

eine Tosylgruppe 0.6 g) erfolgte die Aufarbeitung wie im Falle des Versuches mit überschüssigem Jodnatrium⁶⁾. Der Chloroform-Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und mit Petroläther bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich der Jod-zucker in derben Krystalldrusen ab. Aus Äther-Petroläther umkrystallisiert, konstanter Schmp. 129–130°. Ausbeute etwa 0.5 g. Misch-Schmp. mit dem isomeren Jodid aus Ditosyl-jodstärke 120–140°. Die Substanz löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther.

7.158 mg Sbst.: 2.550 mg AgJ. — 10.770 mg Sbst.: 7.820 mg BaSO₄. — 4.634 mg Sbst.: 1.32 × 0.9759 ccm n/30-Na₂S₂O₃.

C₂₃H₂₇O₁₀J S₂ (654.28). Ber. J 19.40, S 9.80, OCH₃ 4.74.

Gef. „ 19.26, „ 9.97, „ 4.79.

$[\alpha]_D^{20} = (+0.14^0 \times 100) : (1 \times 1.064) = +13.16^0$ (Chloroform),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.17^0 \times 100) : (1 \times 1.051) = -16.18^0$ (Benzol),

$[\alpha]_D^{20} = (-0.14^0 \times 100) : (1 \times 1.629) = -8.59^0$ (Aceton).

96. Harry Willstaedt und Gabriel Scheiber: Beiträge zur Kenntnis von *ortho*-Effekten, II. Mitteil.¹⁾: Beobachtungen in der Naphthalin-Reihe²⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Februar 1934.)

Von H. Willstaedt³⁾ ist gezeigt worden, daß bei der Addition von Brom an Zimtsäuren, die in einer oder zwei *ortho*-Stellungen durch Halogen substituiert sind, die Reaktions-Geschwindigkeit mit wachsender räumlicher Größe des *o*-Substituenten abnimmt. Es wurde diese Erscheinung als sterische Hinderung gedeutet⁴⁾. Die Fortführung dieser Untersuchungen sollte zunächst in der Richtung einer Erweiterung des experimentellen Materials erfolgen, und zwar sollten Naphthyl-acrylsäuren untersucht werden.

Die beiden möglichen Naphthyl-acrylsäuren sind bereits länger bekannt. Die β-[1-Naphthyl]-acrylsäure ist auch schon bromiert worden⁵⁾, doch liegen keine Angaben über die Reaktions-Geschwindigkeit vor. Nach unseren Versuchen reagiert die Säure mit Brom in Chloroform-Lösung

⁶⁾ vergl. A. 507, 59.

¹⁾ Als I. Mitteil. soll nachträglich die Arbeit B. 64, 2688 [1931] bezeichnet werden.

²⁾ Da äußere Umstände eine Fortsetzung unserer Zusammenarbeit vorläufig verhindern, sollen die bisher erhaltenen Resultate hier mitgeteilt werden.

³⁾ B. 64, 2688 [1931].

⁴⁾ In diesem Zusammenhang war in der ersten Mitteilung gesagt worden, die sterische Hinderung sei zuerst von V. Meyer beobachtet worden, eine auch in den Lehrbüchern der organischen Chemie verbreitete Angabe. Tatsächlich hat aber F. Kehrman (B. 21, 3315 [1888], 23, 130 [1890], 41, 4357 [1908]; Journ. prakt. Chem. [2] 40, 257 [1889]), diese Erscheinung als erster beobachtet (bei der Oximierung substituierter Chinone) und richtig gedeutet. Ich verdanke den Hinweis hierauf Hrn. Prof. Dr. H. Decker, dem ich dafür auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

H. Willstaedt.

⁵⁾ Brandis, B. 22, 2156 [1889].

langsamer als Zimtsäure, doch ist die Verminderung der Reaktions-Geschwindigkeit nicht sehr beträchtlich. Sie liegt etwa in der Größenordnung, wie sie früher³⁾ bei der *o*-Fluor-zimtsäure beobachtet wurde.

Es sollten nun zunächst die in 2- und die in 8-Stellung halogen-substituierten β -[1-Naphthyl]-acrylsäuren dargestellt und untersucht werden.

Bei den in 2-Stellung substituierten Säuren war wegen der beiderseitigen Substitution eine besonders starke Behinderung zu erwarten, wie ja auch bei der Darstellung der einzigen, bisher bekannten Säure dieser Struktur, der β -[2-Chlor-naphthyl-1]-acrylsäure, eine erhebliche Behinderung der Perkinschen Reaktion beobachtet wurde⁶⁾. An den in 8-Stellung substituierten Säuren sollte untersucht werden, ob die 1- und 8-Stellungen des Naphthalins sich auch bei der hier untersuchten Reaktion, wie sonst oft⁷⁾, als *o*-Stellungen verhalten, trotzdem der räumliche Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 8 im Naphthalin naturgemäß größer ist, als der zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2.

Bei Versuchen zur Darstellung solcher Säuren machten wir einige überraschende Beobachtungen, über die im folgenden berichtet sei.

Den an sich naheliegenden Versuch, die benötigten 2-halogenierten 1-Naphthaldehyde aus den entsprechenden halogenierten Methyl-naphthalinen durch Einwirkung von Chromylchlorid zu gewinnen, hatten wir zurückgestellt, weil diese Methyl-naphthaline zu schwer in größerer Menge zugänglich sind⁸⁾. Die nach den Angaben der Literatur⁹⁾ durch Anwendung von Äthylnitrat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid als Nitrierungsmittel beim Toluol zu erreichende bevorzugte Nitrierung in *o*-Stellung gelang uns beim α -Methyl-naphthalin nicht. Wir erhielten vielmehr als einziges faßbares Produkt 4-Nitro-1-methyl-naphthalin¹⁰⁾.

Folgende Reaktionsstufen sollten zu den benötigten Naphthaldehyden führen: 1-Nitro-2-amino-naphthalin, 1-Nitro-2-halogen-naphthalin, 1-Amino-2-halogen-naphthalin, 1-Cyan-2-halogen-naphthalin, 2-Halogen-1-naphthoesäure. Die Darstellung der 1-Nitro-2-halogen-naphthaline (dargestellt wurden die Fluor- und die Jodverbindung) gelang glatt, dagegen ließen sich die erhaltenen Nitroverbindungen auf keine Weise zu den entsprechenden Aminen reduzieren (als Reduktionsmittel wurden angewandt: Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure [auch in alkohol.

⁶⁾ Sachs, Brigl, B. **44**, 2101 [1911]. Auffallend ist demgegenüber die spontane Bildung dieser Säure bei der Cannizzaroschen Reaktion von 2-Chlor-1-naphthaldehyd, vergl. Shoesmith, Mackie, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1584.

⁷⁾ vergl. z. B. aus neuerer Zeit die Beobachtungen von Goldstein (Helv. chim. Acta **15**, 1362 [1932]) über die schwierige Veresterung der 8-Brom- und 8-Jod-1-naphthoesäuren, sowie von Read und Mc Math (Journ. chem. Soc. London **1932**, 2723) über die Beweglichkeit des Halogens bei diesen Säuren, ferner die Beobachtungen über den *o*-Effekt bei den Dipolmomenten von *peri*-Naphthalin-Derivaten (E. Bergmann u. A. Naundorf, Privatmitteilung).

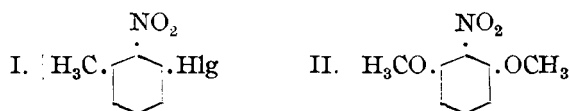
⁸⁾ Vesely u. Mitarbeiter, Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie **1**, 493 [1929], **2**, 1451 [1930]; Steiger, Helv. chim. Acta **13**, 173 [1930].

⁹⁾ vergl. bei G. Kränzlein, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 2. Aufl., Berlin 1932.

¹⁰⁾ Übrigens konnte der eine von uns bei anders gerichteten, in Gemeinschaft mit F. Reuter durchgeführten Untersuchungen (noch unveröffentlicht) auch bei höheren Alkyl-benzolen keine bevorzugte Nitrierung in *o*-Stellung durch Anwendung dieses Nitrierungsverfahrens erreichen.

Lösung], Eisen und Essigsäure, Eisen und Schwefelsäure, Titantrichlorid und Salzsäure, verkupfertes Zink in Ameisensäure). Die Nitroverbindung wurde stets unverändert zurückerhalten.

Eine Analogie zu dieser Beobachtung ist in der Benzol-Reihe nicht bekannt. Nach den Angaben der Literatur¹¹⁾ lassen sich alle *o*-Halogen-nitro-benzole mittels der üblichen Reagenzien in guter Ausbeute zu den entsprechenden Aminen reduzieren. Auch bei den 1,2,3-Halogen-nitro-toluolen (I) sind keine Schwierigkeiten bei der Reduktion beobachtet worden¹²⁾. Die einzige, unseres Wissens bisher bekannt gewordene Behinderung der Reduktion einer Nitrogruppe ist von H. Kauffmann und W. Frank¹³⁾ beim Nitro-resorcin-dimethyläther (II) beobachtet worden. Die Verhältnisse liegen aber hier insofern anders, als II nur durch



Zink und Natronlauge sich nicht zur Azo- und Hydrazoverbindung reduzieren läßt und durch Eisen und Essigsäure nur schlecht zum Amin reduziert wird. Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure gelingt aber glatt, während in dem von uns aufgefundenen Fall die Reduktion völlig behindert ist. Diese Behinderung ist nicht durch sterische Einflüsse bedingt (denn sie ist bei der Fluor- und der Jodverbindung in gleicher Weise vorhanden), sondern sie steht sehr wahrscheinlich in Zusammenhang mit der negativen Natur des zur Nitrogruppe *o*-ständigen Substituenten (1-Nitro-2-methylnaphthalin wird schon durch Eisen und Essigsäure glatt zum Amin reduziert¹⁴⁾). Fälle, in denen solche Einflüsse sich stärker geltend machen, als sterische Einflüsse, sind ja auch sonst bekannt. Unser Befund wird aber dadurch um so auffälliger, daß nach den Untersuchungen von Cleve¹⁵⁾ die verschiedenen Sulfonsäuren des 1-Nitro-2-chlor-naphthalins (5-, 6-, 7- und 8-Sulfonsäure) sich glatt zu den entsprechenden Amino-sulfonsäuren reduzieren lassen.

Wir versuchten nun, 2-Fluor-1-naphthylamin auf folgendem Wege zu erhalten:

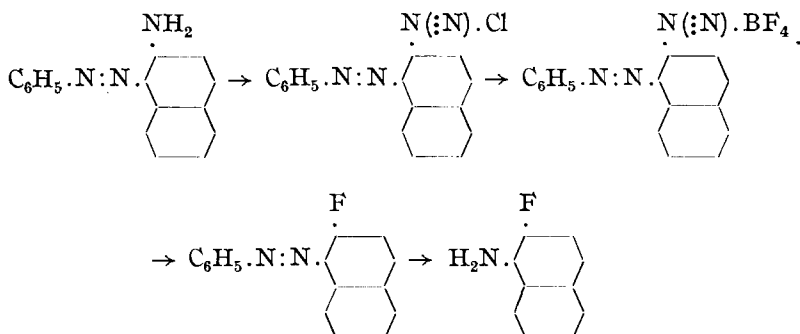
¹¹⁾ Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 330 [1906]; Rinkes, Chem. Weekblad **9**, 778 [1912]; Beilstein u. Kurbatow, A. **176**, 36 [1875], **182**, 107 [1876]; Hübner u. Alsborg, A. **156**, 317 [1870]; Dobbie u. Marsden, Journ. chem. Soc. London **73**, 254 [1898]; v. Baeyer, B. **38**, 2760 [1905]; Schiemann u. Pillarsky, B. **62**, 3035 [1929].

¹²⁾ Neville u. Winther, B. **13**, 1945 [1880]; Cohen u. Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London **81**, 1348 [1902], **105**, 514 [1914], **107**, 850 [1915].

¹³⁾ B. **40**, 3999 [1907].

¹⁴⁾ Eine Möglichkeit zur weiteren Prüfung dieser Annahme bestünde in der Untersuchung der 1-Nitro-naphthalin-2-sulfonsäure, die von Woroshow u. Koslow (C. **1934**, I 216) erhalten worden ist. Die von Cleve dargestellte 8-Chlor-1-nitro-naphthalin-2-sulfonsäure (Öfvers. Kongl. Svensk. Vet. Akad. Förhandl. **1893**, **81**, 179) ist auf ihr Verhalten bei der Reduktion noch nicht untersucht worden.

¹⁵⁾ Öfvers. Kongl. Svensk Vet. Akad. Förhandl. **1893**, **81**, 179; B. **25**, 2485 [1892].



Daß die Aminogruppe im Benzolazo- β -naphthylamin in normaler Weise diazotiert werden kann, geht aus verschiedenen früheren Arbeiten hervor¹⁶⁾. Wir erhielten auch ein gut krystallisiertes Diazoniumborfluorid, doch führte dessen thermische Zersetzung nur zu einem öligen Produkt. Wir versuchten dann, unter Verzicht auf die Isolierung der reinen Azoverbindung, die erhaltenen roten Öle direkt mit Zink und Essigsäure bzw. Zinn und Salzsäure zu reduzieren, doch erhielten wir auch hierbei nur ölige Produkte, die stets noch lebhaft rot gefärbt waren.

Wir möchten angesichts der Tatsache, daß krystallisierte Verbindungen hier nicht erhalten wurden, uns weitgehender Schlüsse enthalten, doch ist die Möglichkeit, daß auch die Reduktion der Azobindung unter solchen Bedingungen behindert wird, die die Reduktion der Nitrogruppe unmöglich machen, nicht von der Hand zu weisen. Weitere Versuche zu dieser, wie auch zu allen anderen angeschnittenen Fragen sollen, sobald dies möglich wird, ausgeführt werden.

1-Naphthaldehyd ist aus 1-Naphthyl-magnesiumbromid und Orthoameisensäure-ester gut darstellbar¹⁷⁾. Wir gedachten, 8-Fluor- und 8-Chlor-1-naphthaldehyd in analoger Weise zu gewinnen. Das zu diesem Zweck dargestellte 8-Chlor-1-jod-naphthalin¹⁸⁾ ließ sich aber mit Magnesium nicht zur Reaktion bringen¹⁹⁾. 8-Nitro-1-naphthylamin lieferte ein Diazoniumborfluorid, das sich im Gegensatz zu den bisher bekannten Borfluoriden als so explosiv erwies, daß es uns bisher trotz reichlicher Verdünnung mit Sand²⁰⁾ nicht gelang, die thermische Zersetzung für die präparative Darstellung von 8-Nitro-1-fluor-naphthalin hinreichend ruhig zu gestalten.

Bei Vorarbeiten für die Darstellung 1-halogenierter 2-Naphthyl-acrylsäuren wurden folgende, bisher noch nicht beschriebene Verbindungen

¹⁶⁾ Zincke u. Lawson, B. **20**, 2898 [1897]; Tröger u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] **113**, 273 [1926], und frühere Arbeiten; vergl. auch H. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl. Berlin 1931, S. 532.

¹⁷⁾ Schlenk u. E. Bergmann, A. **479**, 42 [1930]. Bei dieser Gelegenheit fanden wir, daß die Handels-Präparate von Orthoameisensäure-ester selten 50 %, oft nur 25–30 % an korrekt siedender Verbindung enthalten.

¹⁸⁾ Wie uns Hr. Dr. E. Bergmann mitteilte, ist diese Verbindung gleichzeitig von ihm und A. Naundorf dargestellt worden.

¹⁹⁾ o-Brom-jod-benzol reagiert (vergl. Houben-Weyl, Die Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., Bd. IV, S. 730, Leipzig 1924).

²⁰⁾ Nach Schiemann u. Pillarsky, B. **62**, 3035 [1929].

erhalten: 1-Fluor-2-methyl-naphthalin, 1-Chlor-2-naphthonitril, 1-Brom-2-naphthonitril, 1-Jod-2-naphthylamin.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die diese Untersuchung durch Gewährung eines Arbeitskredits an den einen von uns (H. W.) unterstützt hat, möchten wir dafür auch an dieser Stelle unseren ergebenen Dank aussprechen. Zu Dank verpflichtet sind wir ferner der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Direktions-Abteilung Frankfurt a. M./Höchst, die uns verschiedene Ausgangs-Materialien für diese Arbeit in liebenswürdigster Weise überlassen hat.

Beschreibung der Versuche.

α - und β -Naphthal-malonsäure.

5 g Naphthaldehyd²¹⁾ werden mit je 5 g Malonsäure und Eisessig 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst geht alles in Lösung, später scheiden sich allmählich Krystalle ab. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit etwas Chloroform nach und krystallisiert aus Eisessig um. Schmp.: α -Naphthal-malonsäure 214–215°, β -Naphthal-malonsäure 193° (Zersetzung beginnt schon bei 184°).

α -Naphthal-malonsäure: 4.073 mg Subst.: 10.350 mg CO₂, 1.526 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₄. Ber. C 69.42, H 4.13. Gef. C 69.31, H 4.19.

β -Naphthal-malonsäure: 3.853 mg Subst.: 9.791 mg CO₂, 1.476 mg H₂O.

Gef. C 69.31, H 4.29.

β -[1-Naphthyl]-acrylsäure.

α -Naphthal-malonsäure wird in einem weiten Reagensglas bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung zum Schmelzen erhitzt. Die erkaltete Masse wird in heißer verd. Natriumcarbonat-Lösung gelöst. Man kocht dann mit Tierkohle auf, filtriert und fällt durch Zusatz von verd. Salzsäure die Acrylsäure aus. Umkrystallisation aus Wasser oder verd. Alkohol. Schmp. 129–130°.

β -[1-Naphthyl]- α , β -dibrom-propionsäure.

Man suspendiert 0.3 g gut gepulverte β -[1-Naphthyl]-acrylsäure in 50 ccm Chloroform und setzt eine Lösung von 0.3 g Brom in Chloroform dazu. Im Laufe von 1½ Stdn. geht unter Entfärbung der Flüssigkeit alles in Lösung. Man dampft das Chloroform weitgehend ab und krystallisiert die ausgeschiedenen Krystalle aus Chloroform um. Zu Büscheln vereinigte Nadelchen. Schmp. 189° (unt. Zers.).

3.323 mg Subst.: 5.292 mg CO₂, 0.902 mg H₂O.

C₁₃H₁₀O₂Br₂. Ber. C 43.60, H 2.79. Gef. C 43.43, H 3.04.

1-Nitro-2-fluor-naphthalin.

31 g 1-Nitro-2-naphthylamin²²⁾ (1/6 Mol.) werden mit der 4-fachen Menge konz. Salzsäure erhitzt und unter Umschütteln schnell abgekühlt.

²¹⁾ α -Naphthaldehyd wurde nach Schlenk u. Bergmann (l.c.) dargestellt, β -Naphthaldehyd nach Mayer u. Sieglitz, B. 55, 1835 [1922].

²²⁾ Dargestellt nach Saunders u. Hamilton, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 636 [1932].

Zur entstandenen feinen Suspension des Chlorhydrats tropft man unter Eis-Kühlung und lebhaftem Rühren eine Lösung von 11.5 g Natriumnitrit. Die gelbrote Diazo-Lösung wird von geringen ungelösten Anteilen abfiltriert und mit 80 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure versetzt. Man läßt noch $\frac{1}{2}$ Stde. in Eis stehen, saugt dann ab und wäscht mit verd. Borfluorwasserstoffsäure, Alkohol und Äther nach. Der Niederschlag wird dann an der Luft getrocknet. Ausbeute 42 g = 88 % d. Th. Einen kleinen Teil krystallisiert man aus Methanol um. Zers.-Pkt. 181°.

40 g Diazoniumborfluorid werden bei 200° Badtemperatur in der üblichen Weise zersetzt. Der Kolben-Rückstand wird in Äther aufgenommen. Man entsäuert die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge und trocknet sie über Nacht über festem Natriumhydroxyd. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein rotbraunes Öl, das noch warm in einen Schwertkolben überführt wird. Sdp.₁₂₋₁₅ 120–124°. Das Destillat erstarrt spontan. Man krystallisiert aus Petroläther um. Schmp. 49–50°. Ausbeute 11 g = 33 % d. Th. (auf Nitro-naphthylamin ber.).

3.164, 5.328 mg Sbst.: 0.2013, 0.3462 ccm N (24°, 764 mm).

C₁₀H₆O₂NF. Ber. N 7.33. Gef. N 7.45, 7.50.

1-Nitro-2-jod-naphthalin²³).

31 g 1-Nitro-2-naphthylamin werden wie oben angegeben diazotiert. Zur filtrierten Diazolösung gibt man etwas Harnstoff, um überschüssige salpetrige Säure zu zerstören, hiernach eine konz. wäßrige Lösung von 42 g Kaliumjodid. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung. Die zunächst dicke, ölige, dunkle Ausscheidung erstarrt beim Abkühlen krystallin. Man nimmt in Äther auf, wäscht den Äther zuerst mit Natriumsulfit-Lösung, dann mit verd. Natronlauge, wobei beträchtliche Aufhellung der vorher dunkelbraunen Färbung erfolgt. Man trocknet, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand aus einem Schwertkolben im Vakuum. Sdp.₁₀ 172.5°. Das Destillat erstarrt spontan. Man krystallisiert es aus Benzin um. Derbe, ganz leicht gelbliche Prismen. Schmp. 81°.

4.782 mg Sbst.: 0.2124 ccm N (24°, 730 mm).

C₁₀H₆O₂NJ. Ber. N 4.67. Gef. N 4.90.

Nitrierung von 1-Methyl-naphthalin mit Äthylnitrat bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

15 g Aluminiumchlorid werden feinst gepulvert und in kleinen Portionen in ein Gemisch von 150 g 1-Methyl-naphthalin und 25 g Äthylnitrat eingetragen. Bereits der erste Zusatz bewirkt Dunkelfärbung der Reaktionsmasse. Jede eingetragene Portion Aluminiumchlorid ruft ein leichtes Brodeln hervor. Bei häufigem Umschütteln bleibt aber die Selbsterwärmung gering. Zum Schluß wird das Gemisch 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und dann in üblicher Weise zersetzt. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Zunächst geht viel 1-Methyl-naphthalin über (Sdp.₁₂₋₁₃ 117–120°), später 4-Nitro-1-methyl-naphthalin (Sdp.₁₂ 176°; Schmp. 71–72°).

²³) Hodgson u. Walker (Journ. chem. Soc. London 1933, 1620) haben diese Verbindung ebenfalls dargestellt, beschreiben aber weder die Darstellung, noch geben sie die physikalischen Konstanten an.

1-Benzolazo-naphthalin-2-diazoniumborfluorid.

60 g ($\frac{1}{4}$ Mol.) Benzolazo- β -naphthylamin werden in 500 g Eisessig in der Wärme gelöst. Man kühlt dann ab und fügt 180 g konz. Salzsäure hinzu. Nun tropft man unter Rühren und Kühlung 30 g Amylnitrit ein. Nach beendeter Diazotierung filtriert man die rote Lösung und gibt zum Filtrat 110 ccm 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure. Auf Reiben mit dem Glasstab krystallisiert das Borfluorid aus. Man saugt nach $\frac{1}{2}$ Stde. ab, wäscht zunächst mit einem Gemisch aus gleichen Teilen konz. Borfluorwasserstoffsäure und Eisessig, dann 3-mal mit je 20 ccm Alkohol, zum Schluß 3-mal mit je 20 ccm Äther. Man trocknet im Exsiccator. Ausbeute 26 g = 31 % d. Th. Zers.-Pkt. 158°.

0.3420 g Sbst.: 25.65 ccm Diazo-Stickstoff (24°, 730 mm).

$C_{16}H_{11}N_4F_4B$. Ber. Diazo-N 8.10. Gef. Diazo-N 8.28.

Die Zersetzung wurde bei 175° Badtemperatur durchgeführt. Der Kolben-Rückstand wurde 3-mal mit siedendem Benzol extrahiert. Die tief rot gefärbten benzolischen Extrakte wurden filtriert, mit Natronlauge gewaschen und über festem Ätznatron getrocknet. Das beim Eindampfen hinterbleibende, mit einzelnen Krystallen durchsetzte Öl ließ sich auf keine Weise zum Durchkrystallisieren bringen.

8-Chlor-1-jod-naphthalin.

81 g 8-Chlor-1-naphthylamin-Chlorhydrat werden mit 60 g konz. Salzsäure und 200 ccm Wasser bis zur Lösung erhitzt. Man kühlt dann unter Umschütteln schnell ab und diazotiert mit einer Lösung von 26 g Natriumnitrit in üblicher Weise. Zur filtrierten Diazolösung gibt man eine Lösung von 75 g Kaliumjodid und läßt $\frac{1}{2}$ Stde. stehen. Danach erhitzt man auf dem Wasserbade, wobei der anfangs reichlich gebildete Schaum zusammenfällt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit von dem am Boden sitzenden Krystallkuchen ab und trocknet die Krystalle über Nacht auf Ton. Dann destilliert man aus einem Schwertkolben im Vakuum. Sdp.₁₆ 196–198°. Das Destillat sieht nur unbedeutend heller aus, als die nicht destillierte Substanz. Es läßt sich aber nun durch Waschen mit Methanol der Hauptteil der färbenden Beimengungen wegbringen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methanol ist die Substanz völlig farblos. Schmp. 80–82°.

3.829 mg Sbst.: 5.820 mg CO_2 , 0.709 mg H_2O .

$C_{10}H_6ClJ$. Ber. C 41.61, H 2.10. Gef. C 41.45, H 2.07.

8-Nitro-naphthalin-1-diazoniumborfluorid.

40 g 8-Nitro-1-naphthylamin werden in 375 ccm Wasser und 25 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure in der Hitze gelöst und von geringen harzigen Beimengungen durch Filtrieren befreit. Das Filtrat wird unter Kratzen mit einem Glasstab und Zugabe von 40 ccm konz. Salzsäure schnell abgekühlt. Das fein ausgeschiedene Chlorhydrat läßt sich dann durch Zutropfen einer Lösung von 15 g Natriumnitrit gut diazotieren. Man filtriert geringe ungelöste Teilchen ab und fällt im Filtrat durch Zugabe von 75 ccm Borfluorwasserstoffsäure das Borfluorid aus. Nach $\frac{1}{2}$ Stde., während der das Fällungsgefäß in Eis aufbewahrt wird, filtriert man und wäscht mit halbkonzentrierter Borfluorwasserstoffsäure, Alkohol und Äther nach. Nach dem Umkrystallisieren aus Methanol erhält man gelbe Plättchen vom Zers.-Pkt. 124° unter heftiger Verpuffung.

1-Fluor-2-methyl-naphthalin.

Das als Ausgangsmaterial benötigte 1-Amino-2-methyl-naphthalin wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Béchamp²⁴⁾ zur Darstellung von α -Naphthylamin in folgender Weise gewonnen: Man trägt unter Rühren 112 g (0.6 Mol) gut gepulvertes 1-Nitro-2-methyl-naphthalin²⁵⁾ rasch in ein siedendes Gemisch von 300 g Eisen-Pulver, 2 l Wasser und 30 ccm 30-proz. Essigsäure ein. Nach beendeter Reaktion neutralisiert man in der Siedehitze mit Soda und saugt nach dem Abkühlen ab. Der Niederschlag wird mit 400 ccm Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen scheidet sich 1-Amino-2-methyl-naphthalin gut krystallisiert aus²⁶⁾. Man kann auch durch Zusatz von 200 ccm konz. Salzsäure zur alkohol. Lösung das Chlorhydrat der Base fällen, durch Umkrystallisieren aus 1 l Wasser unter Zusatz von Tierkohle reinigen und mit konz. Salzsäure wieder ausfällen.

Die Diazotierung erfolgt nach der von Fierz-David²⁷⁾ für die Diazotierung von α -Naphthylamin angegebenen Vorschrift. Es wird dabei die Diazolösung ziemlich stark verdünnt, und deshalb ist die Ausbeute an Diazoniumborfluorid nicht sehr hoch, jedoch gelingt die glatte Durchführung der Diazotierung nur nach dieser Vorschrift: 15.7 g (0.1 Mol.) 1-Amino-2-methyl-naphthalin löst man in der Hitze in 22 g konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser. Dann kühlt man durch Zusatz von 200 g Eis ab und gibt 60 g Kochsalz zu. Wenn die Temperatur auf -5° gesunken ist, fügt man ein erkaltetes Gemisch von 1.2 ccm konz. Schwefelsäure und 9 ccm Wasser hinzu und dann rasch 7 g Natriumnitrit in 20-proz. wäßriger Lösung. Die Diazotierung erfolgt in wenigen Minuten, wobei das schwer lösliche Sulfat des 1-Amino-2-methyl-naphthalins in Lösung geht. Endvolumen: etwa 800 ccm. Endtemperatur: unterhalb 0° . Man fügt nun 100 ccm Borfluorwasserstoffsäure zu und saugt nach $\frac{1}{2}$ Stde. das Diazoniumborfluorid ab. Weitere Verarbeitung wie üblich. Zers.-Pkt. 150° . 1-Fluor-2-methyl-naphthalin siedet unzersetzt bei $260-262^{\circ}$ und ist bei Zimmer-Temperatur fest.

3.697 mg Sbst.: 11.150 mg CO_2 , 1.880 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}$. Ber. C 82.50, H 5.63. Gef. C 82.25, H 5.69.

1-Brom-2-methyl-naphthalin.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte nach den Angaben von Mayer und Sieglitz²⁸⁾. Die Autoren geben als Sdp.₁₃ $165-170^{\circ}$ an, wir fanden Sdp.₁₆ 152° . Aus dieser Verbindung wurde dann, ebenfalls nach den Angaben von Mayer und Sieglitz, 1-Brom-2-naphthaldehyd dargestellt. Bei der Kondensation mit Malonsäure ergab der Aldehyd eine gut krystallisierte Substanz, deren Analysen-Zahlen²⁹⁾ jedoch auf keine der zu erwartenden Substanzen ([1-Brom-2-naphthal]-malonsäure, β -[1-Brom-naphthyl-(2)]-acrylsäure) zutrafen, und die auch keine Carbonsäure-Reaktionen zeigte (unlöslich in Alkali, reaktionslos gegenüber ätherischer Diazo-methan-Lösung).

1-Chlor-2-naphthonitril.

100 g 1-Chlor-2-naphthylamin²⁹⁾ werden in der Wärme in 120 ccm konz. Salzsäure und 400 ccm Wasser gelöst, schnell abgekühlt und in der

²⁴⁾ A. 92, 401 [1854].

²⁵⁾ Dargestellt nach Lesser, A. 402, 4 [1914].

²⁶⁾ Bei der Ausführung der Reduktion des Nitro-methyl-naphthalins mit Zinn und Salzsäure in alkohol. Lösung erhielten Madinaveitia u. Sáenz de Buruaga (Anal. Soc. Española Física Quím. 27, 647 [1929]) zwar die Zinnchlorür-Doppelverbindung krystallisiert, ebenfalls das Sulfat, doch wurde die freie Base nicht krystallisiert erhalten.

²⁷⁾ Farbenchemie, 2. Aufl., Berlin (Springer) 1922, S. 116.

²⁸⁾ C 58.66, H 3.68.

²⁹⁾ Dargestellt nach Cleve, B. 20, 1989 [1887].

üblichen Weise mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte Diazolösung gibt man portionsweise zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Kalium-cuprocyanid-Lösung (aus 270 g Kaliumcyanid und 240 g Kupfersulfat in 2 l Wasser). Man erwärmt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade, läßt dann erkalten und saugt den gebildeten Niederschlag ab, der wiederholt (etwa 10-mal) mit verd. Alkohol (2 Tle. Alkohol + 1 Tl. Wasser) ausgekocht wird (man läßt jeweils auskrystallisieren und verwendet die Mutterlauge wieder zum Auskochen). Die vereinigten Krystallisate werden aus dem Säbelkolben im Vakuum destilliert. Sdp.₁₁ 183–184°. Aus Methanol umkrystallisiert, bildet das Nitril farblose Nadeln.

5.200 mg Sbst.: 3.950 mg AgCl. — 4.123 mg Sbst.: 0.2790 ccm N (24°, 740 mm).

C₁₁H₆NCl. Ber. N 7.47, Cl 18.93. Gef. N 7.47, Cl 18.79.

Beim Verseifen des Nitrils, entsprechend der von Kalb³⁰⁾ für das 8-Chlor-1-naphthonitril angegebenen Vorschrift, entsteht die von Wolffenstein³¹⁾ auf anderem Wege erhaltene 1-Chlor-2-naphthoesäure.

1-Brom-2-naphthonitril.

In genau analoger Weise aus 1-Brom-2-naphthylamin³²⁾ dargestellt. Sdp.₁₀ 178°. Aus Alkohol Nadeln. Schmp. 93°.

4.008 mg Sbst.: 0.2222 ccm N (24°, 730 mm). — 3.888 mg Sbst.: 3.090 mg AgBr.

C₁₁H₆NBr. Ber. N 6.03, Br 34.48. Gef. N 6.12, Br 33.82.

1-Jod-2-naphthylamin.

Zu einer Lösung von 5 g 2-Acetnaphthalid in 20 ccm Eisessig gibt man langsam unter Umschütteln eine Lösung von 5 g Jodmonochlorid in 20 ccm Eisessig. Noch während der Zugabe erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Nach kurzem Stehen setzt man 100 ccm Wasser zu und saugt ab. Aus Alkohol 3-mal umkrystallisiert, bildet 1-Jod-2-acetnaphthalid farblose Nadeln, die sich oberhalb 140° braun färben und bei 167° zersetzen.

6.220 mg Sbst.: 0.2478 ccm (22°, 750 mm).

C₁₂H₁₀ONJ. Ber. N 4.50. Gef. N 4.55.

Zur Hydrolyse kann man das nicht umkrystallisierte Produkt verwenden. Man kocht unter Rückfluß mit der zur Lösung gerade hinreichenden Menge Alkohol und gibt durch den Kühler allmählich 10 ccm konz. Salzsäure zu. Nach 3-stdg. Kochen läßt man über Nacht stehen, saugt die gebildeten Krystalle ab und versetzt sie mit 20 ccm Wasser und 5 ccm konz. Ammoniak. Beim Erhitzen geht, bis auf geringe Beimengungen öligler Natur, alles in Lösung. Man kocht mit Tierkohle auf und filtriert. Zur Analyse krystallisiert man nochmals aus Wasser um. Silberglänzende, flimmernde Blättchen. Schmp. 108°.

5.466 mg Sbst.: 0.2536 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₀H₈NJ. Ber. N 5.21. Gef. N 5.29.

³⁰⁾ B. 47, 1724 [1914].

³¹⁾ B. 21, 1190 [1888].

³²⁾ Darstellung nach Lellmann u. Schmidt, B. 20, 3154 [1887].