

367. Hugo Weil und Hermann Ostermeier: Über die Reduktion von Naphthalin- und Naphthol-carbonsäuren¹⁾

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 2. November 1921.)

Die folgende Arbeit ist auf Grund einer Beobachtung des einen von uns²⁾, daß sich Salicylsäure in borsaurer Lösung durch Natrium-amalgam leicht und in guter Ausbeute zu Salicylaldehyd reduzieren läßt, ausgeführt worden.

α -Naphthoesäure.

30 g α -Naphthoesäure wurden in der Hitze in 1 l Wasser mittels 9 g Soda gelöst, dazu gibt man ein Gemisch von Na-Bisulfit mit so viel neutralem Sulfit, daß dadurch die saure Reaktion des Bisulfits aufgehoben wird (dieses Gemisch hat sich zum Schutze des bei der Reduktion entstehenden Aldehyds am besten bewährt) und zwar im vorliegenden Falle 121 g krystallisiertes neutrales Sulfit, übergossen mit etwa der dreifachen Menge Wasser und versetzt mit 42 ccm konz. roher Salzsäure. Die lebhaft durchgeführte Flüssigkeit wird weiter mit 45 g Borsäure und 400 g Natrium-amalgam von 3 % in kleinen Anteilen versetzt. Die Lösung wurde durch allmählichen Zusatz von Salzsäure (die die Borsäure immer wieder frei macht) schwach sauer gehalten. Dann wurde vom Quecksilber abgegossen, rückfließend mit verd. Schwefelsäure verkocht und im Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und dieser nach dem Trocknen über Natriumsulfat abdestilliert, gibt nur Spuren einer Substanz von Aldehydcharakter. Zurückgewonnene Säure 28 g.

β -Naphthoesäure,

in gleicher Weise wie vorher reduziert und aufgearbeitet, gibt 14 g Ausgangsmaterial zurück und 4 g, d. i. 25 % der verbrauchten Säure, an β -Naphthalin-aldehyd, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 60.5–61° hat und demnach identisch mit dem bekannten Aldehyd ist.

Phenyl-hydraxon. Scheidet sich sofort aus einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit der äquivalenten Menge Phenyl-hydrazin aus. Schöne,

¹⁾ Diese, sowie die in der Folge erscheinenden Arbeiten über die Reduktion aromatischer Carbonsäuren wurden schon in den Jahren 1910 und 1911 ausgeführt und, in der Erwartung, sie weiter ausbauen zu können, zurückgehalten. Diese Möglichkeit ist für die nächste Zukunft nicht gegeben.

²⁾ Weil, B. 41, 4147 [1908].

weiße Blättchen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, die sich an der Luft rosa färben. Schmp. 217—218°.

$C_{17}H_{14}N_2$. Ber. C 82.9, H 5.7.

Gef. » 82.9, » 6.0.

1-Naphthol-2-carbonsäure.

Reduktion wie vorher. Zurückgewonnen 16 g Säure. Aldehyd im Wasserdampf übergetrieben 8 g, also 57 % der verbrauchten Säure. Krystallisiert aus heißem Alkohol in prachtvollen gelbgrünen Krystallen, Schmp 59°. Der Aldehyd ist identisch mit dem von Friedländer¹⁾ durch Spaltung von Naphthalin-indol-Indigo erhaltenem. Der Aldehyd oxydiert sich beim Aufbewahren. Unmittelbar nach dem Trocknen gibt er folgende Zahlen:

$C_{11}H_8O_2$. Ber. C 76.7, H 4.7.

Gef. » 76.8, » 5.0.

Phenyl-hydrazon, dargestellt wie vorher, krystallisiert schön aus Alkohol.

$C_{17}H_{14}N_2O$. Ber. C 77.8, H 5.3.

Gef. » 77.5, » 5.6.

2-Naphthol-3-carbonsäure.

Reduktion wie in den vorigen Fällen. Aldehyd mit Wasserdampf übergetrieben riecht zimmtähnlich und ist ölig. Ausbeute ca. 40 % der verbrauchten Säure. Destillierte bei 715 mm Druck erst bei 258° unter starker Verharzung. Auch bei der Vakuum-Destillation starke Verharzung ohne konstanten Siedepunkt. Bei ca. 20 mm Druck wurden Fraktionen aufgefangen bei 140°, 152°, 178°, 180°, die in gleicher Reihenfolge folgende Analysenzahlen ergaben: C 80.7, H 7.0; C 81.3, H 6.9; C 81.4, H 7.1; C 79.8, H 7.0. Das Harz ergab C 77.5, H 5.7.

Der nur ausgeätherte und nicht destillierte Aldehyd ergab nach dem Befreien vom Äther C 81.4, H 7.3. Der 2-Naphthol-3-aldehyd würde C 76.7, H 4.65 verlangen.

Der neue Aldehyd löste sich nicht in Natronlauge, er enthält also kein Phenol-Hydroxyl. Die Zahlen deuten auf einen nicht ganz reinen Tetrahydronaphthalin-aldehyd.

Zur Reinigung wurde er in Äther gelöst und mit sehr verd. Natronlauge ausgeschüttelt, wobei Spuren einer Substanz in Lösung gehen, die sich an der Luft rasch blau färben. Der so gereinigte Aldehyd ergab C 81.5, 81.7, H 7.1, 7.0.

$C_{11}H_{12}O$. Ber. für Tetrahydronaphthalin-aldehyd C 82.5, H 7.5.

¹⁾ M. 1908, 369.

Wird der Aldehyd mit sehr verdünnter Lauge so lange geschüttelt, bis er keine Substanz mehr an diese abgibt, so gibt er trotzdem nach dem Abdestillieren des Äthers von neuem mit Lauge blaufärbende Substanz.

Das Hydrazon des Aldehyds krystallisiert prächtig aus Alkohol beim Vermischen der Komponenten. Schmp. 97°. C 81.1, H 6.9. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol C 81.2, H 7.0, N 11.5.

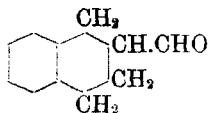
$C_{17}H_{18}N_2$. Ber. C 81.6, H 7.2, N 11.2.

Endlich gelang es, den Aldehyd in reiner Form zu erhalten, dadurch, daß man das lange Kochen mit Schwefelsäure zum Zwecke der Zerstörung des Sulfits vermied. Der so erhaltene Aldehyd wird nicht wie der unreinere an der Luft allmählich dickflüssig und verharzt nicht beim Stehen. Er siedet unter einem Druck von 12 mm bei 122°, ohne Rückstände zu hinterlassen.

$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.5, H 7.5.

Gef. » 82.1, » 7.2.

Er verhält sich im übrigen wie ein Aldehyd der Fettreihe, verharzt mit Alkalien und reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, in der Wärme unter Spiegelbildung. Ferner reduziert er Fehlingsche Lösung und Permanganat schon in der Kälte und rötet Fuchsin-schweflige Säure. Nach diesem Verhalten kommt ihm die Formel



mit großer Wahrscheinlichkeit zu.

Versetzt man den Aldehyd mit etwa 40-proz. Bisulfitlösung, so erhält man einen Krystallbrei der Bisulfitverbindung, die aber in reinem Wasser außerordentlich löslich ist.