

Au moyen de ce poids moléculaire, nous avons calculé l'entropie idéale de dilution  $-R \ln N_1$  correspondant à chaque composition (table 3).

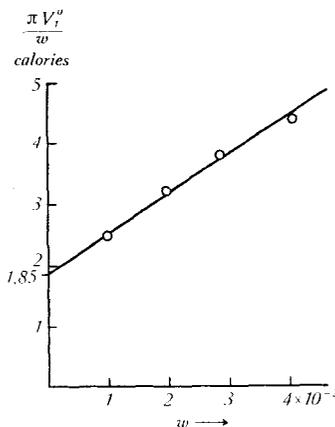


Fig. 2.

Table 3.

w	$N_2$	$\ln N_1$	$T(\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{idéal}}$	$T(\bar{S}_1 - S_1^0)_{\text{obs.}}$
0,0285	$0,91 \times 10^{-4}$	$-0,91 \times 10^{-4}$	+ 0,055 calories	+ 0,11 calories
0,0405	1,30	- 1,30	+ 0,078	+ 0,19

L'entropie de dilution des solutions de gutta-percha est plus grande que l'entropie « idéale » de dilution. Ce résultat est analogue à celui que nous avons obtenu pour le système caoutchouc-toluène.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique et organique de l'Université.

### 53. Die Nitrierung des 1-Naphtaldehyds

von Paul Ruggli und Ernst Burekhardt.

(23. II. 40.)

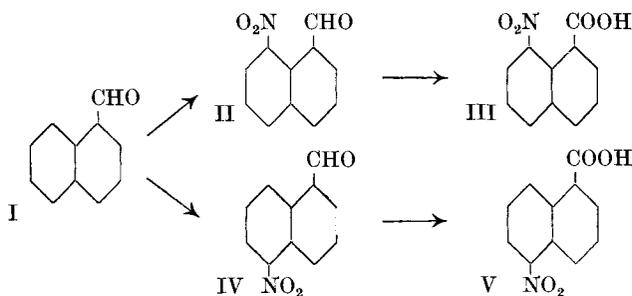
Da uns ein Vergleich von peri-Nitro-aldehyden mit den entsprechenden o-Verbindungen interessierte, haben wir die Nitrierung des 1-Naphtaldehyds (I) untersucht. Die Reaktion ist bereits im Jahre 1888 von *E. Bamberger* und *W. Lodter*<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Die Forscher teilen mit, dass sie ein Gemenge von Nitro-aldehyden

<sup>1)</sup> B. 21, 259 (1888).

erhielten, von denen einer durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten wurde. Er zeigte den Smp. 136° und gab mit Aceton und Natronlauge keine Farbreaktion. In den Mutterlaugen fand sich eine — anscheinend nicht rein isolierte — zweite Substanz, die mit den genannten Reagenzien eine tief bordeauxrote Färbung zeigte und daher als vermutliches o-Derivat angesprochen wurde. Eine Ortsbestimmung wurde bei diesen beiden Substanzen nicht ausgeführt.

Ein Dinitroderivat des 1-Naphtaldehyds wurde von *V. Veselý* und *I. Pastak*<sup>1)</sup> auf indirektem Wege in sehr kleiner Menge erhalten. Da es aus 2,4-Dinitro-1-methylnaphtalin durch Kondensation mit Nitroso-dimethylanilin und nachfolgende Hydrolyse erhalten wurde, ist seine Struktur als 2,4-Dinitro-1-naphtaldehyd nicht zweifelhaft.

Wir nitrierten 1-Naphtaldehyd in ähnlicher Weise wie *Bamberger* und *Lodter* bei — 5° bis 0° und erhielten ein Gemisch von Isomeren, das durch Umkrystallisieren nicht gut trennbar war. Wir haben daher durch Erwärmen mit Anilin die Anile der Aldehyde dargestellt, die sich durch fraktionierte Krystallisation in ein Anil vom Smp. 114° und eines vom Smp. 83° zerlegen liessen. Aus erstem liess sich durch Spaltung mit Salzsäure eine Nitro-naphtaldehyd vom Smp. 123° gewinnen, der sich als der gewünschte peri-Nitro-naphtaldehyd der Formel II erwies, da die Substanz durch Oxydation in die bekannte 8-Nitro-1-naphtoesäure (III) übergeht. Das Anil vom Smp. 83° ergab bei analoger Spaltung einen isomeren Nitro-aldehyd vom Smp. 136°. Er dürfte mit dem von *Bamberger* und *Lodter* isolierten Produkt identisch sein und erwies sich als 5-Nitro-1-naphtaldehyd, da er zu der bekannten 5-Nitro-1-naphtoesäure (V) oxydiert werden konnte.



Die bisherigen Versuche zur katalytischen Reduktion des 8-Nitro-1-naphtaldehyds ergaben nach Aufnahme von sechs Wasserstoffatomen ein amorphes Pulver, das sich nicht umkrystallisieren oder acetylieren liess, doch sollen diese Versuche fortgesetzt werden.

<sup>1)</sup> Bl. [4] 37, 1444 (1925).

## Experimenteller Teil.

### 1-Naphtaldehyd (I).

Aus der ziemlich grossen Zahl der veröffentlichten Synthesen<sup>1)</sup> wählten wir die Methode von *F. Mayer* und *A. Sieglitz*<sup>2)</sup>, benutzten aber, ebenso wie *H. Rupe* und *W. Brentano*<sup>3)</sup>, an Stelle vom Brommethyl-naphtalin das 1-Chlormethyl-naphtalin, das wir nach der neueren Vorschrift von *G. Darzens* und *A. Lévy*<sup>4)</sup> unter Verwendung von Naphtalin, Trioxymethylen, Eisessig und Chlorwasserstoffgas darstellten. Die Erwärmung muss kontinuierlich mit einem genauen Thermostaten durchgeführt werden. Allerdings blieben bei unseren Versuchen von 128 g Naphtalin 50 g (Lit. 30 g) unverändert. Die Ausbeute an 1-Chlormethyl-naphtalin betrug 58—65 g (55—62% bezogen auf umgesetztes Naphtalin). Das einmal destillierte Präparat enthielt trotz des richtigen Siedepunktes von 148—150° bei 13 mm noch etwa 1,5 g Naphtalin, das erst bei der Umwandlung in Aldehyd abgetrennt wurde.

Der Umsatz des 1-Chlormethyl-naphtalins mit Hexamethylen-tetramin, der eine Anwendung der Aldehydsynthese von *Sommelet* darstellt, erfolgte nach *H. Rupe* und *W. Brentano*. Es wurden jeweils 56 g Chlormethyl-naphtalin und 44,8 g Hexamethylen-tetramin in 1280 cm<sup>3</sup> 60-proz. Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht und nach Vorschrift über die Bisulfitverbindung gereinigt. Hierzu sei bemerkt, dass die aus der rohen Ätherlösung zunächst isolierte kristallisierte Bisulfitverbindung in sehr guter Ausbeute (90%) entstand, aber bei der Aufarbeitung (Zerlegung mit Soda, Ausäthern, Destillation im Vakuum) etwa die Hälfte der Substanz als nicht destillierbares, in der Kälte erstarrendes Harz zurückliess. Letzteres gab in Äther wieder eine kristallisierte Bisulfitverbindung, die noch untersucht werden soll. Vielleicht war diese Schwierigkeit der Grund dafür, dass *H. W. Coles* und *M. L. Dodds*<sup>5)</sup> auf die Destillation des Aldehyds verzichteten. Unsere Ausbeute betrug 40—45% der Theorie an reinem 1-Naphtaldehyd (*Rupe* und *Brentano* 48%).

### Nitrierung des 1-Naphtaldehyds.

Die ersten Nitrierungen wurden mit roter rauchender Salpetersäure ( $d = 1,52$ ) bei  $-15^{\circ}$  ausgeführt und ergaben ein Gemisch, das im wesentlichen aus Dinitrokörpern zu bestehen schien. Wir kehrten daher zu der schon von *Bamberger* und *Lodter* verwendeten Säure der Dichte 1,47 zurück.

In einem Becherglas von 250 cm<sup>3</sup> werden 100 cm<sup>3</sup> Salpetersäure ( $d = 1,47$ ) auf  $-5^{\circ}$  gekühlt. Darauf lässt man unter mechanischem Rühren 10 g 1-Naphtaldehyd so langsam zutropfen, dass die Temperatur nicht über  $0^{\circ}$  steigt. Jeder Tropfen färbt die Lösung tiefrot.

<sup>1)</sup> Über neuere Darstellungen vgl. *B. L. West*, Am. Soc. **42**, 1656 (1920); *K. Ziegler*, B. **54**, 739 (1921); *H. Stephen*, Soc. **127**, 1874 (1925); *J. B. Shoesmith* und *A. Guthrie*, Soc. **1928**, 2332; *W. Schlenk* und *E. Bergmann*, A. **479**, 56 (1930); *H. Willstaedt* und *G. Scheiber*, B. **67**, 469 (1934); *J. H. Wood* und *R. W. Bost*, Am. Soc. **59**, 1721 (1937); *W. Coles* und *M. L. Dodds*, Am. Soc. **60**, 853 (1938).

<sup>2)</sup> B. **55**, 1846 (1922).

<sup>3)</sup> Helv. **19**, 586 (1936).

<sup>4)</sup> C. r. **200**, 2187 (1935); **202**, 73 (1936). Eine neue Vorschrift von *H. W. Coles* und *M. L. Dodds*, Am. Soc. **60**, 853 (1938), arbeitet mit Naphtalin, Formalinlösung, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure und greift damit auf das D.R.P. 533 132 (Frdl. **18**, 586) zurück. In neuester Zeit empfiehlt *A. Cambron* Naphtalin, Paraform, Chlorwasserstoff und Phosphorsäure, Canad. J. Research **17**, B. 10 (1939); C. **1939**, I. 4037. Vgl. auch die dort anschliessende Arbeit von *R. H. F. Manske* und *A. E. Ledingham*.

<sup>5)</sup> Am. Soc. **60**, 853 (1938).

Wenn nach 40—50 Minuten der gesamte Aldehyd eingetragen ist, rührt man ohne Kühlung noch 1 Stunde, bis Zimmertemperatur erreicht ist. Durch vorsichtiges Ausgiessen auf Eis entsteht ein gelber pulvriger Körper, der abgesaugt und auf Ton getrocknet wird; 11,2 g vom Rohschmelzpunkt 55—90°. Durch Umkrystallisieren aus 55 cm<sup>3</sup> Essigester unter Zusatz von Tierkohle erhält man 6,3 g vom Smp. 103—115°. Die Mutterlauge hinterlässt beim Verdunsten weitere krystallisierte Anteile, die gesammelt werden.

Die Anile der Nitro-naphtaldehyde und ihre Trennung.

2,5 g des vorgereinigten Gemisches der Nitrokörper wird mit 1,2 g frisch destilliertem Anilin und 15 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Das beim Eindunsten erhaltene Öl krystallisiert beim Anreiben und gibt 3,1 g Anilgemisch vom Smp. 75—100°. Das Produkt ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich, in Methylalkohol etwas schwerer löslich.

Zur Trennung löst man 6 g Anilgemisch unter gelindem Erwärmen in 115 cm<sup>3</sup> Methanol, digeriert mit etwas Tierkohle und lässt nach Filtration langsam erkalten. Nach 3 Stunden lassen sich durch Dekantieren und Waschen mit wenig Methanol 2,2 g hellgelbe Krystalle vom Smp. 114—115° isolieren, die im Exsikkator getrocknet werden. Es liegt das Anil des 8-Nitro-1-naphtaldehyds vor.

4,033 mg Subst. gaben 10,990 mg CO<sub>2</sub> und 1,655 mg H<sub>2</sub>O

3,786 mg Subst. gaben 0,339 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 745 mm)

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	73,91	H	4,34	N	10,14%
	Gef. „	74,32	„	4,59	„	10,26%

Die Mutterlauge lässt man eindunsten und krystallisiert den Rückstand (3,5 g) erneut aus 60 cm<sup>3</sup> Methanol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Nach dreistündigem Stehen isolierte man 0,7 g Krystalle vom Smp. 83—84°, die aus dem Anil des 5-Nitro-1-naphtaldehyds bestehen.

5,173 mg Subst. gaben 13,990 mg CO<sub>2</sub> und 2,120 H<sub>2</sub>O

5,010 mg Subst. gaben 0,456 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 745 mm)

C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C	73,91	H	4,34	N	10,14%
	Gef. „	74,28	„	4,61	„	10,43%

Beim weiteren Stehen der Mutterlauge krystallisierten Fraktionen vom Smp. 94—106° und später solche vom Smp. 70—84°. Aus den letzteren (niedrig schmelzenden) Fraktionen (1 g) liess sich durch Umkrystallisieren ein weiterer Anteil vom Smp. 83—84° isolieren.

#### 8-Nitro-1-naphtaldehyd (II).

Je 0,5 g Anil vom Smp. 114—115° werden 5 Minuten mit 10 cm<sup>3</sup> 10-proz. Salzsäure gekocht. In einer Ausbeute von 80% erhält man

leicht filtrierbare weisse Flocken, die nach Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle Nadeln vom Smp. 123—124<sup>0</sup> bilden.

3,872 mg Subst. gaben 9,390 mg CO<sub>2</sub> und 1,215 mg H<sub>2</sub>O  
 4,352 mg Subst. gaben 0,265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>0</sup>, 742 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 65,67 H 3,48 N 6,96%  
 Gef. „ 66,14 „ 3,51 „ 6,97%

Oxydation. 0,2 g Nitro-aldehyd wurden in 6 cm<sup>3</sup> reinstem Aceton gelöst und mit 11 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach alkalischem Ausäthern wurde angesäuert und erneut ausgeäthert. Der Äther hinterliess eine Säure vom Smp. 214—215<sup>0</sup>, die mit einem nach *A. G. Ekstrand*<sup>1)</sup> erhaltenen Präparat von 8-Nitro-1-naphtoesäure (Smp. 215<sup>0</sup>) keine Erniedrigung gab. Mit der 5-Nitro-1-naphtoesäure gab sie eine starke Erniedrigung.

#### 5-Nitro-1-naphtaldehyd (IV).

Aus dem bei 83—84<sup>0</sup> schmelzenden Anil erhält man bei analoger Behandlung Nadelchen, die kleiner und glänzender sind als die der peri-Verbindung. Sie zeigen den Smp. 136—137<sup>0</sup>.

3,301 mg Subst. gaben 7,940 mg CO<sub>2</sub> und 1,120 mg H<sub>2</sub>O  
 5,321 mg Subst. gaben 0,326 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18<sup>0</sup>, 742 mm)  
 C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 65,67 H 3,48 N 6,96%  
 Gef. „ 65,60 „ 3,79 „ 7,01%

Die Oxydation wurde wie oben ausgeführt und ergab eine Säure vom Smp. 236—237<sup>0</sup>, die mit einer nach *Ekstrand*<sup>2)</sup> dargestellten 5-Nitro-1-naphtoesäure (V, Smp. 236<sup>0</sup>, Lit. 239<sup>0</sup>) durch die Mischprobe identifiziert wurde. Mit 8-Nitro-1-naphtoesäure entstand eine starke Erniedrigung.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

### 54. Die Nitrierung des 2-Naphtol-1-aldehyds

von Paul Ruggli und Ernst Burekhardt.

(23. II. 40.)

Anschliessend an die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Versuche wurde auch die Nitrierung des 2-Naphtol-1-aldehyds (I) durchgeführt. Dieser Oxy-aldehyd ist wesentlich leichter als der gewöhnliche Naphtaldehyd zugänglich. An Stelle der älteren Darstellung nach *L. Gattermann* und *Th. von Horlacher*<sup>3)</sup> aus  $\beta$ -Naphtol,

<sup>1)</sup> J. pr. [2] **38**, 157 (1888).

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **38**, 241 (1888).

<sup>3)</sup> B. **32**, 284 (1899). Eine neuere Ausführungsart mit Zinkeyanid und Chlorwasserstoff beschreiben *K. C. Pandya* und *T. A. Vahidy*, C. **1938**, I. 1356.