthylamin herstellen. Die Nacharbeit der Vorschrift von Willstaedt und Scheiber ergab nun tatsächlich eine Verbindung von etwa den beschriebenen Eigenschaften, jedoch zeigte sich nach sorgfältiger Reinigung, daß sie vollständig farblos

¹⁾ XX. Mitteil., Journ. prakt. Chem. [2] **143**, 18 [1935].

²⁾ H. Willstaedt u. G. Scheiber, B. **67**, 466 [1934].

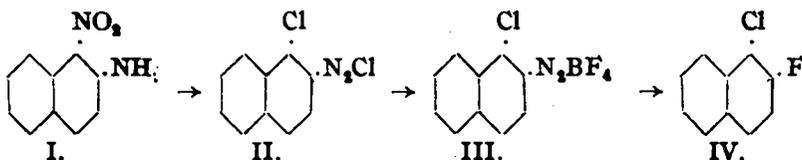
³⁾ G. Balz u. G. Schiemann, I. Mitteil., B. **60**, 1186 [1927].

⁴⁾ G. Schiemann u. W. Winkelmüller, VI. Mitteil., A. **487**, 273, 282 [1931].

erhalten werden konnte und mit unserem 2-Fluor-1-nitro-naphthalin erhebliche Schmelzpunkts-Depression gab. Sie ließ sich tatsächlich nicht reduzieren, worauf der Verdacht gegründet wurde, daß sie überhaupt keine Nitrogruppe enthielt.

Obwohl Willstaedt und Scheiber⁵⁾ zwei Stickstoff-Bestimmungen für ihren Stoff angeben, mußten wir das Fehlen von Stickstoff in unserer reinen Substanz feststellen. Die C- und H-Werte sorgfältiger Analysen fielen übereinstimmend wesentlich anders aus, als sich für ein Fluor-nitro-naphthalin berechnete.

Schließlich konnten wir feststellen, daß wir Fluor-chlor-naphthalin in Händen hatten und zwar offenbar 2-Fluor-1-chlor-naphthalin (IV), das auf folgende Weise aus 1-Nitro-2-naphthylamin (I) entstanden ist:



Bei der Diazotierung von I in der konz.-salzsauren Lösung, wie sie zur Erzielung einer guten Ausbeute an Diazoniumborfluorid nötig ist, wurde die α -ständige Nitrogruppe durch Chlor ersetzt, sodaß in der erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung II vorlag und auf Zusatz von konz. Borfluorwasserstoffsäure III entstand, dessen trockne Zersetzung zu IV führte.

Von einer Verbindung IV, die Willstaedt und Scheiber zweifellos in Händen hatten, kann man natürlich nicht erwarten, daß sie wie ein 2-Fluor-1-nitro-naphthalin reduziert werden kann. Die „überraschende Beobachtung“ ist also einfach aufgeklärt. Auch im zweiten Falle gehinderter Reaktion, nämlich beim 2-Jod-1-nitro-naphthalin, das ebenfalls nach Diazotierung von I in stark salzsaurer Lösung erhalten wurde⁶⁾, möchten wir das Vorliegen der entsprechenden Chlorverbindung, des 1-Chlor-2-jod-naphthalins, für wahrscheinlich halten, obwohl wir keine eigenen Versuche darüber unternommen haben und das Borfluorid-Verfahren sich zur Darstellung von *o*-Fluor-jod-benzol durchaus bewährte⁷⁾. Gestützt wird unsere Ansicht durch Mascarelli und Martinelli⁷⁾, die fanden, daß 1-Nitro-2-naphthyldiazoniumchlorid bei der Sandmeyer-Reaktion unter bestimmten Bedingungen seine Nitrogruppe gegen Chlor austauscht. Ebenso konnten G. R. Clemo und Mitarbeiter⁸⁾ durch Diazotieren von I in salzsaurer Lösung und Umsetzen mit Cuprobromid 1-Chlor-2-brom-naphthalin darstellen, was Willstaedt und Scheiber allerdings nicht erwähnen. Auf die Diazotierung von I nach den Angaben von Hodgson und Walker⁹⁾ und die Darstellung von reinem 2-Fluor-1-nitro-naphthalin auf diesem Wege verzichteten wir vorläufig, doch dürfte sie so durchaus möglich sein.

⁵⁾ a. a. O. S. 471.

⁶⁾ G. Schiemann, XIX. Mittel., Journ. prakt. Chem. [2] **140**, 107 [1934].

⁷⁾ Mascarelli u. Martinelli, Gazz. chim. Ital. **45**, II, 205; Atti R. Lincei (Roma), Rend. [5] **24** II, 29.

⁸⁾ G. R. Clemo, J. G. Cockburn u. R. Spence, Journ. chem. Soc. London **1931**, 1265; C. **1931** II, 718.

⁹⁾ H. H. Hodgson u. J. Walker, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1620; C. **1934** I, 2419.

Beschreibung der Versuche.

Versuche zur Reindarstellung von 2-Fluor-1-nitro-naphthalin aus dem Nitrierungsprodukte von 2-Fluor-naphthalin.

Die Nitrierung von 2-Fluor-naphthalin erfolgte nach G. Schiemann und W. Winkelmüller⁴⁾ mit der $1\frac{1}{2}$ - oder 2-fachen Menge. Die erhaltenen Ausbeuten entsprachen den damals angegebenen¹⁰⁾. Zunächst wurden das unmittelbar auskrystallisierte Nitroprodukt (A, etwa die Hälfte des Ganzen) vom Roh-Schmp. 66—70° und die durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser erhaltenen Krystalle (B) vom Roh-Schmp. 48—54° je für sich umgelöst. Von B wurde angenommen, daß es reineres Mononitroprodukt darstellte, es zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 48—49° (Beginn bei 44°), durch weiteres Umlösen stieg er auf 59—61°. Jedoch zeigte eine Stickstoff-Bestimmung wiederum mit 8.4% N das Vorliegen eines Gemisches von Mononitroverbindung mit höher nitrierten Anteilen, wie es früher festgestellt wurde.

24.6 g von A wurden nach den Angaben zur Reinigung von Mononitro-naphthalin¹¹⁾ nach Anreiben mit Alkohol mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei nur 2,2 g ungelöst blieben, der Rückstand der Schwefelkohlenstoff-Lösung schmolz zwischen 55° und 61°, wurde nochmals mit dem gleichen Lösungsmittel behandelt, dann aus Alkohol umgelöst und mit Äther gewaschen, wodurch der Schmp. sich auf 70—72° erhöhte (Sintern bei 68°) und beim weiteren Umkrystallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff gleich blieb. Auch die von Winkelmüller analysierte Substanz, die 12-mal aus Alkohol umkrystallisiert war, zeigte nach nochmaligem Umlösen aus Petroläther keinen einheitlichen Schmelzpunkt, sie schmolz zwischen 74° und 77°, der letzte Rest erst um 84°.

Ferner konnte eine Fraktionierung des Rohproduktes von der Nitrierung durch Behandeln mit Wasserdampf erreicht werden¹²⁾. Wiederum war etwa die Hälfte mit Wasserdampf flüchtig, diese mit dem Schmp. 52—53° entsprach etwa B. Nach 2-maliger Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, worin es sich fast vollständig löste, zeigte es den Schmp. 47—49°, nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol 49—52° und dürfte das bisher reinste 2-Fluor-mononitro-naphthalin sein (unten als 2-Fluor-1-nitro-naphthalin B bezeichnet), obwohl auch sein N-Wert noch etwas höher als der berechnete von 7.3% lag (gef. 8.0).

Reduktion zu 2-Fluor-1-naphthylamin.

Bei der Reduktion von 10 g 2-Fluor-1-nitro-naphthalin B (s. o.) in Alkohol mit 20 g Zinn und 200 g konz. Salzsäure auf dem Wasserbade war nach $\frac{1}{4}$ Stde. vollständige Lösung und nach weiteren $1\frac{1}{2}$ Stdn. Aufhellung eingetreten. Nach insgesamt etwa 4 Stdn. Kochzeit wurde alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Aus dem Wasserdampf-Destillat konnte durch Ansäuern mit Schwefelsäure etwas schwefelsaures 2-Fluor-1-naphthylamin vom nicht ganz einheitlichen Schmp. 210° (unt. Zers. und Rotfärbung) gewonnen werden. Das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Amin siedete unter 24 mm bei 164—170°; durch unmittelbares Ausäthern der mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachter Reduktionsmischung wurde Amin vom Sdp.₂₁ 174—175° erhalten, das z. T. krystallisierte und nach dem Umlösen aus Petroläther den Schmp. 82° zeigte. Auf unmittelbare Reinigung der Base bis zum unveränderlichen Schmp.

¹⁰⁾ Für Bereitung dieses Ausgangsstoffes danken wir Hrn. Dr.-Ing. E. Baesler bestens.

¹¹⁾ Beilstein, Bd. V, S. 553; vergl. A. 169, 82 [1858].

¹²⁾ An diesen Versuchen war Hr. cand. chem. H. Wiese beteiligt, dem wir für seine Hilfe bestens danken.

wurde verzichtet und das vorgereinigte Produkt mit Pikrinsäure in Benzol-Lösung umgesetzt; das Pikrat zeigte den Schmp. 172—173⁰, war aber ebenfalls nicht ganz einheitlich.

Auch der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil des Nitrierungsproduktes von 2-Fluor-naphthalin ergab bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Amin, das unter 16 mm bei 164—165⁰ siedete und dabei fast wasserklar überging, sich allerdings sehr schnell nach gelb verfärbte. Aus 10 g Nitroverbindung wurden 3.4 g dieses Amins erhalten. Die Reduktion mit Eisen in essigsaurer Lösung ergab ein Amin vom Sdp.₁₆ um 169⁰, das z. T. krystallisierte.

Zur Darstellung von 1-Nitro-2-naphthylamin (I).

Durch vorsichtigen Zusatz von 102 g Essigsäure-anhydrid zu einer Lösung von 145 g β -Naphthylamin in 150 ccm trockenem Benzol, wobei starke Erwärmung und Rotfärbung auftraten, wurden 185 g (entspr. 85 % d. Th.) *N*-Acetyl- β -naphthylamin erhalten¹³⁾. Dieses wurde genau nach der Vorschrift von Hartmann und Smith¹⁴⁾ in Eisessig mit konz. Salpetersäure nitriert, wobei aus 200 g 180 g Rohprodukt vom Schmp. 118—119⁰ entstanden, aus denen durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol 60 g Isomere abgetrennt und 86 g reines 1-Nitro-2-acetylaminonaphthalin vom Schmp. 124—126⁰ (aus Alkohol) erhalten wurden. Diese ergaben beim Verseifen in methylalkohol. Lösung (320 ccm) mit Kali (21 g in 100 ccm Methylalkohol) und Abscheiden der Krystalle durch langsamen Zusatz von 850 ccm heißem Wasser 70 g 1-Nitro-2-naphthylamin (I) vom Schmp. 126—128⁰.

2-Fluor-1-chlor-naphthalin (IV) (aus I).

Genau den Angaben von Willstaedt und Scheiber⁵⁾ folgend, wurden 68 g I nach Aufnahmen mit 272 ccm konz. Salzsäure durch 25 g Natriumnitrit bei guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung diazotiert, die von wenig fester Substanz abfiltrierte Diazoniumsalz-Lösung wurde mit 110 g konz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt und das krystallin abgeschiedene Diazoniumborfluorid III nach mehrstündigem Stehen abgenutscht, sorgfältig mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen 90 g vom Zers.-Pkt. 166⁰ entsprachen einer Ausbeute von über 80%.

Die trockne Zersetzung dieser 90 g bereitete keine Schwierigkeiten und lieferte nach Aufnahmen des Zersetzungs-Rückstandes sowie geringer Mengen Destillat mit Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit verd. Natronlauge, dann mit Wasser, Trocknen mit Pottasche und Verdampfen des Äthers 53 g rohes 2-Fluor-1-chlor-naphthalin, das krystallin erstarrte und sich aus Petroläther, besser aber aus Alkohol, umlösen ließ, wobei der Schmp. 59.5⁰ erhalten wurde. Die noch hellbraun gefärbte Substanz ließ sich durch Wasserdampf-Destillation rein weiß erhalten und zeigte dann den Schmp. 62.5⁰ (Willstaedt und Scheiber: 49—50⁰). Durch Bestimmung von Misch-Schmelzpunkten wurde sichergestellt, daß Rohprodukt und gereinigte Substanz gleich waren. Das Gemisch mit obigem 2-Fluor-1-nitronaphthalin schmolz bereits bei Handwärme. Sowohl nach der ersten Reinigung wie nach der Wasserdampf-Destillation war die Substanz stickstoff-frei.

¹³⁾ vergl. B. 42, 3482 [1909].

¹⁴⁾ W. W. Hartmann u. L. A. Smith, Organic Synth. XIII, 72 [1933].

Die Roh-ausbeute erreichte 90%, die erhaltenen 22 g reiner Verbindung entsprechen etwa der von Willstaedt und Scheiber angegebenen Ausbeute von 33%.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum geschmolzen, erwärmt und wieder erstarren gelassen. 4.374 mg Sbst.: 10.675 mg CO₂, 1.430 mg H₂O. — 0.1087 g Sbst.: 0.2653 g CO₂, 0.0396 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.1148 g Sbst.: 0.0897 g AgCl. — 0.2433 g Sbst. in 7.0083 g Benzol: $\Delta = 1.029^\circ$ (kryoskop.).

C₁₀H₈FCl. Ber. C 66.5, H 3.4, Cl 19.7, Mol. Gew. 180.5.
Gef. „ 66.6, 66.6, 67.0, „ 3.7, 4.9, 3.8, „ 19.4, „ 172.0.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für freundliche Unterstützung sowie der Justus-Liebig-Gesellschaft für die Gewährung eines Stipendiums.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für organ. Chemie.

176. H. S. Jois und B. L. Manjunath: Über die Identität von Iso-psoralen¹⁾, einem Bestandteil der Samen von Psoralea Corylifolia L., mit Angelicin²⁾ aus den Wurzeln von Angelica Archangelica L.

[Aus d. Department of Chemistry, Central College, d. Universität Mysore.]
(Eingegangen am 11. März 1936.)

Das fette Öl aus den Samen von Psoralea Corylifolia gibt, wenn man es einige Zeit stehen läßt, einen krystallinen Niederschlag (0.25% der Samen). Dieser besteht aus zwei Furo-cumarinen von der Formel C₁₁H₆O₃. Der Hauptbestandteil, Psoralen³⁾, bildet ungefähr 80%, das isomere Iso-psoralen 20% der festen Substanz. Während wir mit der Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen beschäftigt waren, berichteten Späth und Pesta über die Isolierung von Angelicin aus den Wurzeln von Angelica Archangelica und erkannten seine Konstitution als die eines Furo-cumarins, der Muttersubstanz von Iso-bergapten und Pimpinellin. In der Folge bestätigten E. Späth und M. Pailer⁴⁾ seine Konstitution (I) durch Synthesen. Die Ähnlichkeit der Eigenschaften von Iso-psoralen und einiger seiner Derivate mit denjenigen von Angelicin führte uns zu der Anschauung, daß die beiden Substanzen identisch seien⁵⁾. Die Identität der beiden Körper ist nun durch Mischschmelzpunkts-Bestimmung sichergestellt worden.

Hrn. Prof. Späth sind wir für eine kürzlich übermittelte Probe von Angelicin zu großem Dank verpflichtet.

Wir möchten einen kurzen Bericht über unsere Untersuchungen geben, die die Ergebnisse von Prof. Späth weiter bestätigen. Iso-psoralen (I) lieferte bei der Oxydation mit alkalischem Hydroperoxyd 2.3-Furandicarbonsäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhielt man

¹⁾ H. S. Jois u. B. L. Manjunath, Proceed. Indian Science Congress **21**, 243 [1934].

²⁾ E. Späth u. O. Pesta, B. **67**, 853 [1934].

³⁾ H. S. Jois, B. L. Manjunath u. S. Venkata Rao, Journ. Indian Chem. Soc. **10**, 45 [1933].

⁴⁾ B. **67**, 1212 [1934], **68**, 940 [1935].

⁵⁾ H. S. Jois u. B. L. Manjunath, Proceed. Indian Science Congress **22**, 147 [1935].