

42. Hartwig Franzen und Fritz Helwert: Über einen merkwürdigen Isomeriefall in der Naphthalin-Reihe.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 16. Januar 1920.)

Für eine vergleichende Untersuchung der Umsetzungsfähigkeit des Chlors in den Chlor-nitro-naphthalinen, über die später berichtet werden soll, benötigten wir auch des 1-Chlor-4-nitro-naphthalins, welches von Albert Atterberg¹⁾ durch Nitrieren von 1-Chlor-naphthalin erhalten wurde. Die von ihm gegebene Vorschrift zur Gewinnung des Körpers ist sehr kurz und unvollständig. Die Nitrierung wurde von uns unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt und der gewünschte Körper auch schließlich in einer Rohausbeute von 30.6% der berechneten erhalten; aber erst nach fünfmaligem Umkristallisieren aus Alkohol war er schön hellgelb und zeigte den von Atterberg angegebenen Schmp. 85°. Da die Nitrierung des 1-Chlor-naphthalins so schlechte Ausbeuten lieferte, schien es vorteilhafter zu sein, den Körper aus dem verhältnismäßig leicht zugänglichen 1-Amino-4-nitro-naphthalin nach der Sandmeyerschen Reaktion, in der von Ullmann vorgeschlagenen Ausführungsform, zu gewinnen. Er wurde denn auch so als bräunlich gelbe Nadelchen, die bei 84—85° schmolzen, erhalten.

Viele Versuche lieferten immer den gleichen Körper; bei einem jedoch, der unter anscheinend genau denselben Bedingungen angesetzt war, wurde eine ganz andere Substanz erhalten. Der bei der Destillation mit Wasserdampf übergehende Körper zeigte eine dunklere Färbung und krystallisierte aus Alkohol in schönen, gelbgrünen Krystallchen, die scharf bei 60—61°, also um mehr als 20° niedriger als der sonst immer erhaltene, schmolzen. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol änderten sich die Farbe, die Krystallform und der Schmelzpunkt nicht. Die Analyse (Stickstoff- und Chlor-Bestimmung) zeigte, daß ein reines Chlor-nitro-naphthalin vorlag. Da der Körper nun aus reinem 1-Amino-4-nitro-naphthalin erhalten worden ist, muß auch ein 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vorliegen, denn eine Änderung der Stellung der Substituenten zueinander ist äußerst unwahrscheinlich.

Es war nun die Möglichkeit vorhanden, daß in diesem Falle eine sogenannte physikalische Isomerie vorlag, wie sie z. B. bei den verschieden schmelzenden Benzophenonen und Allozimtsäuren angenommen wird. Versuche, den niedriger schmelzenden Körper durch

¹⁾ B. 9, 927 [1876].

Schmelzen und Impfen mit dem höher schmelzenden in den letzteren umzuwandeln, schlügen fehl. Lag wirklich eine solche physikalische Isomerie vor, so war zu erwarten, daß beide Körper bei der Umsetzung mit Piperidin das gleiche 1-Piperidino-4-nitro-naphthalin geben würden. Es wurden aber zwei verschiedene Piperidino-Derivate erhalten, und zwar schmolz das aus dem höher schmelzenden 1-Chlor-4-nitro-naphthalin gewonnene bei 70—71°, während das aus dem niedriger schmelzenden dargestellte den niedrigeren Schmp. 63—64° zeigte. Dieses Verhalten spricht jedenfalls dafür, daß keine physikalische Isomerie in dem üblichen Sinne vorliegt.

Noch beweisender hierfür ist aber die verschieden große Umsetzungsfähigkeit des Chlors in den beiden Isomeren mit Piperidin. Beide Körper wurden unter gleichen Bedingungen mit Piperidin behandelt und die Menge des gebildeten Chlorwasserstoffs durch Fällen mit Silbernitrat ermittelt. Das 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vom Schmp. 84—85° zeigte 95.50% und das vom Schmp. 60—61° 39.66% Umsatz. Die Unterschiede sind also recht beträchtliche.

Man könnte nun noch geneigt sein anzunehmen, daß eine Verwechslung des Ausgangsmaterials vorgekommen ist. Gleichzeitig mit dem 1-Amino-4-nitro-naphthalin wurde noch das 1-Amino-2-nitro-naphthalin dargestellt. Dieser Körper läßt sich aber, wie später gezeigt werden soll, nicht auf die gleiche Weise wie der andere in das entsprechende Chlor-nitro-naphthalin umwandeln. Ferner war noch 2-Amino-1-nitro-naphthalin vorhanden; aber auch dieses läßt sich nicht wie das 1-Amino-4-nitro-naphthalin in das 2-Chlor-1-nitro-naphthalin überführen, und außerdem zeigt dieser Körper den Schmp. 95°. Weitere Amino-nitro-naphthaline waren seinerzeit von uns nicht dargestellt worden. Eine Verwechslung des Ausgangsmaterials ist also ausgeschlossen.

Eine physikalische Isomerie in dem üblichen Sinne und auch eine Verwechslung des Ausgangsmaterials ist also ausgeschlossen; stereochemisch läßt sich das Verhalten der beiden Körper mit Hilfe der heute geltenden Naphthalin-Formel ebenfalls nicht erklären. Wenn man nun nicht eine Verschiebung der Substituenten annehmen will, was wir für ziemlich ausgeschlossen halten, so muß hier ein ganz besonderer Isomeriefall vorliegen. Leider ist es bisher, trotz vielfacher Versuche, niemals gelungen, das niedriger schmelzende Isomere wieder zu erhalten, so daß ein weiteres Studium seiner Umwandlungen nicht möglich war.

1-Chlor-4-nitro-naphthalin.

20 g 1-Amino-4-nitro-naphthalin werden mit 80 ccm konz. Salzsäure fein angerieben, 200 ccm Wasser hinzugefügt und bei einer

Temperatur von -5° mit einer konz. Lösung von 6.8 g Natriumnitrit diazotiert. Die Diazoniumlösung wird auf 8 g Naturkupfer C gegossen, die Reaktionsmasse unter öfterem Umschütteln 6 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann solange Wasserdampf hindurch geleitet, bis das Destillat farblos abläuft, was nach ungefähr 5 Stunden der Fall ist. Darauf wird das Destillat ausgeäthert, der Äther verdampft und der rotbraune Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Bräunlichgelbe Nadelchen, die bei $84-85^{\circ}$ schmelzen. Ausbeute 8 g, entsprechend 41 % der berechneten.

4.695 mg Sbst.: 0.273 ccm N (25° , 756 mm).

$C_{10}H_6O_2NCl$ (207.5). Ber. N 6.75. Gef. N 6.67.

Isomeres 1-Chlor-4-nitro-naphthalin.

20 g 1-Amino-4-nitro-naphthalin aus der gleichen Vorratsflasche wurden genau so, wie weiter oben beschrieben, verarbeitet. Das Wasserdampf-Destillat war erheblich dunkler gefärbt; der nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand kristallisierte aus Alkohol in schönen, gelbgrünen Kryställchen, die scharf bei $60-61^{\circ}$ schmolzen. Ausbeute 6.5 g, entsprechend 38.5 % der berechneten. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol änderten sich die Farbe, die Krystallform und der Schmelzpunkt nicht.

2.130 mg Sbst.: 0.125 ccm N (21° , 753 mm). — 3.145 mg Sbst.: 2.130 mg Ag Cl.

$C_{10}H_6O_2NCl$ (207.5). Ber. N 6.75, Cl 17.08.

Gef. > 6.75, > 16.85.

Gleiche Mengen der Isomeren wurden miteinander fein zerrieben; der Schmelzpunkt des Gemisches lag bei $66-69^{\circ}$.

0.5 g Substanz wurden in einem kleinen Reagensglase geschmolzen, mit einer Spur der höher schmelzenden geimpft und erkalten gelassen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurde derselbe Körper vom Schmp. $60-61^{\circ}$, derselben Farbe und derselben Krystallform wiedergewonnen.

1-Piperidino-4-nitro-naphthalin.

1.038 g (5 MM) 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vom Schmp. $84-85^{\circ}$ werden mit 2.13 g Piperidin (25 MM) 8 Stunden auf 100° erhitzt, die dunkle Reaktionsmasse nach dem Erkalten in 50 ccm verdünnter Salzsäure gegossen und der Niederschlag nach dem Trocknen aus Ligroin umkristallisiert. Gelbbraune Nadelchen, die bei $70-71^{\circ}$ schmelzen. Lellmann und Büttner¹⁾ geben den Schmelzpunkt der

¹⁾ B. 23, 1383 [1890].

Substanz zu 77° an. Ausbeute 0.6 g, entsprechend 47% der berechneten.

8.020 mg Sbst.: 0.287 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256.15). Ber. N 10.94.

Gef. • 10.92.

Isomeres 1-Piperidino-4-nitro-naphthalin.

Der Körper wurde genau so aus dem bei 60—61° schmelzendem 1-Chlor-4-nitro-naphthalin hergestellt, wie das andere Piperidino-Derivat. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin gelbbraune Nadelchen, die bei 63—64° schmolzen. Ausbeute 0.54 g, entsprechend 44% der berechneten.

3.255 mg Sbst.: 0.312 ccm N (18°, 745 mm). — 2.550 mg Sbst.: 0.243 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ (256.15). Ber. N 10.94. Gef. N 11.00, 10.96.

Vergleich der Umsetzungsfähigkeit des Chlors im 1-Chlor-4-nitro-naphthalin und im isomeren 1-Chlor-4-nitro-naphthalin mit Piperidin.

1.0379 g (5 MM) 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vom Schmp. 84—85°, 20 ccm absoluter Alkohol und 2.128 g Piperidin wurden 6 Stunden zum Sieden erhitzt, das Reaktionsgemenge nach dem Erkalten in 200 ccm Wasser gegossen, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit 5 ccm 1%-Silbernitrat-Lösung versetzt, der Chlorsilber-Niederschlag abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Gef. AgCl 0.685 g, entsprechend 95.50% Umsatz.

1.0379 g (5 MM) isomeres 1-Chlor-4-nitro-naphthalin vom Schmp. 60—61° wurden in genau derselben Weise wie in dem eben beschriebenen Versuch und damit parallel mit Piperidin umgesetzt.

Gef. AgCl 0.2843 g, entsprechend 39.66% Umsatz.

43. L. Claisen: Bemerkungen zu einer Abhandlung von R. Adams und R. E. Rindfuß betreffend die Synthese von Methylen-cumarananen.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 22. Januar 1920.)

Von den durch die Umlagerung der Phenol-allyläther so leicht zugänglich gewordenen *o*-Allyl-phenolen habe ich angegeben, daß sie große Neigung zum Ringschluß besitzen, so daß man von ihnen leicht sowohl zu den isomeren Cumaranen, wie zu den wasserstoffärmeren Cumaronen gelangen kann¹⁾.

¹⁾ A. 401, 21, 26 [1913]; 418, 69, 79, 84 [1919].