

ozone; ces potentiels augmentent assez fortement, comme les surtensions, lorsqu'on abaisse la température.

Les forces contre-électromotrices enregistrées durant l'électrolyse sont plus élevées que les forces électromotrices de la pile à gaz avec ozone.

Les surtensions anodiques que nous avons observées peuvent être interprétées de la même façon qu'on l'a fait pour les surtensions cathodiques, en faisant intervenir l'action des atomes — ici les atomes d'oxygène — à l'anode; ainsi, les surtensions et la production d'ozone auraient, au moins partiellement, une commune origine.

Nous tenons à remercier Monsieur le Dr. *H. Paillard* pour l'aide qu'il nous a apportée dans le montage de nos installations de mesures.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève,
Octobre 1941.

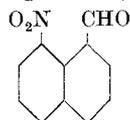
150. Über Derivate des 5-Brom-1-naphtaldehyds und des 1-Naphtaldehyds

(3. Mitteilung über Naphtaldehyde)¹⁾

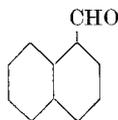
von Paul Ruggli und Rudolf Preuss.

(29. X. 41.)

Mit Rücksicht auf die zahlreichen interessanten Reaktionen der aromatischen *o*-Nitroaldehyde ist auch die Kenntnis von peri-Nitroaldehyden erwünscht. Zu diesem Zwecke haben *P. Ruggli* und *E. Burckhardt*²⁾ den 8-Nitro-1-naphtaldehyd (I) dargestellt. Die Nitrierung des 1-Naphtaldehyds war schon im Jahre 1888 von *E. Bamberger* und *W. Lodder*³⁾ ausgeführt worden und hatte ein Gemisch von Nitroaldehyden ergeben, von denen einer durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisieren — vermutlich in sehr kleiner Menge — rein erhalten werden konnte; Smp. 136°. *Ruggli* und *Burckhardt* haben dann gezeigt, dass das präparativ kaum trennbare Gemisch der Nitro-naphtaldehyde in Form der Anile trennbar ist. Das schwerer lösliche Anil gibt bei der Spaltung den 8-Nitro-1-naphtaldehyd (I) vom Smp. 123°, das leichter lösliche den 5-Nitro-1-naphtaldehyd (II) vom Smp. 136°, mit dem das Produkt von *Bamberger*



I



II

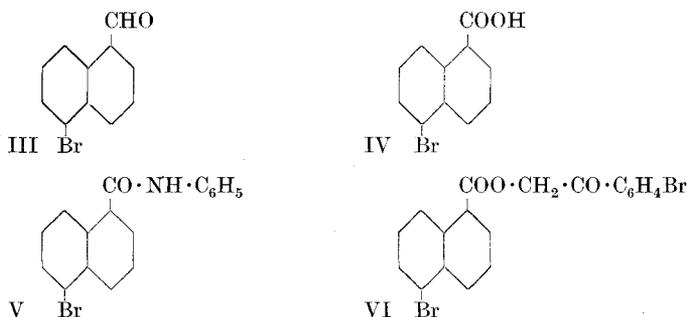
¹⁾ 1. und 2. Mitteilung Helv. **23**, 441, 445 (1940).

²⁾ Helv. **23**, 441 (1940).

³⁾ B. **21**, 259 (1888).

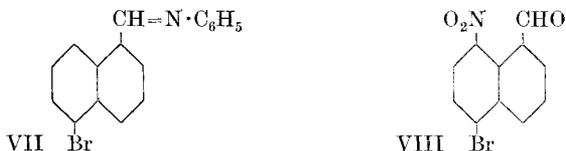
und *Lodter* wohl identisch sein dürfte. Die Struktur wurde durch Oxydation zu den bekannten Nitro-naphtoesäuren aufgeklärt.

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die Nitrogruppe womöglich einheitlich in die 8-Stellung zu lenken, indem wir die 5-Stellung mit Brom besetzten. Durch Bromierung des 1-Naphtaldehyds in Chloroformlösung erhält man mit 77 % Ausbeute den einheitlichen 5-Brom-1-naphtaldehyd (III). Dieser wurde schon von *H. Rupe* und *A. Metzger*¹⁾ als Nebenprodukt bei der Hydrierung von 5-Brom-1-naphtonitril und von *J. B. Shoemith* und *H. Rubli*²⁾ durch Reduktion des Brom-naphtoesäurechlorids nach *Rosenmund* erhalten.



Als einziges Nebenprodukt entstanden bei unserer Bromierungsreaktion 20 % der bekannten 5-Brom-1-naphtoesäure (IV), von der wir noch das Anilid (V) und den p-Brom-phenacylester (VI) dargestellt haben.

Der 5-Brom-1-naphtaldehyd (III) wurde durch sein Anil (VII) näher charakterisiert; ferner wurde das Phenylhydrazon, p-Nitrophenylhydrazon und Dinitro-phenylhydrazon dargestellt.

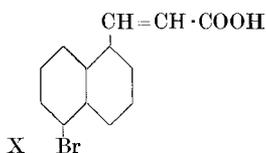
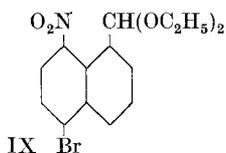


Die Nitrierung des Bromaldehyds (III) verläuft in der gewünschten Weise in 8-Stellung, was nach den früheren Nitrierungen zu erwarten war und mit den Umsetzungen in Einklang steht. Allerdings wird das fast quantitativ entstehende pulverige Rohprodukt bei der Isolierung immer harzig und gibt beim Umkrystallisieren nur 31 % reinen 5-Brom-8-nitro-1-naphtaldehyd (VIII) in gelben Nadelchen vom Smp. 136°, so dass in den öligen Rückständen doch noch Isomere vorhanden sein können. Die Bromsubstitution scheint,

¹⁾ *Helv.* **8**, 843 (1925). Die Forscher stellten auch das Oxim und Semicarbazon dar.

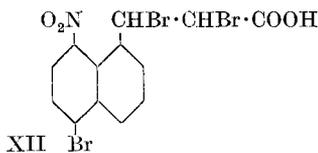
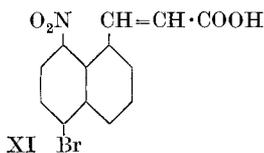
²⁾ *Soc.* **1927**, 3103.

wie oft in der Naphtalinreihe, ungünstig auf das Krystallisationsvermögen zu wirken. Die Einwirkung von Orthoameisensäure-ester ergab ein krystallisiertes Diäthylacetal (IX); ferner wurde ein orangefarbenes p-Nitro-phenylhydrazon und ein orangegelbes Dinitro-phenylhydrazon dargestellt.



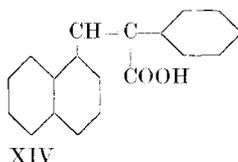
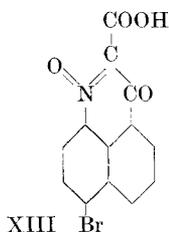
Für manche Umsetzungen erweist sich allerdings das 5-ständige Bromatom als störend, da es durch die Nitrogruppe aktiviert ist und zu Nebenreaktionen Anlass gibt. So lieferten Reduktionsversuche mit katalytischen oder chemischen Methoden nur schwarze Pulver, die sich nicht umkrystallisieren liessen und hohe Zersetzungspunkte zeigten; auch waren Bromionen nachweisbar. Mit Anilin gab der Brom-nitro-naphtaldehyd (VIII) eine halogenfreie Verbindung in schwarzroten Krystallen, deren Analyse darauf hindeutet, dass neben der Anilbildung das Brom durch einen Anilinrest ersetzt ist. Diese Neigung zu Nebenreaktionen wird uns veranlassen, bei der Fortsetzung unserer Versuche wieder zur Nitrierung des einfachen Naphtaldehyds zurückzukehren.

Wir haben inzwischen einige andere Umsetzungen vorgenommen. Durch Erwärmen mit Malonsäure in Pyridin lässt sich aus 5-Brom-8-nitro-1-naphtaldehyd (VIII) die 5-Brom-8-nitro-1-naphtyl-acrylsäure (XI) erhalten, die sich aber präparativ bequemer durch Nitrierung der aus Brom-naphtaldehyd und Malonsäure entstehenden 5-Brom-naphtyl-1-acrylsäure (X) darstellen lässt und sehr gut krystallisiert. Die Identität beider Präparate bestätigt, dass die Nitrogruppe im Brom-nitro-naphtaldehyd (VIII) in 8-Stellung steht, was nach den andern Kriterien (Reaktionsfähigkeit des Broms und Analogie mit der früheren Nitrierung) ohnehin nicht zweifelhaft war.



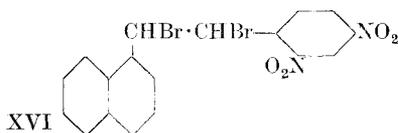
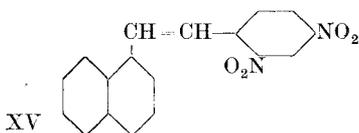
Die Säure (XI) wurde auch durch ihren Methylester charakterisiert. Sie lässt sich bei guter Belichtung in der Seitenkette bromieren. Das Dibromid (XII) wurde in Pyridinlösung belichtet, doch konnte trotz eintretender Rotfärbung keine Bildung eines „peri-Isatogens“ (mit 6-gliedrigem peri-Ring, Formel XIII) festgestellt werden, während aus o-Nitro-dibromiden bekanntlich die gewöhnlichen 5-Ring-

Isatogene entstehen können¹⁾. Im vorliegenden Fall wurden neben viel Harz wenige farblose Krystalle gefunden, die ein Pyridineinlagerungsprodukt sein dürften.



Anschliessend wurden noch einige Umsetzungen mit dem einfachen 1-Naphtaldehyd ausgeführt. Die Kondensation mit Phenylessigsäure ergab α -Phenyl- β -(1-naphtyl)-acrylsäure (XIV). Ihre Decarboxylierung sollte Naphtyl-phenyl-äthylen ergeben, für das in der Literatur zwei verschiedene Schmelzpunkte angegeben sind²⁾, doch wurde nur ein Öl in geringer Ausbeute isoliert, das ein krystallisiertes Pikrat von unübersichtlicher Zusammensetzung gab.

Die Kondensation des 1-Naphtaldehyds mit 2,4-Dinitrotoluol unter Zusatz von Piperidin führte zum gelben α -(1-Naphtyl)- β -(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (XV), das bei der Bromierung zwei stereoisomere Dibromide (XVI) bildet.



Diese haben ein gewisses Interesse für die Isatogenreaktion. Sie sind auch ein schöner Beleg für die zuerst von *P. Pfeiffer*³⁾ an anderen Beispielen beobachteten Reaktionsunterschiede stereoisomerer Äthylenhalogenide gegenüber Pyridin. Das höher schmelzende Dibromid („ α -Form“⁴⁾) spaltet beim Kochen mit Pyridin elementares Brom ab und bildet die Doppelbindung, d. h. das Ausgangsmaterial zurück. Das nieder schmelzende Dibromid („ β -Form“⁴⁾) spaltet eine Molekel Bromwasserstoff ab und führt zum μ -Brom- α -(1-naphtyl)- β -(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (XVII).

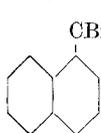
Letzteres wurde entsprechend der bekannten Isatogenreaktion in kalter Pyridinlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach zwei-monatiger Belichtung konnte eine dunkelgelbe bis orangegelbe krystallisierte Substanz isoliert werden, die nach der Analyse durch Abspaltung der zweiten Bromwasserstoffmolekel entstanden ist.

¹⁾ *P. Pfeiffer*, A. **411**, 72 (1916).

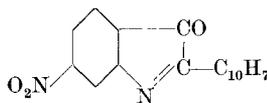
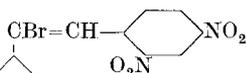
²⁾ *J. Thiele*, B. **32**, 1296 (1899), fand in wenig übersichtlicher Reaktion einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 205°, *E. Balla*, C. r. **198**, 947 (1934), ohne Angabe der Darstellung einen Körper vom Smp. 72,5°.

³⁾ B. **45**, 1815 (1912).

Offenbar liegt das noch unbekannte 2-(α -Naphthyl)-6-nitro-isatogen (XVIII) vor, was auch mit der Schwerlöslichkeit übereinstimmt. Dass es gegenüber dem roten 2-Phenyl-6-nitro-isatogen nur orange-gelb ist, könnte auf einer „Verdünnung“ durch den Naphtalinkern beruhen. Das früher¹⁾ beschriebene 2-Anthrachinonyl-6-nitro-isatogen ist ziegelrot.



XVII



XVIII

o

Experimenteller Teil.

1-Chlormethyl-naphtalin.

Die Literatur über die Darstellung dieser Verbindung wurde von *P. Ruggli* und *E. Burckhardt*²⁾ zusammengestellt. Wir arbeiteten zunächst nach dem früher benutzten Verfahren von *Darzens* und *Lévy* (Naphtalin, Trioxymethylen, Eisessig und Chlorwasserstoffgas), fanden aber die Ausbeuten wenig befriedigend, da viel Naphtalin unverändert blieb. Wir benutzten daher weiterhin die Methode von *W. Coles* und *M. Dodds*³⁾ (Naphtalin, Formalinlösung, konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure) und erhielten aus 130 g Naphtalin 136 g rohes Chlormethyl-naphtalin, das bei der Destillation im Vakuum nur 62 g ergab. Die Empfindlichkeit dieser Substanz gegen Erhitzen ist von mehreren Autoren bestätigt worden.

Eine Vorschrift von *A. Cambron*⁴⁾ arbeitet mit Naphtalin, Paraffin, Eisessig, konz. Salzsäure und sirupöser Phosphorsäure. Wir ersetzten letztere durch konz. Schwefelsäure und erhielten nach diesem „zweiten Verfahren“ etwas geringere Ausbeute (vgl. unten), doch verläuft die Reaktion in 4 1/2 Stunden statt 14 Stunden. Wir haben sie daher später bevorzugt.

Wir geben im folgenden die beiden Vorschriften wieder, von denen die erstere den Angaben von *Coles* und *Dodds* entspricht, während die zweite, jetzt von uns benutzte Methode eine Abänderung der Vorschrift von *Darzens* und *Lévy* darstellt.

Erstes Verfahren.

Bei 60° wird eine Mischung von 130 g Naphtalin, 125 cm³ 30-proz. Formalinlösung und 212 cm³ konz. Salzsäure in drei bis vier Stunden tropfenweise mit 139 cm³ konz.

¹⁾ *P. Ruggli* und *A. Disler*, *Helv.* **10**, 944 (1927).

²⁾ *Helv.* **23**, 441 (1940); inzwischen ist eine Notiz von *Fieser* und *Novells*, *Am. Soc.* **62**, 1855 (1940), hinzugekommen, welche die Methode von *Cambron* benutzten.

³⁾ *Am. Soc.* **60**, 853 (1938).

⁴⁾ *C.* **1939**, I, 4037; das Original, *Canadian Journal of Research* **17** [B], 10—13 (1939) war uns nicht zugänglich.

Schwefelsäure versetzt. Nach weiterem zehnstündigem Rühren kühlt man mit Eiswasser und gibt vorsichtig das gleiche Volum kalten Wassers hinzu. Nach Trennung im Scheidetrichter wird das schwere dickflüssige Öl mit 100 cm³ Wasser versetzt und im Apparat mit Äther extrahiert. Der mit Wasser und Sodalösung gewaschene Äther hinterlässt nach dem Trocknen und Abdestillieren 136 g braunes Öl. Bei der Destillation im Vakuum geht zunächst 1 g Naphtalin über, das mechanisch entfernt wird, dann erhält man 62 g oder 33% der Theorie an destilliertem Chlormethyl-naphtalin.

Zweites Verfahren.

In einen dreihalsigen Literkolben mit Rührwerk und Tropftrichter bringt man 130 g Naphtalin, 40 g festen Paraformaldehyd, 125 cm³ Eisessig und 140 cm³ konz. Salzsäure. Die Apparatur wird in einen Thermostaten von 60° Badtemperatur gebracht. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich tropft man unter Rühren in einer Stunde 110 cm³ konz. Schwefelsäure hinzu. Nach drei weiteren Stunden¹⁾ haben sich zwei Schichten gebildet. Die obere ölige Schicht wird abgetrennt, mit dem gleichen Volum Wasser versetzt und im *Steudel*-Apparat vier Stunden mit 250 cm³ Äther extrahiert²⁾, wobei die anfangs beobachteten schmierigen Flocken allmählich in Lösung gehen. Der Äther wird je zweimal mit Wasser und 10-proz. Sodalösung behandelt und nach Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Der braune ölige Rückstand wiegt 125—138 g.

Um die beste Reinigungsmethode für das ziemlich empfindliche Chlormethyl-naphtalin kennen zu lernen, wurden 138 g Rohprodukt in drei Teilen von je 46 g verschiedenen Aufarbeitungen unterzogen.

1. 46 g rohes Chlormethyl-naphtalin wurden im gewöhnlichen Vakuum rasch, d. h. in 15 Minuten destilliert und gaben 28,5 g Destillat.

2. 46 g rohes Chlormethyl-naphtalin wurden im Hochvakuum von etwa 2 mm destilliert und gaben 30,2 g Destillat, also etwas mehr.

Beide Destillate vereint (58,7 g) gaben nach dem unten beschriebenen Verfahren zusammen 18 g destillierten Naphtaldehyd.

3. 46 g rohes Chlormethyl-naphtalin wurden ohne Destillation umgesetzt und gaben 9,8 g destillierten Naphtaldehyd.

Daraus geht hervor, dass die Verwendung von rohem Chlormethyl-naphtalin einen kleinen Vorteil bietet. Der Mehrverbrauch an Reagentien wird durch den Zeitgewinn kompensiert.

1-Naphtaldehyd.

56 g destilliertes Chlormethyl-naphtalin und 44,8 g Hexamethylentetramin wurden mit 1280 cm³ 60-proz. Alkohol sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Abdestillieren des Alkohols auf dem

¹⁾ Bei längerem Erwärmen verharzt das Öl und gibt schlechtere Ausbeuten.

²⁾ Die Extraktion ist dem Ausschütteln von Hand vorzuziehen, weil die Lösung eine hautreizende Wirkung hat, was beim reinen Produkt weniger bemerkt wurde.

Wasserbad wurde das abgeschiedene braune Öl in 100 cm³ Äther aufgenommen und mit 100 cm³ technischer Hydrogensulfitlösung geschüttelt. Das abgesaugte Additionsprodukt wurde durch wiederholtes Waschen mit einer Mischung von 20 cm³ Wasser, 40 cm³ Alkohol und 20 cm³ Hydrogensulfitlösung gereinigt. Die in sehr guter Ausbeute erhaltene Verbindung wurde mit der berechneten Menge kalter Sodalösung verrührt und die Zerlegung auf dem Wasserbad vervollständigt. Das braune Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Hellgelbes Öl vom Sdp. 156—157° bei 14 mm Druck. Die Ausbeute ist oben angegeben; die grössere Hälfte ist auch bei Verwendung reinen Ausgangsmaterials nicht destillierbar und bleibt als erstarrendes Harz zurück.

Der Naphtaldehyd löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

5-Brom-1-naphtaldehyd (III).

10 g Naphtaldehyd werden mit einer Lösung von 10,2 g Brom in 15 cm³ Chloroform auf einmal versetzt, wobei schwache Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Die Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler zu gelindem Sieden bedeutend lebhafter und nach einer Stunde setzen sich schon in der Wärme Krystalle ab. Nach 3 Stunden ist die Bromwasserstoffentwicklung beendet und die Lösung nahezu farblos. Man destilliert das Chloroform ab und kocht den Rückstand zweimal mit je 50 cm³ Benzol aus¹⁾. Die filtrierte Lösung wird mit dem gleichen Volum technischer Hydrogensulfitlösung kräftig durchgeschüttelt und das entstehende Additionsprodukt über Nacht stehen gelassen, wobei die milchige Emulsion körniger wird. Der Niederschlag wird in einer Mischung von 15 cm³ Hydrogensulfitlösung und 30 cm³ Alkohol verrieben, bis sich das Produkt in schönen weissen Blättchen absetzt. Nach dem Absaugen und Trocknen zerlegt man mit der aus dem Gewicht berechneten äquivalenten Menge 10-proz. Sodalösung. Schon in der Kälte scheidet sich der Aldehyd krystallinisch ab; nach Absaugen, Waschen mit 50-proz. Alkohol und Trocknen auf Ton erhält man 11,5 g Rohprodukt oder 77 % der Theorie. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol erhält man weisse Nadelchen, die übereinstimmend mit der Literatur²⁾, bei 104—105° schmelzen. Der Brom-naphtaldehyd ist leicht löslich in Chloroform und Aceton, mässig in heissem, ziemlich schwer in kaltem Methyl- oder Äthylalkohol. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit braunroter Farbe.

6,176 mg Subst gaben 4,908 mg AgBr
 $C_{11}H_7OBr$ Ber. Br 34,01 Gef. Br 33,82%

¹⁾ Das Ungelöste ist 5-Brom-naphtoesäure.

²⁾ *J. B. Shoemith* und *H. Rubli*, Soc. 1927, 3103; *H. Rupe* und *A. Metzger*, Helv. 8, 843 (1925) fanden 102—103°.

Als Nebenprodukt entsteht 5-Brom-1-naphtoesäure (IV), die zum grössten Teil beim Auskochen des Rohprodukts mit Benzol zurückbleibt, während ein weiterer Anteil durch Verdunsten der mit Hydrogensulfit ausgeschüttelten Benzollösung erhalten wird. Die Säure zeigt nach Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 245—247°, entsprechend den Angaben der Literatur¹⁾.

Anil (VII). 1,25 g 5-Brom-1-naphtaldehyd werden mit 0,60 g über Zinkstaub destilliertem Anilin und 7,5 cm³ absolutem Alkohol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Beim Eindunsten scheidet sich ein Öl ab, das beim Reiben erstarrt und nach mehrmaligem Umlösen aus verdünntem Eisessig weisse Nadelbüschel vom Smp. 103—104° gibt. Gut bis sehr gut löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6,928 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N₂ (21°, 740 mm)
 8,731 mg Subst. gaben 5,255 mg AgBr
 C₁₇H₁₂NBr Ber. N 4,52 Br 25,78%
 Gef. „ 4,72 „ 25,61%

Phenylhydrazon. 0,1 g Bromaldehyd und 0,15 g Phenylhydrazin werden verrührt und langsam mit 7 cm³ 50-proz. Essigsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der nach Waschen mit 50-proz. Essigsäure auf Ton getrocknet und aus verdünntem Alkohol umgelöst wird. Citronengelbe Schuppen vom Smp. 104—105°, die sich an der Luft langsam röten.

3,008 mg Subst. gaben 0,232 cm³ N₂ (21°, 740 mm)
 4,731 mg Subst. gaben 2,702 mg AgBr
 C₁₇H₁₃N₂Br Ber. N 8,62 Br 24,95%
 Gef. „ 8,68 „ 24,30%

p-Nitro-phenylhydrazon. 0,15 g p-Nitro-phenylhydrazin werden in 5 cm³ 50-proz. Essigsäure gelöst, filtriert und mit 0,1 g 5-Brom-1-naphtaldehyd in 3 cm³ Eisessig in der Kälte vermischt. Der zinnoberrote Niederschlag wird nach gutem Waschen mit Wasser aus sehr viel Eisessig umkrystallisiert; gelbrote Nadelchen vom Smp. 267—268°.

2,748 mg Subst. gaben 0,274 cm³ N₂ (22°, 737 mm)
 6,532 mg Subst. gaben 3,330 mg AgBr
 C₁₇H₁₂O₂N₃Br Ber. N 11,35 Br 21,60%
 Gef. „ 11,19 „ 21,69%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon, aus viel Eisessig schöne scharlachrote Nadelchen, die bei 221—222° unter Zersetzung schmelzen.

C₁₇H₁₁O₄N₄Br Ber. N 13,50 Br 19,26%
 Gef. „ 13,39 „ 19,09%

Bildung eines Malachitgrün-Farbstoffs mit Dimethylanilin. 1 g 5-Brom-1-naphtaldehyd wurde mit 1,5 g Dimethylanilin und 0,5 g Zinkchlorid 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Behandlung mit Wasserdampf wurde der Rückstand aus

¹⁾ O. Hausmann, B. 9, 1520 (1876); A. G. Eckstrand, J. pr. [2] 38, 155 (1888); A. Wahl, Atti X Congr. int. Chim. Roma 4, 851 (1938); C. 1940, I, 2947.

Alkohol umkrystallisiert; die Leukobase schmilzt bei 158—160°. Die übliche Oxydation mit Bleidioxid in salzsaurer Lösung gab schwarzgrüne Krystalle des malachitgrünartigen Bromnaphtyl-diphenylmethan-Farbstoffs.

5-Brom-1-naphtyl-acrylsäure (X).

1 g 5-Brom-1-naphtaldehyd wird in 5 cm³ reinem Pyridin gelöst und nach Zugabe von 0,5 g Malonsäure 2 Stunden im Wasserbad auf 40—45° erwärmt. Anschliessend erwärmt man 2 weitere Stunden im siedenden Wasserbad (Kohlendioxidentwicklung) und giesst die heisse gelbe Flüssigkeit in 50 cm³ 20-proz. Schwefelsäure, wobei ein fester Körper ausfällt. Dieser wird nach Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, Ausbeute 1 g oder 86 % der Theorie. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zugabe von etwas Tierkohle erhält man weisse Nadelchen vom Smp. 269—270°. Die Brom-naphtyl-acrylsäure ist in heissem Wasser etwas löslich, in kaltem unlöslich. Auch in Alkohol löst sie sich schwer, sehr leicht aber in Chloroform.

6,325 mg Subst. gaben 4,246 mg AgBr
 $C_{13}H_9O_2Br$ Ber. Br 28,85 Gef. Br. 28,69%

5-Brom-8-nitro-1-naphtaldehyd (VIII).

20 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,47) werden mit Eis-Kochsalz-Mischung auf - 5° gekühlt und unter mechanischem Rühren inert 15 Minuten mit 3 g fein gepulvertem 5-Brom-1-naphtaldehyd versetzt, wobei sich die Säure dunkelrot färbt. Man rührt, bis die Kältemischung verbraucht und alles bei Zimmertemperatur in Lösung gegangen ist. Nach weiterem halbstündigem Stehen giesst man vorsichtig auf Eis, wobei der nitrierte Aldehyd als kanariengelbes Pulver ausfällt. Er darf frühestens nach 3 Stunden abgesaugt werden, wird aber auch dann leicht harzig, so dass man nach Trocknen auf Ton die zähe Masse sehr vorsichtig mit etwas Eisessig anreiben muss, damit sie wieder pulverig wird. Die Rohausbeute beträgt 3,4 g oder 96 % der Theorie. Erst nach dieser Vorbehandlung ist es möglich, den Brom-nitro-aldehyd aus Methylalkohol umzukrystallisieren und in kleinen gelben Nadelchen zu erhalten, Smp. 136—137°.

6,129 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N₂ (21°, 735 mm)
 7,035 mg Subst. gaben 4,728 mg AgBr

$C_{11}H_6O_3NBr$ Ber. N 5,00 Br 28,54%
 Gef. „ 4,87 „ 28,60%

Der Nitro-aldehyd ist in kaltem Alkohol oder Eisessig schwer löslich, in heissem ziemlich leicht; auch in Aceton oder Chloroform ist er sehr leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit blutroter Farbe.

Diäthylacetal (IX). 2,4 g 5-Brom-8-nitro-1-naphtaldehyd werden mit 1,4 g ortho-Ameisensäure-äthylester (1,1 Mol), 1,5 cm³ absolutem Alkohol und einer kleinen Spatelspitze Ammoniumchlorid

unter Ausschluss von Feuchtigkeit am Rückflusskühler 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdunsten scheidet sich eine braune Schmiere ab, die nach Verreiben mit etwas Methylalkohol auf Ton getrocknet und dann nochmals mit Methylalkohol verrieben wird. Hierbei zerfällt sie in ein hellgelbes Pulver (1,1 g), das nach mehrmaligem Umlösen aus Äthylalkohol schöne kanariengelbe Krystalle vom Smp. 94—95° gibt.

8,355 mg Subst. gaben 0,301 cm³ N₂ (18°, 740 mm)
 7,629 mg Subst. gaben 4,016 mg AgBr
 C₁₅H₁₆O₄NBr Ber. N 3,98 Br 22,59%
 Gef. „ 3,89 „ 22,40%

p-Nitro-phenylhydrazon. Die Darstellung erfolgt wie beim oben erwähnten nitrofreien Aldehyd. Der scharlachrote Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und aus viel Eisessig umkrystallisiert, wobei orangefrote, sehr kleine Nadelchen vom Smp. 205 bis 207° erhalten werden.

3,375 mg Subst. gaben 0,423 cm³ N₂ (23°, 737 mm)
 8,392 mg Subst. gaben 3,814 mg AgBr
 C₁₇H₁₁O₄N₄Br Ber. N 13,50 Br 19,25%
 Gef. „ 13,72 „ 19,34%

2,4-Dinitro-phenylhydrazon, kleine orangefelbe Blättchen aus viel Eisessig. Zersetzungspunkt 243—244°.

C₁₇H₁₀O₆N₅Br Ber. N 12,17 Br 17,37%
 Gef. „ 12,31 „ 17,58%

Mit Anilin gibt der 5-Brom-8-nitro-1-naphtaldehyd beim Erwärmen in alkoholischer Lösung eine tiefrote Lösung, die beim Erkalten und Verdunsten schwarzrote Krystalle abscheidet. Der Körper ist halogenfrei; wahrscheinlich ist neben der Anilbildung auch ein Ersatz des reaktionsfähigen Halogens durch die Phenylaminogruppe eingetreten.

5-Brom-8-nitro-1-naphtyl-acrylsäure (XI).

20 cm³ konz. Salpetersäure (d = 1,47) werden mit Eis-Kochsalzmischung auf — 5° gekühlt, worauf man unter mechanischem Rühren innert 20 Minuten 3 g fein gepulverte 5-Brom-1-naphtyl-acrylsäure einträgt, so dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Man rührt weiter, bis die Kältemischung verbraucht ist und lässt die weinrote Lösung dann noch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Beim Aufgiessen auf Eis entsteht ein dunkelgelber pulveriger Niederschlag, der erst nach 3 Stunden abgesaugt und auf Ton gepresst wird. Auch diese Substanz verwandelt sich bei Zimmertemperatur leicht in eine zähe Masse, die aus organischen Lösungsmitteln nur als braunes Öl ausfällt. Auch Anreiben mit Alkohol oder Eisessig oder Umfällen aus alkalischer Lösung gibt keine befriedigenden Resultate. Am besten verreibt man die Säure vorsichtig mit Essigester, wobei sie in ein gelbes Pulver übergeht, während die ursprünglich fast quantitative Ausbeute auf 40% der Theorie fällt. Nach Absaugen und Waschen wird die Säure auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Sie bildet schöne hellgelbe Nadelbüschel vom Smp. 141.—142°.

8,440 mg Subst. gaben 0,337 cm³ N₂ (16°, 737 mm)

5,381 mg Subst. gaben 3,103 mg AgBr

C ₁₃ H ₈ O ₄ NBr	Ber. N	4,35	Br	24,82%
	Gef. „	4,57	„	24,65%

Die Säure ist unlöslich in Benzin, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, recht gut in Essigester und sehr leicht löslich in Chloroform oder Aceton. Auch in Wasser ist sie etwas löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine charakteristische Rotfärbung.

Die 5-Brom-8-nitro-1-naphtyl-acrylsäure kann auch aus 5-Brom-8-nitro-1-naphtaldehyd gewonnen werden, indem man 1 g Aldehyd in 10 cm³ Pyridin mit 0,41 g Malonsäure 2 Stunden auf 40—45° und 2 weitere Stunden im siedenden Wasserbad erwärmt. Beim Eingiessen in verdünnte Schwefelsäure erhält man ein dunkles Harz, das nach Trocknen und Verreiben mit Methylalkohol pulverig wird und dann aus heissem Methylalkohol umkrystallisierbar ist. Das Produkt ist identisch mit dem vorher erwähnten, doch ist die Darstellung durch Nitrierung der Brom-naphtyl-acrylsäure vorzuziehen.

Die 5-Brom-8-nitro-1-naphtyl-acrylsäure färbt sich bei langem Stehen oberflächlich intensiv rot.

Versuche zur Reduktion der Nitrogruppe wurden mit Zinn(II)-chloridlösung wie auch mit Ammoniumsulfid durchgeführt. Es entstanden dunkelgrüne bis schwarze amorphe Verbindungen von wenig definiertem Charakter, bei deren Entstehung neben der Reduktion der Nitrogruppe wohl auch ein Umsatz des Bromatoms anzunehmen ist.

Methylester. In eine ätherische Lösung von Diazomethan, welche aus 5 g Nitroso-methyl-harnstoff bereitet war, wurde bei 0° die 5-Brom-8-nitro-1-naphtyl-acrylsäure eingetragen. Unter Gasentwicklung schied sich der feste Ester ab. Er wurde nach Eindunsten aus Alkohol umkrystallisiert und ergab gelbe Nadeln vom Smp. 128—129°.

6,374 mg Subst. gaben 0,241 cm³ N₂ (21°, 741 mm)

6,731 mg Subst. gaben 3,804 mg AgBr

C ₁₄ H ₁₀ O ₄ NBr	Ber. N	4,17	Br	23,81%
	Gef. „	4,28	„	24,01%

Dibromid der 5-Brom-8-nitro-1-naphtyl-acrylsäure (XII).

0,5 g Säure wurden mit Brom (50% Überschuss) im zugeschmolzenen Reagensglas an einer starken Osramlampe belichtet. Die Säure löste sich, die Lösung wurde nach 30 Stunden dickflüssig und schied lange Nadeln aus. Nach 80-stündiger Belichtung wurde die etwas schmierige Substanz mit wenig Eisessig angerieben, wobei sie in hellgelbe Körnchen zerfiel, Rohausbeute 0,3 g oder 40% der Theorie. Die Substanz wurde aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert und bildet Nadelbüschel vom Smp. 197—198°. Der Körper ist schwer löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, etwas besser in Aceton, sehr leicht in Chloroform oder Pyridin, in letzterem mit hellroter Farbe. In Benzol, Benzin oder Äther ist er kaum lös-

lich. Mit konz. Schwefelsäure gibt er keine Färbung (Gegensatz zur ungesättigten Säure).

3,817 mg Subst. gaben 4,456 mg AgBr
 $C_{13}H_8O_4NBr_3$ Ber. Br 49,77 Gef. Br 49,68%

Methylester, Darstellung mit Diazomethan. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol hellgelbe Kryställchen vom Smp. 196—197°.

8,321 mg Subst. gaben 0,199 cm³ N₂ (21°, 743 mm)
 4,289 mg Subst. gaben 4,859 mg AgBr
 $C_{11}H_{10}O_4NBr_3$ Ber. N 2,82 Br 48,39%
 Gef. „ 2,71 „ 48,21%

Kondensation von 1-Naphtaldehyd mit Phenylessigsäure; α -Phenyl- β -(1-naphtyl)-acrylsäure (XIV).

2,7 g bei 120° getrocknetes phenylessigsäures Natrium werden mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid übergossen und mit 0,5 g wasserfreiem Zinkchlorid und 2,5 g 1-Naphtaldehyd versetzt. Darauf erhitzt man am Steigrohr mit Calciumchloridverschluss 45 Stunden im siedenden Wasserbad und giesst die rotbraune Flüssigkeit nach Erkalten in 200 cm³ Wasser. Nach Stehen über Nacht dekantiert man das Wasser und nimmt das dickflüssige Öl mit 30 cm³ Äther auf. Um die Säure von Spuren Naphtaldehyd zu befreien, schüttelt man sie zweimal mit je 15 cm³ 10-proz. Sodalösung aus und säuert letztere mit 25-proz. Essigsäure an. Da die Phenyl-naphtyl-acrylsäure noch wesentliche Mengen Phenylessigsäure enthält, fällt sie zunächst als braunes Öl aus. Dieses wird beim Kochen zähflüssiger; man kocht so lange, bis alle Phenylessigsäure herausgelöst und der Rückstand krystallin geworden ist. Nun wird heiss filtriert und der dunkelbraune Krystallkuchen auf Ton getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,1 g oder 45% der Theorie. Nach wiederholtem Umlösen aus Eisessig erhält man schwach gelbstichige Kryställchen (unter dem Mikroskop Plättchen) vom Smp. 160—161°.

4,361 mg Subst. gaben 13,306 mg CO₂ und 2,059 mg H₂O
 $C_{19}H_{14}O_2$ Ber. C 83,20 H 5,12%
 Gef. „ 83,21 „ 5,28%

Die Säure ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in heissem Wasser schwer löslich.

Die Decarboxylierung wurde ausgeführt, indem 1,2 g Säure mit 5 g Chinolin im Ölbad rasch auf 220° erhitzt und dann portionsweise mit 0,15 g Kupferpulver versetzt wurden. Es trat eine lebhaft Kohlendioxydentwicklung ein und man erhitzte noch 5 Minuten auf 230°. Mit Rücksicht auf frühere Erfahrungen haben wir, ohne die völlige Beendigung der Gasentwicklung abzuwarten, die Masse dann sofort aus dem Ölbad entfernt und nach Erkalten in 30 cm³ 10-proz. Salzsäure gegossen. Es schied sich nur wenig eines braunen Öls ab, das nach Dekantieren mit 20 cm³ Äther aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet wurde. Der Ätherrückstand war wieder ein braunes Öl, das nicht krystallisierte, aber mit wenig alkoholischer Pikrinsäure ein gelbes Pikrat ergab. Letzteres wurde nach Umlösen aus viel Alkohol in gelben Kryställchen vom Smp. 198—199° erhalten (die Carbonsäure bildet kein Pikrat). Der Stickstoffgehalt

(14,22%) würde auf eine Verbindung von 2 Mol des erwarteten Kohlenwasserstoffs (Phenyl-naphtyl-äthylen) mit 5 Mol Pikrinsäure stimmen, doch reichte die geringe Substanzmenge nicht zur Zerlegung.

Kondensation von 1-Naphtaldehyd mit 2,4-Dinitrotoluol; α -(1-Naphtyl)- β -(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (XV).

1,5 g 2,4-Dinitrotoluol und 1,6 g 1-Naphtaldehyd werden mit 10 Tropfen Piperidin am Steigrohr im Ölbad erhitzt. Bei 110° bemerkt man die Abscheidung von Wasser. Man hält 2 Stunden bei einer Badtemperatur von 130—140°, wobei die Schmelze zu einer braungelben Masse erstarrt. Nach Erkalten bringt man die Substanz auf Ton und erhält 2,7 g oder 95% der Theorie vom Rohschmelzpunkt 210—220°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Eisessig unter Zusatz von Tierkohle bildet die Substanz feine ockergelbe Krystallschuppen vom Smp. 227—228°.

3,450 mg Subst. gaben 8,563 mg CO₂ und 1,203 mg H₂O

6,822 mg Subst. gaben 0,540 cm³ N₂ (22°, 741 mm)

C₁₈H₁₂O₄N₂ Ber. C 67,50 H 3,75 N 8,75%

Gef. „ 67,69 „ 3,90 „ 8,39%

Die Substanz ist löslich in heissem Eisessig, schwerer in heissem Alkohol. In der Kälte wird sie nur von Chloroform etwas gelöst.

Stereoisomere Dibromide des α -(1-Naphtyl)- β -(2,4-dinitrophenyl)-äthylens (XVI).

2 g Naphtyl-dinitrophenyl-äthylen (XV) werden in 40 cm³ Chloroform suspendiert und nach Zusatz von Brom in geringem Überschuss (1,40 g in 12 cm³ Chloroform) eine Stunde lang bis zur völligen Lösung mechanisch gerührt. Für einen glatten Verlauf ist direktes Sonnenlicht notwendig, bei diffusem Tageslicht muss man mehrere Stunden rühren. Bei der Verdunstung hinterbleibt ein braunes Öl, das beim Reiben sofort erstarrt. Nach Pressen auf Ton erhält man 2,4 g Ausbeute, entsprechend 80% der Theorie. Das vorliegende Gemisch der beiden stereoisomeren Dibromide wird durch Auskochen mit etwa 30 cm³ Alkohol getrennt.

α -Dibromid¹⁾. Der ungelöste Anteil wird abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man sehr kleine hellgelbe Schuppen, die konstant bei 161—162° unter Zersetzung schmelzen.

6,830 mg Subst. gaben 0,357 cm³ N₂ (22°, 739 mm)

5,371 mg Subst. gaben 4,186 AgBr

C₁₈H₁₂O₄N₂Br₂ Ber. N 5,84 Br 33,33%

Gef. „ 5,88 „ 33,17%

¹⁾ Nach P. Pfeiffer, B. 45, 1815 (1912), bezeichnen wir jeweils mit α die höher schmelzende, mit β die nieder schmelzende Form.

Die Substanz ist schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in kaltem Chloroform, Aceton und Essigester, spielend in Pyridin.

β -Dibromid. Der alkoholische Auszug des erwähnten Gemisches hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinen Rückstand vom Rohsmp. ca. 60° , der neben β -Dibromid noch kleine Mengen der oben beschriebenen α -Verbindung enthält. Letztere werden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol unter Entfernung der schwerer löslichen Anteile beseitigt. Man erhält ein gelbes Pulver, das bei 98 — 100° unter Zersetzung schmilzt.

6,721 mg Subst. gaben $0,352 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (22° , 739 mm)

6,891 mg Subst. gaben $4,586 \text{ mg AgBr}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}_2$ Ber. N 5,84 Br 33,33%

Gef. „ 5,90 „ 33,13%

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schon in der Kälte gut löslich, etwas schwerer in Amylalkohol.

Einwirkung von Pyridin auf das α - und β -Dibromid.

α -Dibromid. $0,3 \text{ g}$ Dibromid wurden mit $1,5 \text{ cm}^3$ reinem Pyridin 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Verdunstung ergab ockergelbe Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle den Smp. 226° zeigten, bromfrei waren und durch die Mischprobe mit Naphtyl-dinitrophenyl-äthylen (XV) identifiziert wurden. Es war also elementares Brom abgespalten worden.

β -Dibromid. $0,3 \text{ g}$ Dibromid wurden mit $1,5 \text{ cm}^3$ Pyridin eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und nach Erkalten in Eiswasser gegossen. Das ausfallende braune Öl erstarrte bald, Ausbeute nach Abpressen auf Ton $0,2 \text{ g}$. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig gelbe Schüppchen vom Smp. 206 — 208° , spielend löslich in Pyridin, leicht löslich in Äther und Benzol, etwas weniger leicht in Alkohol und Eisessig. Es liegt das μ -Brom- α -(1-naphtyl)- β -(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (XVII) vor.

6,248 mg Subst. gaben $0,373 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (19° , 736 mm)

5,720 mg Subst. gaben $2,716 \text{ mg AgBr}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ Ber. N 7,01 Br 20,01%

Gef. „ 6,76 „ 20,21%

2-(1-Naphtyl)-6-nitro-isatogen (XVIII).

In mehreren Versuchen wurde je 1 g μ -Brom- α -(1-naphtyl)- β -(2,4-dinitrophenyl)-äthylen (XVII) mit Pyridin im zugeschmolzenen Reagensglas dem Sonnenlicht ausgesetzt. Am günstigsten verliefen die Versuche, wo die Substanz nur mit 1 cm^3 Pyridin befeuchtet wurde. Nach zwei Monaten war der Inhalt (je nach Pyridinmenge Lösung oder Suspension) dunkelrot. Bei einer Probe hatte sich ein Niederschlag abgeschieden, bei den andern wurde er durch Verdunstung erhalten. Die abgesaugte Substanz wurde beim Verreiben mit

wenig Essigester gelb; Ausbeute aus jedem Ansatz 0,25 g. Der Körper ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und kann aus heissem Amylalkohol oder besser Nitrobenzol von 130° umkrystallisiert werden. Er ist bromfrei und bildet ein dunkelgelbes Pulver vom Smp. 223—225°, das unter dem Mikroskop orangefelbe Nadelchen zeigt.

2,439 mg Subst. gaben 6,037 mg CO ₂ und 0,763 mg H ₂ O			
2,633 mg Subst. gaben 6,510 mg CO ₂ und 0,831 mg H ₂ O			
5,548 mg Subst. gaben 0,409 cm ³ N ₂ (18°, 746 mm)			
C ₁₈ H ₁₀ O ₄ N ₂	Ber. C 67,92	H 3,14	N 8,80%
	Gef. „ 67,51; 67,43	„ 3,50; 3,53	„ 8,48%

Derivate der 5-Brom-1-naphtoesäure.

Anilid (V). 2 g Säure werden mit 10 cm³ Thionylchlorid unter Ausschluss von Feuchtigkeit eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum auf dem Wasserbad wird der ölige Rückstand mit 5 cm³ reinem Anilin eine halbe Stunde gekocht. Nach Absaugen des Anilinüberschusses digeriert man zweimal mit verdünnter Salzsäure und trocknet die grauen Blättchen (2,7 g) auf Ton. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man grauweiße glänzende Blättchen vom Smp. 216—217°.

6,903 mg Subst. gaben 0,271 cm ³ N ₂ (21°, 743 mm)		
7,569 mg Subst. gaben 4,217 mg AgBr		
C ₁₇ H ₁₂ ONBr	Ber. N 4,30	Br 23,98%
	Gef. „ 4,45	„ 23,71%

p-Bromphenacyl-ester (VI). 1,2 g Säure werden mit 0,25 g Kaliumhydroxyd und 10 cm³ Alkohol versetzt und nach Zugabe von 1 g p-Bromphenacylbromid eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Die nach Erkalten abgesaugten Krystalle werden mit Wasser und kaltem Alkohol gründlich gewaschen (1,7 g) und aus viel Alkohol umkrystallisiert. Schöne weiße verfilzte Nadeln vom Smp. 131—132°.

7,321 mg Subst. gaben 6,102 mg AgBr	
C ₁₉ H ₁₂ O ₃ Br ₂	Ber. Br 35,71 Gef. Br 35,47%

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.