

40. L. Gattermann und Th. von Horlacher: Synthese von Oxyaldehyden der Naphtalinreihe.

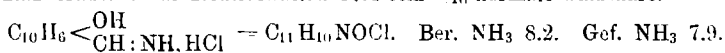
(Eingegangen am 2. Februar.)

Die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe führt auch in der Reihe des Naphtalins zum Ziele; ja sie tritt hier noch leichter ein, indem selbst die einwerthigen Phenole glatt Aldehyde liefern, während diese in der Reihe des Benzols bei Anwendung von Chlorzink die Synthese nur schwer oder garnicht eingehen, weshalb man bei diesen am besten mit Aluminiumchlorid in Benzollösung arbeitet. Im Nachfolgenden möge die Synthese der Aldehyde der beiden Naphtole beschrieben werden, welche äusserst glatt verläuft und bei der die primären Producte der Reaction, die salzsauren Aldimide in besonders reiner Form isolirt werden konnten.

Aldehyd aus α -Naphtol.

Der nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction nicht erhältliche Aldehyd des α -Naphtols ist bereits von dem Einen von uns mit Hülfe von Aluminiumchlorid und Blausäure gewonnen worden. Die Darstellung erfolgt jedoch leichter und bequemer, wenn man Chlorzink als Condensationsmittel anwendet. Die Ausführung der Synthese geschieht genau wie in der vorstehenden Mittheilung beschrieben. Zur Anwendung gelangten die folgenden Mengenverhältnisse: 15 g α -Naphtol, 30 g Aether, 15 g Chlorzink und 10 ccm Blausäure. Nach halbstündigem Einleiten von Salzsäure beginnt sich am Boden des Gefässes ein schweres Oel abzuscheiden, welches im Laufe der Zeit immer mehr zunimmt und schliesslich in einen gelblichen, krystallinischen Niederschlag übergeht. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Einleiten der Salzsäure ist die Reaction beendet. Zur Gewinnung des salzsauren Aldinides wurde der Aether abgegossen und der gelbliche Niederschlag mit Aether gut nachgewaschen. Um das Salz vollkommen rein zu erhalten, wurde es in kaltem, absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit viel reinem Aether versetzt, worauf sich das Chlorhydrat in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Blättchen abscheidet. Dasselbe ist löslich in kaltem Wasser; beim Erwärmen findet jedoch sehr leicht unter Aufnahme von Wasser eine Spaltung in Salmiak und den freien Aldehyd statt. Zum Zweck der Analyse wurde dasselbe mit Natron zerlegt und das hierbei gebildete Ammoniak durch titrirte Salzsäure bestimmt.

Das aus 0.2240 g Substanz durch Erhitzen mit Natron erhaltene Ammoniak brauchte zur Neutralisation 10.4 ccm $\frac{1}{10}$ -normale Salzsäure.



Will man direct den freien Aldehyd gewinnen, so braucht man nur das rohe, salzsaure Aldimid einige Zeit mit Wasser zu kochen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Der α -Naphtolaldehyd schmilzt, wie bereits früher angegeben, bei 181° . Zu seiner Charakterisirung haben wir aus ihm Condensationsproducte mit Anilin und Phenylhydrazin dargestellt.

Erhitzt man ihn in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Anilin, so scheidet sich beim Abkühlen ein röthlicher Niederschlag aus, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol glänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 133° bildet.

0.1419 g Subst.: 0.4295 g CO_2 , 0.0689 g H_2O .

0.1750 g Subst.: 8.6 ccm N (23° , 761 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 82.59, H 5.26, N 5.67.

Gef. » 82.6, » 5.32, » 5.44.

Das etwas zersetzliche Phenylhydrazon krystallisirt aus Eisessig in Form gelblicher Nadelchen vom Schmp. 119.5° .

0.1734 g Subst.: 16.4 ccm N (17° , 758 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.98.

Aldehyd aus β -Naphtol.

Die bei der Darstellung des β -Naphtolaldehydes zur Anwendung gelangenden Mengenverhältnisse der Reactive waren die gleichen wie beim α -Naphtol. Auch hier scheidet sich beim Einleiten von Salzsäure eine reichliche Menge eines gelben Niederschlages ab, aus dem das reine, salzsaure Aldimid wie oben erhalten wurde. Dasselbe bildet farblose oder etwas gelblich gefärbte Blättchen, welche beim Erhitzen mit Wasser leicht den freien Aldehyd abspalten.

Das aus 0.2081 g Substanz durch Erhitzen mit Natron erhaltene NH_3 brauchte zur Neutralisation 10.2 ccm $\frac{1}{10}$ -normale Salzsäure.

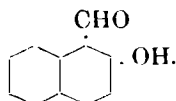
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{NOCl}$. Ber. NH_3 8.2. Gef. NH_3 8.33.

Kocht man das rohe salzsaure Aldimid mit Wasser auf, so scheidet sich der rohe, Aldehyd in Form eines Oeles aus, welches beim Abkühlen jedoch sehr leicht krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung krystallisirt man den Aldehyd aus verdünntem Alkohol um, woraus er sich in Form derber, etwas gelblich gefärbter Nadeln abscheidet, welche bei 81° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Der gleiche Aldehyd ist bereits von Kaufmann¹⁾ nach der Tiemann-Reimer'schen Reaction erhalten worden; da neben demselben jedoch noch mehrere andere Producte entstehen, so scheint ihn Kaufmann in nicht ganz reinem Zustande unter Händen gehabt zu haben, indem er für denselben den Schmp. 76° angiebt. Dass unser

¹⁾ Diese Berichte 15, 805.

Aldehyd dem Kaufmann'schen entspricht. folgt daraus, dass derselbe bei der Perkin'schen Synthese das gleiche Cumarin vom Schmp. 118° liefert, welches genannter Autor auch aus seinem Aldehyd erhalten hat. Aus der Bildung des Cumarins folgt fernerhin, dass dem Aldehyd die folgende Constitution zukommt:



0.1402 g Sbst.: 0.3948 g CO_2 , 0.0615 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 76.74, H 4.65.

Gef. » 76.81, » 4.88.

Das in üblicher Weise erhaltene Azin des Aldehydes ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisirt am besten aus Nitrobenzol, aus dem es sich in Form goldgelber Nadeln abscheidet, die bei 290° noch nicht geschmolzen sind.

0.1514 g Sbst.: 11.4 ccm N (21° , 744 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 8.24. Gef. N 8.42.

Das durch Erhitzen mit Anilin in alkoholischer Lösung erhaltene Condensationsproduct krystallisirt aus Alkohol in Form gelber Nadeln, welche bei 99° schmelzen.

0.1582 g Sbst.: 7.9 ccm N (18° , 752 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.71.

Das Phenylhydrazon krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättern, welche unter vorheriger Bräunung bei 205° schmelzen.

0.1653 g Sbst.: 16.0 ccm N (16° , 750 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. N 10.7. Gef. N 11.13.

Zum Schluss sei noch zusammengestellt, welche Methoden zur Darstellung von Aldehyden mit Hülfe von Blausäure in den verschiedenen Fällen die geeignetsten sind:

Aldehyde aus Phenoläthern: in Benzollösung mit AlCl_3 .

Aldehyde aus einwerthigen Phenolen der Benzolreihe: in Benzollösung mit AlCl_3 .

Aldehyde aus mehrwerthigen Phenolen der Benzolreihe: in Aether mit Chlorzink.

Aldehyde aus mehrwerthigen Phenolen der Benzolreihe mit *m*-Hydroxylen: in Aether ohne Condensationsmittel.

Aldehyde aus einwerthigen Phenolen der Naphtalinreihe: in Aether mit Chlorzink.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.