

0.1726 g Sbst.: 0.1448 g CO₂, 0.0089 g H₂O. — 0.2056 g Sbst.: 0.1720 g CO₂, 0.0105 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 8.0 ccm N (21°, 752 mm). -- 0.2047 g Sbst.: 0.5588 g AgCl.

C₆HONCl₆. Ber. C 22.79, H 0.32, N 4.43, Cl 67.40.

Gef. » 22.90, 22.82, » 0.58, 0.57, » 4.55, » 67.53.

0.4457 g Sbst.: 12.04 g Benzol (K = 49.27): $\alpha = 0.605^\circ$. — 0.7823 g Sbst.: 12.04 g Benzol: $\alpha = 1.054^\circ$.

C₆HONCl₆. Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 302, 304.

26. Hugo Weil und Walter Heerdt: Über die Reduktion von Naphthol-carbonsäuren zu Aldehyden.

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

(Eingegangen am 28. November 1921.)

Nach Weil und Ostermaier¹⁾ gibt 2,3-Naphthol-carbonsäure bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in borsaurer Lösung unter Zusatz eines neutral reagierenden Gemisches von Sulfit und Bisulfit Tetrahydronaphthalin-aldehyd. Dieses Ergebnis erfährt keine Änderung, wenn man die Reduktion bei einer —5° nicht überschreitenden Temperatur vornimmt — ein Verfahren, das Baeyer und seine Schüler mit Erfolg zur Fixierung niederer Reduktionsstufen angewendet haben²⁾.

Aus *O*-Acetyl-2,3-naphthol-carbonsäure wird auch bei vorsichtigster Reduktion unter Abspaltung der Acetylgruppe der Tetrahydroaldehyd erhalten. Ebenso aus 1-Amino- und aus 1-Brom-2,3-naphthol-carbonsäure unter Abspaltung von Ammoniak bzw. Bromwasserstoff.

Umgekehrt wird aus 1,2-Naphthol-carbonsäure auch bei sehr lebhaft durchgeföhrter Reduktion nie eine weiter gebende Reduktionsstufe, als der 1,2-Naphthaldehyd erhalten. Die *O*-acetylierte Säure gibt unter Abspaltung von Essigsäure den gleichen Aldehyd.

4-Amino-1,2-naphthol-carbonsäure scheidet sich aus ihrer sodaalkalischen Lösung auf Zusatz von Borsäure quantitativ aus und wird, wohl aus diesem Grunde, von Amalgam nicht mehr als höchstens spurenweise angegriffen. 4-Sulfo-1,2-naphthol-carbonsäure gibt unter Abspaltung der Sulfogruppe den nicht sulfierten Aldehyd, was nach den Beobachtungen von Friedländer nicht überraschend ist³⁾.

¹⁾ B. 54, 3217 [1921]. ²⁾ A. 245, 143, 159, 169, 258, 187, 197.

³⁾ B. 41, 1037 [1908].

Dagegen liefert die 4-Brom-1.2-naphthol-carbonsäure, wenn die Reduktion nicht zu rasch unter Temperatursteigerung oder mit zu großen Mengen Amalgam vorgenommen wird, einen neuen Aldehyd, der beinahe die für den bromierten Aldehyd berechnete Menge Brom enthält, aber bis jetzt nicht völlig rein erhalten werden konnte, während 4-Chlor-1.2-naphthol-carbonsäure in glatter Weise den entsprechenden gechlorten Aldehyd liefert.

Die halogensubstituierten Aldehyde bilden mit Ammoniak unter Eintritt von 2 Mol. Ammoniak auf 2 Mol. Aldehyd und Austritt von nur 1 Mol. Wasser zersetzbare Hydramide. Dagegen bilden sie normale Oxime, Phenyl-hydrazone und Schiffsche Basen mit Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, Benzidin (wobei nur eine Aminogruppe in Reaktion tritt), ferner mit α -Naphthylamin und mit *p*-, *m*- und *o*-Phenyldiamin, ebenfalls nur unter Kondensation mit einer Aminogruppe. Eine Bildung von Aldehydinen konnte nicht beobachtet werden.

Das Natriumsalz des 4-Chlor-1.2-naphtholaldehydes wurde aus seiner konz. wäßrigen Lösung in Natronlauge in gelben Krystallen erhalten. Der Aldehyd krystallisiert aus heißem Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 103°.

Der gebromte Aldehyd ist in kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, aus heißem kann man ihn in gelben Krystallen vom Schmp. 112° erhalten. In Äther lösen sich beide Aldehyde leicht.

Die Einzelheiten der Versuche, sowie die Herstellung der Ausgangsmaterialien, soweit sie neu oder verändert sind, sind in Folgendem beschrieben.

Versuche.

Reduktion der 2.3-Naphthol-carbonsäure bei niederer Temperatur.

19 g 2.3-Naphthol-carbonsäure wurden mit 5.5 g Soda in wenig Wasser gelöst, andererseits wurden 80 ccm 40-proz. Bisulfatlösung mit Natronlauge bis zum fast völligen Verschwinden der sauren Reaktion auf Lackmus des Bisulfits versetzt und so ein Gemenge erhalten, das etwa 3 Mol. Sulfitgemisch entspricht. Die vereinigten Lösungen wurden auf 1 l verdünnt, 15 g Borsäure und 100 g Kochsalz zugegeben, mit Kältemischung auf -5° gekühlt und durch Zugeben von Natrium-amalgam die Reduktion in Gang gebracht, wobei durch geeigneten Zusatz von Salzsäure stets eine schwach saure Reaktion beibehalten wurde. Die Reduktion verlief äußerst langsam. Nach 3 Tagen waren erst etwa 100 g verbraucht. Nun wurde unterbrochen,

mit Schwefelsäure kurz verkocht und der Aldehyd durch Übertreiben im Wasserdampf usw. isoliert.

Es konnte nur Tetrahydronaphthalin-2-aldehyd erhalten werden, der durch den Schmelzpunkt des Hydrazons erkannt wurde. Weil und Ostermaier geben den Schmp. mit 96.5° an. Es hat sich aber gezeigt, daß der Schmelzpunkt beim Umkristallisieren aus Alkohol, dem wenig Eisessig zugesetzt ist, auf 106.5° steigt. Aus Alkohol allein erhält man nur unkonstante Schmpp. von 95—100°.

O-Acetyl-2,3-naphthol-carbonsäure¹⁾: 23 g der Säure wurden wie oben mit Sulfitgemisch und Borsäure in Lösung gebracht, auf 1 l verdünnt und mit 190 g Amalgam reduziert. Der entstehende Aldehyd gibt ein Hydrazon vom Schmp. 106.5°, identisch mit dem obigen. Die Isolierung des Aldehyds geschah zur Vermeidung einer nachträglichen Verseifung durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Reduktionsflüssigkeit und Ausäthern, ohne vorher zu kochen.

1-Amino-2,3-naphthol-carbonsäure²⁾.

Die Säure wird einfacher als nach den Literaturangaben auf folgende Weise hergestellt: 38 g 2,3-Naphthol-carbonsäure werden in 40 g calc. Soda und 400 ccm Wasser gelöst. Andererseits werden 35 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser mit 11 g Soda gelöst, 14 g Nitrit zugegeben und das Gemisch unter Eiskühlung in eine Lösung von 30 g konz. Schwefelsäure in 200 ccm Wasser einlaufen gelassen. Unter guter Eiskühlung wird nun die diazotierte Sulfanilsäure mit der Naphthol-carbonsäure vereinigt, wobei der Farbstoff nach einem Stehen sich fast völlig ausscheidet. Man löst ihn in Wasser, säuert mit Eisessig gut an und reduziert bei 50° durch Hinzufügen von Zinkstaub bis zur Entfärbung unter möglichster Vermeidung eines Überschusses. Nach kurzer Zeit wird die Lösung farblos, und die Aminosäure ist mit den Zinkstaub-Resten ausgeschieden, von denen sie durch Versetzen mit Soda und sofortiges Filtern und Einlaufenlassen des Filtrates in Essigsäure getrennt und in Freiheit gesetzt wird. Ausbeute 60% d. Th.

Bei der Reduktion mit Amalgam wie oben ließ sich in der Reduktionsflüssigkeit reichlich Ammoniak nachweisen. Der erhaltene Aldehyd wurde durch das Hydrazon (s. vorher) als identisch mit Tetrahydronaphthalin-2-aldehyd befunden.

1-Brom-2,3-naphthol-carbonsäure³⁾,

wie oben reduziert, ergab ebenfalls Tetrahydronaphthalin-2-aldehyd, ebenso die entsprechende 1-Chlor-2,3-naphthol-carbonsäure³⁾.

¹⁾ B. 27, 2624 [1894].

²⁾ B. 28, 3090 [1895].

³⁾ B. 27, 2622 [1894].

Die Reduktion der

1.2-Naphthol-carbonsäure

wurde völlig analog wie bei der 2.3-Säure vorgenommen, und zwar bei Temperaturen von 25°, 40° und 55°, ohne daß je etwas anderes als der 1.2-Naphthol-aldehyd gewonnen werden konnte.

*O-Acetyl-1.2-naphthol-carbonsäure*¹⁾: 38 g 1.2-Naphthol-carbonsäure werden in 1 l Eisessig gelöst, 40 g Essigsäure-anhydrid zugesetzt und 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die erkalte Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und bis zum Verschwinden des Anhydrid-Geruches gekocht. Die beim Erkalten ausgeschiedene Acetylverbindung kann aus Benzol umkristallisiert werden. Schmp. 158°. Die Reduktion ergab lediglich 1.2-Naphthol-aldehyd.

4-Amino-1.2-naphthol-carbonsäure

wird einfach nach dem bei der Amino-2.3-naphthol-carbonsäure angegebenen Verfahren hergestellt, nur mit dem Unterschiede, daß hier der Azofarbstoff nicht von selbst ausfällt, sondern ausgesalzen werden muß. Der Zersetzungspunkt der Säure wurde zu 230° gefunden.

In der Literatur befindet sich eine Vorschrift für die Herstellung dieser Säure durch Reduktion des Farbstoffes aus 1.2-Naphthol-carbonsäure und diazotierter Sulfanilsäure mit Zinnchlorür²⁾ und Eingießen der in Soda gelösten Säure in Salzsäure. Wir haben gefunden, daß sich dabei nicht die Säure selbst, sondern eine Substanz ausscheidet, die zum größten Teil das Chlorhydrat der Säure ist.

C₁₁H₉O₃N.HCl. Ber. C 55.1, H 4.1, N 5.8, Cl 14.8.
Gef. • 56.7, • 4.8, • 5.7, • 12.8.

Die saure Natur dieser Substanz ist so schwach ausgeprägt, daß sie aus ihrer Sodalösung durch Borsäure in Freiheit gesetzt und quantitativ ausgeschieden wird. Natrium-amalgam ist dann ohne jede Einwirkung.

4-Sulfo-1.2-naphthol-carbonsäure³⁾

wird, mit Amalgam in borsaurer Lösung wie in den vorhergehenden Fällen behandelt, unter Abspaltung der Sulfogruppe in 1.2-Naphthol-aldehyd übergeführt. Verwendet man zum Schutze des Aldehyds kein Sulfitgemisch, sondern *p* Toluidin, so kann man die abgespaltene Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure in der Reduktionsflüssigkeit nachweisen.

¹⁾ B. 20, 2700 [1887]. ²⁾ B. 20, 1274 [1887]. ³⁾ B. 22, 787 [1889].

4-Brom-1,2-naphthol-carbonsäure¹⁾.

Die 4-Stellung des Broms ergibt sich aus der Tatsache, daß die Säure beim Kuppeln mit Diazokörpern unter Abspaltung von Brom bromfreie Farbstoffe liefert: 27 g Säure werden mit 5.3 g Soda neutralisiert. Das entstandene Natriumsalz bedarf zu seiner Lösung 3 l Wasser. Dazu bringt man das neutral gestellte Gemisch aus 80 ccm 40 proz. Bisulfit-Lösung und 50 g Borsäure. Man reduziert mit 190 g 3 proz. Amalgam in kleinen Stücken langsam unter Vermeidung einer Temperatur-Erhöhung, da sonst Brom abgespalten wird und bromfreier Aldehyd entsteht. Bei der Aufarbeitung erhält man als Reduktionsprodukt in der Ausbeute von 30% eine Substanz, die zum größten Teil aus gebromtem Aldehyd besteht, aber auch bei mehrfachem Umkristallisieren einen etwas zu geringen Bromgehalt zeigte.

$C_{11}H_7O_2Br$. Ber. C 52.6, H 2.9, Br 31.8.
Gef. » 54.6, » 3.1, » 30.5.

4-Chlor-1,2-naphthol-carbonsäure.

95 g 1,2-Naphthol-carbonsäure werden in 2 l Eisessig gelöst und Chlor bis zu einer Gewichtszunahme von 35.5 g eingeleitet. Die gechlortete Säure scheidet sich sofort aus; sie kann nach 12-stündigem Stehen abgesaugt und in einer Menge von 85% d. Th. gewonnen werden. Schmp. 228°.

Die Reduktion ergab einen gechlorten Aldehyd in einer Ausbeute von 50%.

$C_{11}H_7O_2Cl$. Ber. C 63.9, H 3.3, Cl 17.1.
Gef. » 63.6, » 3.3, » 16.9.

Bei der Herstellung sowohl des Brom- als auch des Chlor-1,2-naphthol-aldehyds leidet die Ausbeute durch Verschmieren während der langen Wasserdampf-Destillation.

Kondensation des 4-Brom-1,2-naphtholaldehyds:

mit Ammoniak: Läßt man auf eine ätherische Lösung des Aldehyds trocknes Ammoniak bis zur Sättigung einwirken, so scheidet sich ein gelber, kristallinischer Körper aus, der, schnell abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet, den Schmp. 126° zeigt und sich sehr rasch unter Zersetzung schwarz färbt.

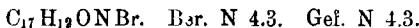
$C_{22}H_{18}N_2O_2Br_2$. Ber. C 51.0, H 3.3.
Gef. » 51.0, » 3.2.

mit Phenyl-hydrazin: 1.1 g Phenyl-hydrazin in wenig Eisessig wird mit 3 g Aldehyd in Alkohol vereinigt. Es krystallisieren gelbe Blättchen. Schmp. 159°.

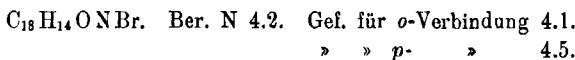
$C_{17}H_{12}ON_2Br$. Ber. N 8.2. Gef. N 8.2.

¹⁾ B. 20, 2700 [1887].

mit Anilin: 1 g Anilin mit 3 g Aldehyd in alkohol. Lösung gekocht. Orangegegelbe Nadeln, Schmp. 161°.



mit *o*- und *p*-Toluidin: Durch Kochen von 1.1 g des Toluidins mit 3 g Aldehyd $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückflußkühler. Gelbrote Nadelchen, die besonders beim *p*-Toluidin prächtig krystallisieren. Schmp. 188° für die *o*- und Schmp. 171° für die *p*-Toluidin-Verbindung.



mit Benzidin: Beim Kochen gleicher Gewichtsteile Base und Aldehyd in der 6-fachen Menge Alkohol. Rote Blättchen, Schmp. 218°.



mit α -Naphthylamin: 2 g Naphthylamin und 3 g Aldehyd in Alkohol kurze Zeit gekocht. Rote Nadeln, Schmp. 196°.



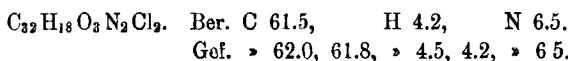
mit *o*-, *m*- und *p*-Phenyldiamin: 2 g des Diamins mit 3 g Aldehyd in Alkohol kurze Zeit gekocht. Die Farbe der Schiffsschen Basen geht vom *o*- nach dem *p*-Derivat von gelb in rot über. Schmp. für die *o*- 225°, für die *m*- 201°, für die *p*-Verbindung 198°.



Gef. für $\rho_2 = N$ 8.3, für $m_2 = N$ 7.9, für p -Verbindung 8.3.

Kondensation des 4-Chlor-1,2-naphtholaldehyds:

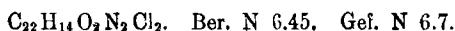
mit Ammoniak: 2.6 g Aldehyd werden in 20 ccm Äther gelöst und in diese Lösung ein kräftiger Strom trocknen Ammoniaks eingeleitet, jedoch nur so lange, als zur Abscheidung des gelben Körpers nötig ist, d. i. etwa 1 Min. Man filtriert sofort ab, wäscht mit Äther und trocknet. Die Substanz ist in Alkohol ohne Auftreten eines Ammoniak-Geruches löslich, zerfällt aber schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser, Säuren oder Alkalien in Ammoniak, bezw. dessen Salze, und Aldehyd.



mit Hydroxylamin: 2 g Aldehyd mit 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und überschüssiger Natronlauge 1 Stde. in alkohol. Lösung gekocht und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Farblose Nadeln, Schmp. 184°.



mit Hydrazin: 1.3 g Hydrazin-Sulfat in Wasser gelöst und mit Natriumacetat übersättigt. Hierauf fügt man Alkohol zu und filtriert vom ausgeschiedenen Natriumsulfit. Man kocht nun mit 4 g Aldehyd. Gelbe Nadeln, Schmp. 179°.



Die übrigen, den Bromaldehyd-Abkömmlingen analogen Derivate wurden in ganz ähnlicher Weise wie diese erhalten:

Phenylhydrazone: Gelbe Blättchen, Schmp. 153°.

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.2.

Schiffsche Base: mit Anilin: Gelbe Nadeln, Schmp. 157°.

$C_{17}H_{12}ONCl$. Ber. N 4.9. Gef. N 4.9.

mit *o*- und *p*-Toluidin: Orangegegelbe, krystallinische Substanzen. Schmp. der *o*-Verb. 183°, der *p*-Verb. 164°.

$C_{18}H_{14}ONCl$. Ber. N 4.7. Gef. für *o*-Verb. N 4.7; für *p*-Verb. N 4.8.

mit α -Naphthylamin: Rotgelbe Blättchen, Schmp. 188°.

$C_{21}H_{14}ONCl$. Ber. N 4.2. Gef. N 4.2.

mit Benzidin: Rote Krystalle, Schmp. 214°.

$C_{23}H_{17}ON_2Cl$. Ber. N 7.5. Gef. N 7.6.

mit *o*-, *m*- und *p*-Phenyldiamin: Gelbe bis rote Krystallblättchen, Schmp. 221°, 250°, 244°.

$C_{17}H_{13}ON_2Cl$. Ber. N 9.4. Gef. N 9.3, 9.4, 9.4.

Natriumsalz des 4-Chlor-1-2-naphtholaldehyds.

1 g Natriumhydroxyd wird in möglichst wenig Wasser gelöst und darin 2 g Aldehyd zur Lösung gebracht. Nach einiger Zeit kry stallisieren gelbe Blättchen, die man absaugt und gut auf Ton ab streicht.

$C_{11}H_6O_2ClNa$. Ber. Na 10.1. Gef. Na 9.2.

Es wurde noch festgestellt, daß die durch Kondensation von 1,2-Naphtholaldehyd mit *N*-Dimethyl-anilin erhältliche Leukobase durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in einen blauen Farbstoff übergeht.

27. Ernst Mohr: Zur Theorie der *cis-trans*-Isomerie des Dekahydro-naphthalins.

(Eingegangen am 28. November 1921.)

Bei der kürzlich¹⁾ veröffentlichten Diskussion der Frage nach der Anzahl der theoretisch möglichen Stereoisomeriefälle bei vollständig hydrierten Naphthalin-Derivaten stellen sich R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz auf den Standpunkt, daß nur das *cis*-Dekahydro-naphthalin (I.), aber nicht das *trans*-Isomere (II.) existenzfähig und experimentell realisierbar ist. Daß beim Camphan und beim Tropan *cis-trans*-Isomerie mindestens sehr unwahrscheinlich, vermutlich sogar ganz unmöglich ist, trifft gewiß zu. Beim Dekahydro-

¹⁾ B. 54, 1420 [1921].