

leicht filtrierbare weisse Flocken, die nach Umkrystallisieren aus Methanol unter Zusatz von Tierkohle Nadeln vom Smp. 123—124⁰ bilden.

3,872 mg Subst. gaben 9,390 mg CO₂ und 1,215 mg H₂O
 4,352 mg Subst. gaben 0,265 cm³ N₂ (18⁰, 742 mm)
 C₁₁H₇O₃N 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 cm³ reinstem Aceton gelöst und mit 11 cm³ 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—215⁰, die mit einem nach *A. G. Ekstrand*¹⁾ erhaltenen Präparat von 8-Nitro-1-naphtoesäure (Smp. 215⁰) keine Erniedrigung gab. Mit der 5-Nitro-1-naphtoesäure gab sie eine starke Erniedrigung.

5-Nitro-1-naphtaldehyd (IV).

Aus dem bei 83—84⁰ schmelzenden Anil erhält man bei analoger Behandlung Nadelchen, die kleiner und glänzender sind als die der peri-Verbindung. Sie zeigen den Smp. 136—137⁰.

3,301 mg Subst. gaben 7,940 mg CO₂ und 1,120 mg H₂O
 5,321 mg Subst. gaben 0,326 cm³ N₂ (18⁰, 742 mm)
 C₁₁H₇O₃N 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—237⁰, die mit einer nach *Ekstrand*²⁾ dargestellten 5-Nitro-1-naphtoesäure (V, Smp. 236⁰, Lit. 239⁰) 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*³⁾ aus β -Naphtol,

¹⁾ J. pr. [2] **38**, 157 (1888).

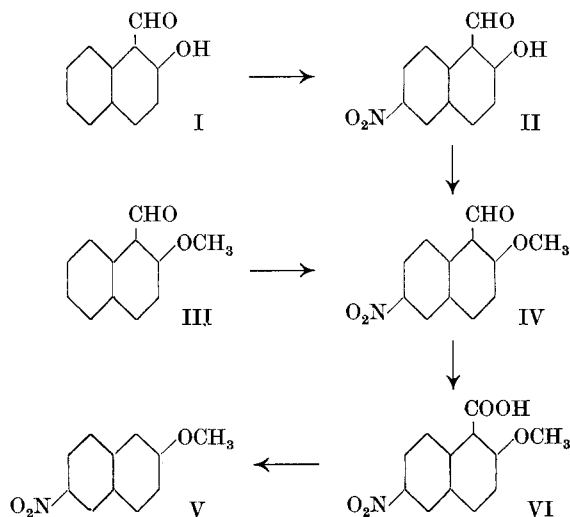
²⁾ J. pr. [2] **38**, 241 (1888).

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

Blausäure und Zinkchlorid bevorzugten wir ein neueres Verfahren nach Patenten der *I.-G. Farbenindustrie A.-G.*¹⁾ Wir haben nach der letzteren Vorschrift die Einführung der Aldehydgruppe, d. h. die Formylierung des 2-Naphtols in 1-Stellung mit Formamid und Aluminiumchlorid durchgeführt.

Die Nitrierung des 2-Naphtol-1-aldehyds (I) mit gekühlter rauchender Salpetersäure ergab ein leicht zu reinigendes einheitliches Mono-nitroprodukt, das sich durch den Abbau als 2-Oxy-6-nitro-1-naphtaldehyd (II) erwies. Zum Beweis wurde die Aldehydgruppe mit Kaliumpermanganat zu Carboxyl oxydiert. Da diese Oxydation aber bei Gegenwart des freien Naphtolhydroxyls auf Schwierigkeiten stösst²⁾, wurde letzteres zunächst methyliert und der 2-Methoxy-6-nitro-1-naphtaldehyd (IV) zur 2-Methoxy-6-nitro-1-naphtoesäure (VI) oxydiert.

Nachdem sich ferner erwiesen hatte, dass der 2-Methoxy-1-naphtaldehyd (III) bei der Nitrierung dasselbe Produkt (IV) gibt, das auch durch die beschriebene Methylierung des Nitro-naphtaldehyds (II) erhalten wird, wurde mit diesem Präparat die Oxydation zur Säure (VI) und weiterhin ihre Decarboxylierung mit Chinolin und Kupferpulver vorgenommen. Das erhaltene 2-Methoxy-6-nitro-naphtalin (V) erwies sich als identisch mit einem nach *W. A. Davis*³⁾ dargestellten Vergleichspräparat, womit die Struktur des Nitro-naphtol-aldehyds (II) als 6-Nitroverbindung bewiesen ist.



¹⁾ D.R.P. 514 415 und 519 806; Frdl. **17**, I. 564, 566. F. P. 648 069, C. **1929**, I. 2825, 2826. Vgl. auch *A. Vilsmeier* und *A. Haack*, B. **60**, 119 (1927).

²⁾ Vgl. z. B. eine Arbeit von *G. Lock* und *Fr. Stitz*, B. **72**, 77 (1939).

³⁾ Chem. News **74**, 302 (1896).

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2-Naphtol-1-aldehyds¹⁾ (I).

40 g 2-Naphtol werden mit 112,5 g frisch destilliertem Formamid auf 95° erwärmt und unter gutem Rühren innert einer halben Stunde in kleinen Portionen mit 37 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid versetzt. Die dunkelgrüne Masse wird nach Angaben des Patentes weiterbehandelt und die gelborange Eisessiglösung des Aldehyds unter Rühren auf Eis gegossen. Das auf Ton getrocknete gelbgraue Pulver (35 g) wird zweckmässig nicht aus Benzin umkrystallisiert, sondern im Säbelkolben im Vakuum destilliert. Bei einer Ölbadtemperatur von 185—190° geht ein farbloses Öl vom Sdp. 161° bei 11 mm über, das in der Vorlage zu einer weissen Masse erstarrt. Ausbeute 21 g oder 45% der Theorie, Smp. 80°. Das Produkt ist für weitere Umsetzungen rein genug; durch Umkrystallisieren aus der 8-fachen Menge 75-proz. Alkohol unter Zusatz von Tierkohle steigt der Smp. auf 84°.

6-Nitro-2-naphtol-1-aldehyd (II).

50 cm³ konz. Salpetersäure ($d = 1,47$) werden mit Eis-Kochsalzmischung auf -5° gekühlt und unter Rühren innert 20 Minuten mit 5 g feingepulvertem 2-Naphtol-1-aldehyd versetzt, so dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Darauf giesst man unter Rühren auf Eis und saugt das ausfallende rosagefärbte Pulver ab; nach Trocknen auf Ton wiegt es 6,3 g. Durch Umkrystallisieren aus 140 cm³ Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man 3,2 g reinen 6-Nitro-2-naphtol-1-aldehyd vom konstanten Smp. 239°.

4,021 mg Subst. gaben 8,945 mg CO₂ und 1,253 mg H₂O

4,311 mg Subst. gaben 0,256 cm³ N₂ (20°, 737 mm)

C₁₁H₇O₄N Ber. C 60,83 H 3,22 N 6,45%

Gef. „ 60,67 „ 3,49 „ 6,71%

2-Methoxy-6-nitro-1-naphtaldehyd (IV).

a) Durch Methylierung von 6-Nitro-2-naphtol-1-aldehyd (II). 1 g 6-Nitro-2-naphtol-1-aldehyd wird in 9 cm³ Methanol gelöst und mit 6 cm³ Dimethylsulfat versetzt, worauf man langsam ohne Kühlung unter Schütteln 6 cm³ 11-n. Kalilauge zugibt (Selbsterwärmung auf 40—50°). Nach Erkalten gibt man nochmals dieselbe Menge Dimethylsulfat und Alkali zu, worauf man schliesslich noch 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung, welche alkalisch sein soll, wird ausgeäthert. Der Äther hinterlässt nach Trocknen und Abdestillieren 0,3 g Rückstand, der aus Dioxan-Wasser (1 : 1) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird. Die strohgelben Nadelchen sind in organischen Mitteln leicht löslich; Smp. 174°.

Säuert man die wässrig-alkalische Reaktionslösung an, so fällt der unveränderte Teil des Ausgangsmaterials aus und kann zurückgewonnen werden.

¹⁾ I. G. Farbenindustrie A. G., D.R.P. 519 806; Fr. 17, I, 566. Für einige Versuche wurde ein Präparat der Fa. Dr. Th. Schuchardt in Görlitz verwendet; es wurde vor Gebrauch im Vakuum destilliert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

b) Durch Nitrieren von 2-Methoxy-1-naphtaldehyd (bessere Methode). 50 cm³ Salpetersäure ($d = 1,47$) werden auf -10° gekühlt und unter Rühren innert 35 Minuten 5 g 2-Methoxy-1-naphtaldehyd¹⁾ so langsam zugegeben, dass die Temperatur nicht über -5° steigt. Man rührt noch eine weitere Stunde bei Zimmertemperatur und giesst in dünnem Strahl auf Eis. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird abfiltriert und auf Ton getrocknet; Ausbeute 5,7 g oder 92% der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Dioxan-Wasser bildet er hellgelbe Nadelchen vom Smp. 174° und ist nach der Mischprobe mit dem nach Methode a) erhaltenen Körper identisch.

4,640 mg Subst. gaben 10,623 mg CO₂ und 1,688 mg H₂O
 5,163 mg Subst. gaben 0,285 cm³ N₂ (23,5^o, 742 mm)
 C₁₂H₉O₄N Ber. C 62,33 H 3,89 N 6,06%
 Gef. „ 62,45 „ 4,07 „ 6,24%

2-Methoxy-6-nitro-1-naphtoesäure (VI).

Man löst 1,4 g Kaliumpermanganat und 1,5 g Kaliumhydroxyd in 60 cm³ Wasser von 50° und lässt bei dieser Temperatur unter starkem Rühren die Lösung von 2 g 2-Methoxy-6-nitro-1-naphtaldehyd in 20 cm³ reinem Pyridin ziemlich rasch zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich grün und scheidet bald Braunstein ab, während die Temperatur von selbst auf $60-70^{\circ}$ steigt. Bei dieser Temperatur rührt man noch eine weitere Stunde, worauf man schliesslich 10 Minuten lang auf 90° erwärmt. Nach Erkalten wird das Mangandioxyd abgesaugt und mit etwas verdünnter Kalilauge ausgewaschen. Das Filtrat wird durch zweimaliges Ausschütteln mit Chloroform von Ausgangsmaterial und dem grössten Teil des Pyridins befreit; auch aus dem Mangandioxyd kann durch Auskochen mit Methanol eine nennenswerte Menge Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Der wässrige Teil wird mit konz. Salzsäure angesäuert, worauf 1,1 g Methoxy-nitro-naphtoesäure ausfallen (52% der Theorie). Nach Absaugen werden sie wiederholt aus Ammoniak mit Salzsäure umgefällt und aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Die hellgelben verfilzten Nadelchen schmelzen bei $187-188^{\circ}$; wenige Grade höher beginnt eine Kohlendioxydabspaltung.

5,144 mg Subst. gaben 10,970 mg CO₂ und 1,724 mg H₂O
 4,792 mg Subst. gaben 0,229 cm³ N₂ (19^o, 745 mm)
 C₁₂H₉O₅N Ber. C 58,30 H 3,46 N 5,66%
 Gef. „ 58,16 „ 3,75 „ 5,47%

2-Methoxy-6-nitro-naphtalin (V).

1 g 2-Methoxy-6-nitro-1-naphtoesäure wird in 1 cm³ frisch destilliertem Chinolin gelöst und erhitzt. Bei 170° beginnt die Kohlen-

¹⁾ G. Barger und W. W. Starling, Soc. **99**, II, 2030 (1911).

dioxydabspaltung, die durch Zusatz von 0,5 g Kupferpulver beschleunigt wird. Man erhitzt weitere 10 Minuten bis nahe zum Siedepunkt des Chinolins. Wenn die Gasentwicklung beendet ist, lässt man erkalten, versetzt mit 10-proz. Salzsäure und äthert aus. Der Ätherrückstand wird mit wenig Alkohol aufgenommen und vorsichtig mit Wasser versetzt, worauf sich ein hellgelber Körper abscheidet, der in organischen Medien leicht löslich ist. Zur Reinigung wird er in Hexan aufgenommen, filtriert und vorsichtig im Vakuumexsikkator über Paraffin eingedunstet. Das erhaltene hellgelbe Kristallpulver vom Smp. 130—131° konnte wegen der geringen Ausbeute nicht weiter umkristallisiert werden. Es liess sich aber durch die Mischprobe (Smp. 132°) mit dem nach bekannter Methode dargestellten 2-Methoxy-6-nitro-naphtalin (6-Nitro-2-naphtol-methyläther) vom Smp. 134° identifizieren. Eine Mischprobe mit dem bei 126° schmelzenden 1-Nitro-2-naphtol-methyläther ergab eine starke Erniedrigung.

Die Darstellung des Vergleichspräparates erfolgte nach *W. A. Davis*¹⁾, indem 40 g Nerolin (2-Naphtol-methyläther) in 160 cm³ heissem Eisessig gelöst und zwecks feiner Verteilung rasch auf 8—10° abgekühlt wurden. Die Nitrierung verlief bei 10—15° nach Vorschrift. Der von selbst aus dem Eisessig abgeschiedene Teil der Nitrierungsprodukte (38 g) enthält neben viel 1-Nitro- etwas 6-Nitro-2-methoxy-naphtalin. Das Gemisch wurde nach Absaugen in heissem Eisessig gelöst, mit etwas Tierkohle gekocht und rasch filtriert. Schon in der Hitze schieden sich hellgelbe Prismen der 1-Nitroverbindung (Smp. 126°) ab; aus der dekantierten Lösung fielen weitere Mischfraktionen aus. Sobald einheitliche gelbe Nadeln erschienen, wurden diese abgetrennt und erneut in heissem Eisessig aufgenommen, worauf man durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser die 6-Nitroverbindung vom Smp. 134° in hellgelben Nadeln erhielt. (Aus der Eisessig-Salpetersäure-Mutterlauge des ursprünglichen Nitrierungsversuches lässt sich das dritte Isomere, die 8-Nitroverbindung vom Smp. 68—69°, durch Ausspritzen gewinnen.)

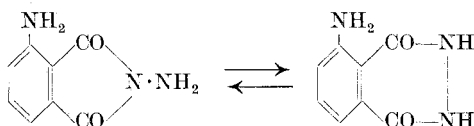
Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

55. Über das Leuchten von Luminol

von Emil Baur.

(29. II. 40.)

Durch *Glew* und *Pfannstiel*²⁾ wurde man mit der Handhabung eines Reagens vertraut, das unter geeigneten Umständen eine besonders schöne und anhaltende Chemilumineszenz zu erzeugen gestattet. Es ist das Hydrazid der 3-Amino-phtalsäure. In Lösung besteht es aus zwei Isomeren im Gleichgewicht:



¹⁾ Chem. News **74**, 302 (1896).

²⁾ J. pr. [2] **146**, 140 (1936).