

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitronaphtonitrile, Amide und- Säuren

Spielvogel, Moritz

Karlsruhe, 1895

[urn:nbn:de:bsz:31-275749](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275749)

III, 35

Spielvogel, Moritz
(1895)

(T.H. 2111)

2

Hel

Ueber
einige Nitronaphtonitrile, -Amide
und -Säuren,
sowie über die Darstellungen und Nitrirungen
von einigen Naphtylaminderivaten.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Diploms für technische Chemie
einer

Hochlöbl. naturwissenschaftlichen Prüfungskommission
der Technischen Hochschule zu Karlsruhe

vorgelegt von

Moritz Spielvogel

aus Wola Krysztoporska (Russ. Polen).

1947. S. 146

Karlsruhe.

Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1895.

III. 35.

Bibl. Techn. Hochschule
Archiv der Hochschulschriften



Seinen theueren Eltern

in Dankbarkeit und Liebe

gewidmet.

Seinen theueren Eltern
in Dankbarkeit und Liebe

Gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

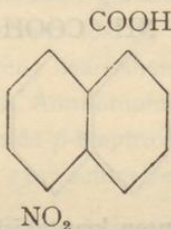
Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und
unter Leitung des Herrn Professor Dr. F. Fried-
länder im chemischen Laboratorium der Tech-
nischen Hochschule zu Karlsruhe angefertigt.
Mit Freuden erziele ich die Gelegenheit auch
an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer
meinen innigsten Dank auszusprechen für die freund-
liche Unterstützung, die er mir während meiner
Arbeit zu Theil werden liess.
Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, Herrn
Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Rügler, sowie
Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff für das mir
während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen
meinen besten Dank abzusagen.

Einleitung.

Während die Substitutionsproducte der Benzoësäure untersucht und in grosser Menge dargestellt worden sind, ist es bei den Substitutionsproducten der Naphtoësäuren und des Naphtonitrils nicht der Fall, weil sie schwerer darstellbar sind und die Zahl der möglichen Isomerieen bei denselben grösser ist. Von den wichtigsten bisher dargestellten Derivaten der Naphtoësäuren und Nitrile, deren Constitution zum Theil festgestellt, zum Theil aber noch unsicher ist, seien folgende erwähnt:

Mononitro- α -Naphtoësäure. (5:1)



Dargestellt von Eckstrand.¹

Bildet feine gelblich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 239°. Der Aethyläther krystallisirt in langen verfilzten fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 92—93° C.

¹ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 241.

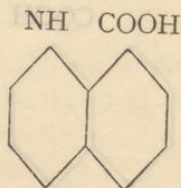
² Dieser sowie folgende Schmelzpunkte sind uncorrectirt.

Amido- α -Naphtoësäure (5:1)Schmelzpunkt 211—212° (Eckstrand).¹

Die Krystalle sind anfangs farblos, gehen nach und nach in violett über. Erhalten wird diese Amidosäure durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung der Nitronaphtoësäure mit Ferrosulfat; sie bildet mit Basen und Säuren schön krystallisirende Salze.

 α -Nitronaphtonitril (5:1)dargestellt von Graeff.² Schmelzpunkt 205°.**Mononitro- α -Naphtoësäure (8:1)**

auch Perisäure genannt (Eckstrand)³ Schmelzpunkt 215°, bildet harte, ziemlich grosse gelblich weisse Prismen; sie ist in verdünnter Essigsäure leicht, in Ligroin und Benzol schwer löslich.

Amido- α -Naphtoësäure⁴ (8:1)

gibt mit Basen und Säuren krystallisirende Salze; sie entsteht durch Reduction der Lösung des Ammoniumsalzes der entsprechenden Nitrosäure mit FeSO_4 .

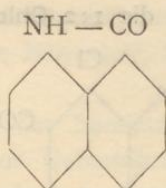
¹ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 244.

² Graeff: »Zur Kenntniss der Nitronaphtoësäuren«. Habilitationsschrift von 1883. Freiburg. Berichte 16. 1061. Ber. 16. 2246.

³ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 157.

⁴ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 159.

und geht leicht in das Anhydrid „Naphtostyryl“¹



über, welches hellgelbe bei 180° schmelzende Nadeln bildet.

Mononitro- β -Naphtonitril

vom Schmelzpunkt 172.—173° (nach Graeff)² liefert durch Verseifung:

Mononitro- β -Naphtoësäure

vom Schmelzpunkt 295°; diese Säure wurde auch von Eckstrand³ durch Nitriren der β -Naphtoësäure erhalten und als bei 293° schmelzend gefunden. Dieselbe ist in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, haarfeinen, gelblichen Nadeln. Durch Reduction des Ammoniumsalzes dieser Säure gelangt man zu der **Amido- β -Naphtoësäure**, welche kleine, glänzende, violette, bei 232° schmelzende Schuppen bildet.

Die Constitution dieser drei zuletzt erwähnten β -Verbindungen ist von Graeff gar nicht erwähnt und wird von Eckstrand⁴ als 2:8 oder 2:5 vermuthet.

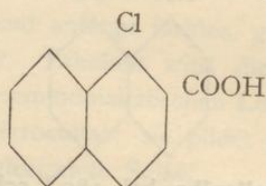
¹ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 160.

² Graeff: »Habilitationsschrift«.

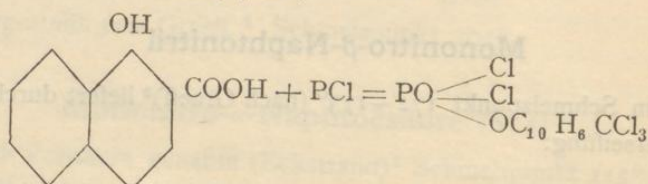
³ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 275.

⁴ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 278—280.

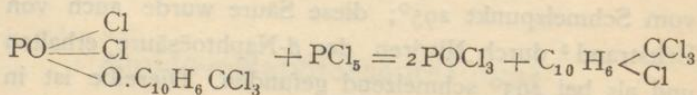
Von den Derivaten der noch unbekannten 1:2 Nitronaphtoësäure ist die 1:2 Chlornaphtoësäure



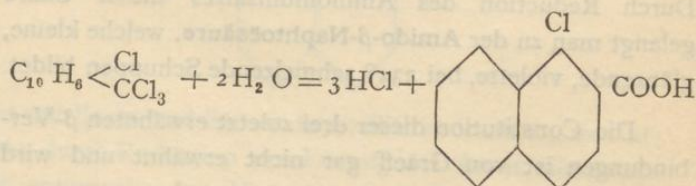
von Wolffenstein¹ dargestellt worden durch Einwirkung von PCl_5 auf α -oxy- β -Naphtoësäure²



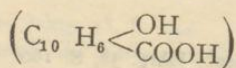
Behandeln von 1 Theil des entstandenen Additionsproductes mit $1\frac{1}{4}$ Theil PCl_5 im geschlossenen Rohr



und Kochen letzteren Productes mit Eisessig und etwas Wasser:



Die Chlornaphtoësäure ist leicht in die Oxysäure



¹ Ber. 20, 1966; 21, 1186.

² Vergl. Anschütz und Moore Annalen 239, S. 314.

überzuführen, welche auch aus α -Naphtholnatrium und CO_2 (nach Kolbe) dargestellt werden kann. Der Constitutionsbeweis ist von Nietzke¹, Schmitt² und Burkart geführt.

Seitdem wir in der Sandmeyer'schen Reaction ein bequemes Mittel zur Ueberführung von Amidoverbindungen in andere Derivate besitzen, sind die Substitutionsproducte auch leichter zugänglich.

Ich wählte die Nitronaphtonitrile, -Amide und -Säuren, weil viele Nitronaphtylamine bekannt sind und man erwarten konnte, aus ihnen mit Hülfe der genannten Sandmeyer'schen Reaction die entsprechenden Nitrile und Säuren zu erhalten. Die Resultate meiner Versuche werden im experimentellen Theile dargestellt werden.

Mit Nitronaphtonitrilen und Säuren haben sich bisher vorzugsweise A. E. Eckstrand³ und Fr. Graeff⁴ beschäftigt.

Die Nitrirung der Cyannaphtaline wurde zuerst von Welkow⁵ versucht, dessen Resultate später von Graeff⁶ berichtigt wurden. Graeff nitrirte α - und β -Cyannaphtaline und erhielt gut krystallisirende Producte. Durch Nitriren des α -Naphthonitril erhielt er drei Nitronaphtonitrile, wovon das eine bei 205° , das andere bei $152-153^\circ$ und das dritte, noch wenig untersuchte, bei $100-130^\circ$ schmolz. Die Trennung dieser Nitronaphtonitrile geschah durch Petroläther oder Aether, in welchen sich das erste schwer löslich zeigte.

¹ Ber. 20, 1276.

² Ber. 20, 26, 99.

³ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 273; 43. 404: 38. 159; 38. 241; Ber. 21, 834.

⁴ Ber. 16, 2246; 16, 1061.

⁵ Ber. 2, 407.

⁶ Ber. 16, 2246 Habilitationsschrift: »Zur Kenntniss der Nitronaphtoesäure«. Freiburg 1883.

Aus β -Naphtonitril erhielt er zwei Nitronaphtonitrile, welche bei $95-120^{\circ}$ (nicht näher untersucht) resp. 172 bis 173° schmolzen. Beim Verseifen der Nitrile mit rauchender Salzsäure durch 5—6ständiges Erhitzen auf $150-160^{\circ}$ im geschlossenen Rohr erhielt Graeff folgende Säuren.

Mononitro- α -Naphtoësäuren aus α -Nitronaphtonitrilen.

Aus α -Nitronaphtonitril: I. Eine bei $241-242^{\circ}$ schmelzende Säure; die Verseifung geht ziemlich glatt von statten.

II. Eine bei 255° schmelzende Säure. Die Verseifung geht unter theilweiser Zersetzung vor sich.

Aus β -Nitronaphtonitril ($172-173^{\circ}$) erhielt er eine β -Säure vom Schmelzpunkt 295° .

Graeff¹ nitrierte die Cyannaphtaline mit rauchender, oder mit einem Gemische von rauchender und concentrirter Salpetersäure. Diese wirken auf die Nitrile in zwei Richtungen ein:

1. Nitrile bildend.

2. Diese zu Säuren verseifend.

Beide Phasen verlaufen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander, so dass man es in der Hand hat, je nach Wunsch Nitrile oder Säuren bilden zu lassen.

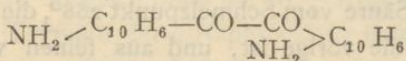
Küchenmeister² nitrierte die α - und β -Naphtoësäuren. Die Nitrirung geschah durch Eintragen eines Gemisches trockener Naphtoësäure mit Salpeter in concentrirte Schwefelsäure. Aus α -Naphtoësäure erhielt er eine Mo-

¹ Habilitationsschrift.

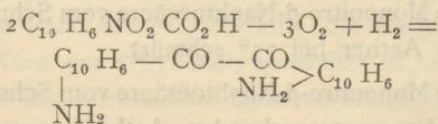
² Ber. 3, 737.

nonitro- α -Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 194° , aus β -Naphtoësäure eine Mononitro- β -Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 228° . Rakowsky¹ notirte β -Naphtoësäure, indem er sie mit 4—5 Theilen HNO_3 (vom spec. Gew: 1,2) so lange kochte, als noch rothe Dämpfe entwichen. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirte die Mononitro- β -Naphtoësäure in kleinen gelben Nadeln aus, die durch Krystallisation aus Alkohol vollständig rein erhalten wurde und sich als identisch mit der Küchenmeister'schen β -Nitro-Naphtoësäure erwies. Durch Reduction wollte Rakowsky die Amidosäure darstellen. Eine Behandlung mit Zinn und Salzsäure, ebenso mit Eisenfeile und Essigsäure führte indess zu einem gegen Basen und Säuren indifferenten Körper vom Schmelzpunkt 174° , der schon bei 155° erstarrt und bei 125° in kleinen Nadeln zu sublimiren anfängt.

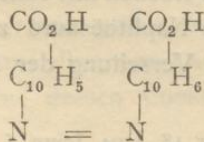
Rakowsky schrieb ihm die Diketonformel:



zu. Die Reaction verläuft nach Rakowsky nach folgendem Schema:



Durch Einleiten von H_2S in die warme ammoniakalische Lösung der Nitro- β -Säure resultirte ein Körper, den Rakowsky als Azonaphtoësäure betrachtete:



¹ Ber. 5, 1020.

Eckstrand¹ nitrierte α - und β -Naphtoësäure, indem er die heisse concentrirte Eisessiglösung der Säuren mit rauchender Salpetersäure versetzte, oder die Naphtoësäuren mit der zweifachen Menge concentrirter Salpetersäure (1,41) befeuchtete und so lange gelind erwärmte, als noch Stickoxyde sich entwickelten. Aus der α -Naphtoësäure bekam er zwei isomere Mononitrosäuren. Die eine krystallisirte aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in Form von Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von 239° zeigten, während die andere beim Eindampfen der Mutterlauge in Form von Prismen erhalten wurde, die bei 215° schmolzen.

Aus β -Naphtoësäure² erhielt er:

1. Eine Mononitro- β -Säure vom Schmelzpunkt 293° ; haarfeine, gelbliche, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Der Aethyläther schmilzt bei 111°C .
2. Eine Säure vom Schmelzpunkt 288° , die in Alkohol löslicher als die vorige ist, und aus feinen weissgelben Nadelchen besteht. Ihr Aethyläther zeigt einen Schmelzpunkt von 121° .
3. Eine Mononitro- β -Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 285° , deren Aether bei 75° schmilzt.
4. Eine Mononitro- β -Naphtoësäure vom Schmelzpunkt 279° mit dem entsprechenden Aether vom Schmelzpunkt 92° .
5. Den Aether einer Mononitro- β -Säure vom Schmelzpunkt 131° , der beim Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure, um daraus die Naphtoësäure zu gewinnen, verbrannte, was bei der Verseifung der Aether der ersten

¹ Ber. 12, 1393. Ber. 18, 1204. Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 273; 43, 409; 38, 241. Ber. 21, 834; 38, 159.

² Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 275. 43, S. 409.

vier Säuren nicht eintritt. Die Säuren werden theilweise durch die relativ schwere Löslichkeit ihres Natriumsalzes in Wasser, theilweise durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Aether in Ligroin, getrennt. Die Nitrirung der β -Naphtoësäure verläuft in manchen Hinsichten anders als bei der α -Naphtoësäure, einerseits bilden sich zahlreichere Isomeren, andererseits bildet sich kein Nitronaphtalin wie bei α , was den Beweis liefert, dass die CO^2H -Gruppe in der β -Stellung fester, als in der α -Stellung sitzt. Aus den β -Säuren ist es Eckstrand nicht gelungen das Rakowsky'sche eigenthümliche Diketon, noch die Azonaphtoësäure zu bekommen.

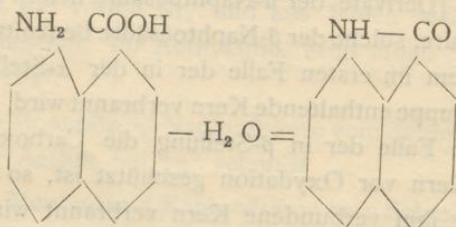
Eckstrand¹ bestimmte die Constitution der zwei Nitro- α -Naphtoësäuren zu 1:5 und 1:8, indem die erste Säure vom Schmelzpunkt 239° bei Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat Nitrophthalsäure (1:2:3) liefert. Folglich muss die NO_2 -Gruppe im zweiten Kern sein. [Derivate der α -Naphtoësäure liefern bekanntlich Phtalsäure, solche der β -Naphtoësäure Benzoltricarbonsäure, indem im ersten Falle der in der α -Stellung die Carboxylgruppe enthaltende Kern verbrannt wird, während im anderen Falle der in β -Stellung die Carboxylgruppe tragende Kern vor Oxydation geschützt ist, so dass der zweite, mit ihm verbundene Kern verbrannt wird.] Nun lässt sich durch Erhitzen mit Natronkalk die CO_2 abspalten und es resultirt ein Nitronaphtalin, das reducirt α -Naphtylamin liefert; folglich kann die Constitution 1:5 oder 1:8 sein. Weiter gibt die Säure in überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. 1,3) heiss gelöst, mit Wasser gefällt und unkrystallisirt, das von Beilstein und Kurbatow beschriebene 1:5 Dinitronaphtalin, dessen Constitution eine weitere

¹ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 164 und 241—244.

Stütze in der Ueberführbarkeit in das Dichlornaphtalin ¹ findet. Die Constitution dieser Nitronaphtoësäure ist somit 5 : 1.

Die zweite Nitro- α -Napththoësäure vom Schmelzpunkt 215° bildet bei der Oxydation ebenfalls Nitrophthalsäure, wodurch die Stellung der Nitro- und Carboxylgruppe in verschiedenen Kernen bewiesen ist; ferner entsteht bei der Elimination von Carboxyl durch Natronkalk und Reduction des auf diese Weise entstandenen Nitronaphtalins- α -Naphtylamin; folglich kann die Constitution dieser Verbindung nur 1 : 5 oder 1 : 8 sein. Da aber ihre Amido-Verbindung ein inneres Anhydrit bildet, was nach Bayer ² durch die Bildung eines fünfgliedrigen neuen Ringes nur bei 1 : 8 oder Peristellung stattfinden kann, so ist damit die 1 : 5 Stellung ausgeschlossen, und 1 : 8 Stellung festgestellt.

Die Amidosäure liefert unter Wasseraustritt das Anhydrit oder Carbostyryl: Eckstrand ³



Der Nachweis der Constitution ⁴ der β -Säuren war indess nicht so erfolgreich. Zur Untersuchung auf die Constitution wurden die Nitro- β -Napththoësäuren 1. vom Schmelzpunkt 293° und 2. vom Schmelzpunkt $287-288^{\circ}$ genommen, welche sich vorwiegend bei der Nitrirung von β -Napththoësäure bilden, während die drei letzteren

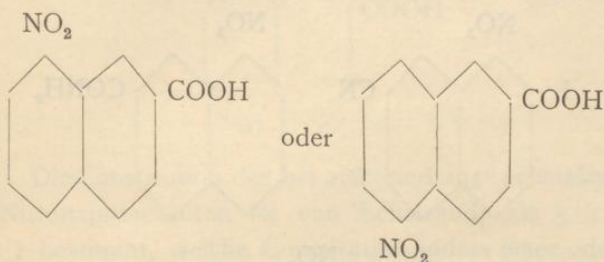
¹ Atterberg. Ber. 9, 1188. — Cleve Ber. 9, 1139.

² Ber. 18, 2278.

³ Journ. f. pr. Chem. Jahrg. 38, S. 160.

⁴ Journ. f. pr. Chem. Jahrg. 38, S. 271.

in untergeordneten Mengen auftreten. Eine Oxydation führte bei beiden Nitro- β -Naphthoësäuren zu Benzotricarbonsäuren; der die COOH-Gruppe in β -Stellung enthaltende Kern bleibt intact, folglich muss die NO₂ im zweiten Kern sein. Die Eliminirung der Carboxylgruppe durch Erhitzen mit Natronkalk führte zu Nitrophthalin, das reducirt α -Naphthylamin lieferte. Folglich sind beiden Säuren nach Eckstrand die Formeln zuzuschreiben



welche Formel indess dieser oder jener von beiden Säuren zukommt, ist unentschieden.

Die Eckstrand'sche¹ 1 : 5 Nitro- α -Naphthoësäure vom Schmelzpunkt 239° ist identisch mit der Graeff'schen² vom Schmelzpunkt 241—242°, so dass das Graeff'sche α -Nitril³ vom Schmelzpunkt 205° die Constitution 1 : 5 hat, ebenso ist die Graeff'sche β -Nitronaphthoësäure⁴ vom Schmelzpunkt 295° identisch mit der Eckstrand'schen⁵ von 293°, dem folglich ein bei 172—173° schmelzendes Nitril⁶ entspricht.

Nach dem hier Gesagten sind nur zwei α -Nitronaphthoësäuren mit Sicherheit bekannt, während die Con-

¹ Journ. f. pr. Chem. Jahrg. 38, S. 241.

² Ber. XVI, 2250.

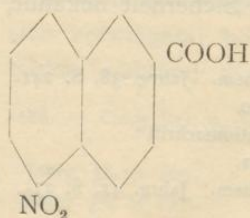
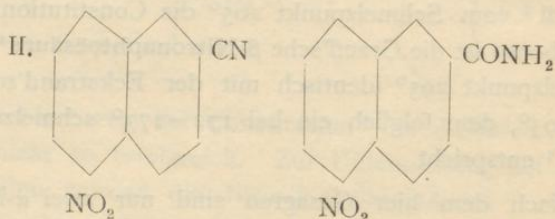
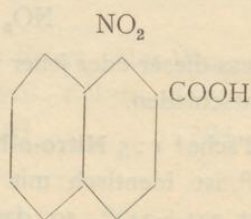
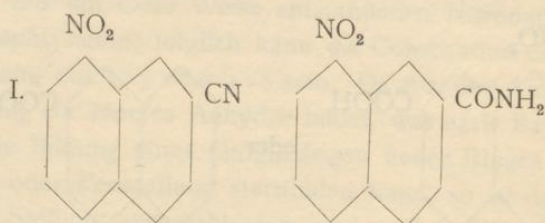
³ Graeff „Habilitationsschrift“.

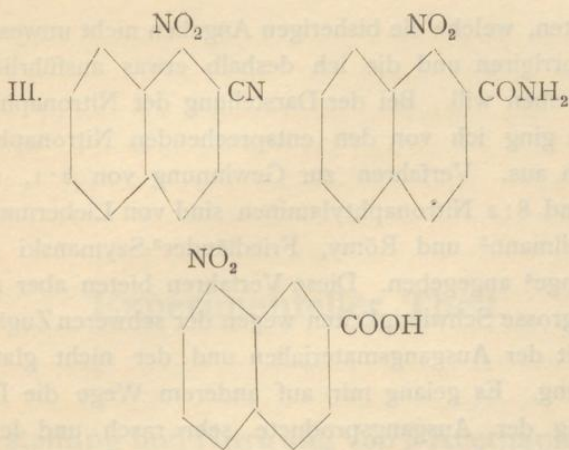
⁴ Ber. XVI, 2252.

⁵ Journ. f. pr. Chem. Jahrg. 42, S. 275.

⁶ Ber. 16, 2248.

stitution der β -Nitronaphtoësäuren noch nicht sicher bestimmt ist. Es schien desshalb wünschenswerth zur Darstellung von β -Nitronaphtoësäuren von absolut sicherer Constitution einen anderen Weg einzuschlagen und von Nitro- β -Naphthylaminen von bekannter Constitution auszugehen. Nach diesem Verfahren habe ich einige Säuren und Nitrile dargestellt. Es sind das die Verbindungen von folgender Constitution:





Die Constitution der bei 288° und 295° schmelzenden β -Nitronaphtoësäuren ist von Eckstrand¹ als 5:2 oder 8:2 bestimmt, welche Constitution indess einer oder der zweiten Nitrosäure zukommt ist nicht bekannt. Der Eckstrand'schen β -Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 293° entspricht ein Nitril vom Schmelzpunkt $172-173^{\circ}$ ². Meine Nitronaphtoësäure 5:2 hat den Schmelzpunkt $286-287^{\circ}$ und entspricht ihr ein Nitril vom Schmelzpunkt 168° ; meine Nitronaphtoësäure 8:2 schmilzt bei 295° , während ihr ein Nitril vom Schmelzpunkt 143° entspricht. Es ist also meine β -Nitronaphtoësäure 5:2 identisch mit der Eckstrand'schen β -Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 293° und meine 8:2 β -Nitronaphtoësäure identisch mit der Eckstrand'schen β -Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt 288° .

Bei der Darstellung der Ausgangsproducte machte ich ferner eine Reihe von Beobachtungen über die Darstellung und Nitrirung von α - und β -Naphtylamin-

¹ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 278—280.

² Graeff „Dissertation“ und Eckstrand, Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 273.

derivaten, welche die bisherigen Angaben nicht unwesentlich corrigiren und die ich deshalb etwas ausführlicher beschreiben will. Bei der Darstellung der Nitronaphtoö-säuren ging ich von den entsprechenden Nitronaphtyl-aminen aus. Verfahren zur Gewinnung von 2:1, 1:4, 1:2 und 8:2 Nitronaphtylaminen sind von Liebermann¹, E. Lellmann² und Römy, Friedländer³-Szymanski und C. Lange⁴ angegeben. Diese Verfahren bieten aber zum Theil grosse Schwierigkeiten wegen der schweren Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien und der nicht glatten Nitrirung. Es gelang mir auf anderem Wege die Darstellung der Ausgangsproducte sehr rasch und leicht zu gestalten, sowie die Nitrirung einiger erheblich zu verbessern. Die erzielten Resultate seien hier mitgetheilt.

¹ Ann. d. Chem. u. Ph. 183, 232; 211, 64.

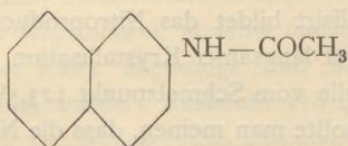
² Ber. 19, 796.

³ Ber. 25, 2076.

⁴ Lange. Patentschrift D. R. P. 58227 vom 6. Sept. 1890. Klasse II.

Experimenteller Theil.

Darstellung und Nitrirung von β -Acetnaphtalid.



Die Darstellung von 1:2 Nitronaphtylamin aus β -Acetnaphtalid wurde zuerst von C. Liebermann¹ und P. Jacobson beschrieben. Sie stellten β -Acetnaphtalid durch 12 stündiges Kochen eines Theiles β -Naphtylamin mit $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Theilen Eisessig dar. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wurde mit Wasser gewaschen. Das nach diesem Verfahren dargestellte β -Acetnaphtalid war mit etwa 10 % bei der Reaction entstandenem Dinaphtylamin verunreinigt und musste durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. β -Acetnaphtalid stellt weisse schöne Blättchen dar, vom Schmelzpunkt 131 — 132° ; Dinaphtylamin (Schmelzpunkt 170°) ist schwerer löslich in Alkohol als ersteres und dadurch zu trennen. Die Nitrirung des β -Acetnaphtalids bot ihnen

¹ Ann. d. Chem. u. Ph. 211. 44.

grosse Schwierigkeiten in Folge der leichten Bildung von grossen Massen schmieriger Producte. Das von ihnen angegebene Verfahren ist folgendes: Je 4,5 gr Acetnaphtalid werden mit 7 gr Eisessig zum Brei verrührt, in welchen unter Abkühlung sehr vorsichtig 2,25 gr abgeblasener, rauchender Salpetersäure unter stetem Umrühren eingetragen werden. Die Temperatur darf 50° C. nicht übersteigen. Die tiefrothen Lösungen aus einer Anzahl im kleinen ausgeführten Reactionen mischt man zusammen und lässt sie an einem kühlen Orte einen Tag stehen. Man findet dann ziemlich beträchtliche Mengen harter hellgelber Krystalle, die man filtrirt und mit Aether einigemal wäscht. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt bildet das Nitroproduct lange gelbe Nadeln oder bei langsamer Krystallisation dicke säulenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 123,5°. Nach dieser Beschreibung sollte man meinen, dass die Nitrirung wenig glatt verläuft und eine schwierige Operation ist. Es gelang mir indess durch Abänderung der Versuchsbedingungen ein wesentlich günstigeres Resultat zu erhalten. Neben dem gesuchten 1:2 Nitroacetnaphtalid bilden sich bedeutende Mengen der Verbindung 8:2, welche leicht zu 8:2 Nitronaphtylamin verseift werden kann, das auf umständlichem Wege und in geringer Ausbeute durch P. Friedländer¹ und Szymanski¹ erhalten worden ist. Ich verfuhr in folgender Weise: 100 gr β -Naphtylamin wurden in 100—120 gr Eisessig und 50—70 gr Essigsäureanhydrid gelöst und so lange gekocht (in der Regel 10—15 Minuten) bis eine abgekühlte feste Probe sich in concentrirter Salpetersäure schön röthlich gelb löste. (Eine dunkle Färbung zeigt, dass noch nicht alles Naphtylamin acetylirt ist.) Es wurde zur Abkühlung stehen gelassen; das

¹ Ber. 25, 2076.

acetylrte Product fiel dann als weisse Krystallmasse aus, die mit Wasser verrieben, filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so dargestellte β -Acetnaphtalid liefert schöne weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 131° — 132° C.

Nitrirung:

90 gr Acetnaphtalid wurden in 120 gr Eisessig suspendirt und unter äusserer Kühlung mit 70 gr gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) allmählich versetzt. Hierbei fand unter Temperaturerhöhung, welche 30 — 40° nicht übersteigen darf, zunächst Lösung statt (braungelb). Nach kurzer Zeit erstarrte indess die braungelbe Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher nach mehrstündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und mit 50% Essigsäure gewaschen wurde. Ausbeute 119 gr.¹

Das röthlich gelbe Rohnitroproduct (Schmelzpunkt 101 — 102°) erwies sich durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel als ein Gemenge verschiedener isomerer Nitroacetnaphtalide, deren Trennung in verschiedener Weise versucht wurde. Das beste Resultat ergab schliesslich folgendes Verfahren: Das Nitroproduct zeigte sich aus zwei Verbindungen bestehend, deren eine in Benzol leicht, eine zweite dagegen schwer löslich war. Kocht man das Nitroproduct mit der dreifachen Menge Benzol und filtrirt lauwarm, so scheiden sich aus dem Filtrate gelbe Krystalle aus vom Schmelzpunkt 119 bis 120° , die fast reines α -Nitro- β -Acetnaphtalid darstellen

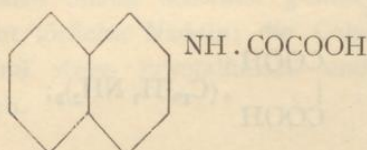
¹ Es kann auch folgendes Verfahren eingeschlagen werden: 100 gr β -Naphthylamin werden mit 100 gr Eisessig und 70 gr Essigsäureanhydrid acetylrte, worauf die abgekühlte Krystallmasse direct mit 75 gr gewöhnlicher Salpetersäure (1,4) nitrirt wird. Die vorherige Reinigung des Acetnaphtalids liefert indess ein schöneres Nitroproduct —

und durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein gewonnen werden können. Ausbeute 50% des angewandten Acetnaphtalides. Schwieriger ist die Reinigung des in Benzol schwer löslichen Rückstandes. Sie gelingt durch mehrfaches Auskochen mit wenig Xylol und Krystallisation des ungelösten Rückstandes aus Aceton oder Chloroform. Hierbei werden grünlich gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 195° erhalten, die sich als identisch erwiesen mit dem von Friedländer und Szymanski beschriebenen 8:2 Nitroacetnaphtalide; sie geben beim Verseifen mit Schwefelsäure (1:1) 8:2 Nitronaphtylamin prächtig rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 104° . Das 8:2 Nitronaphtylamin lässt sich nach diesem Verfahren weit bequemer darstellen als nach Friedländer und Szymanski. Die Ausbeute an diesem Nitroacetnaphtalid kann durch Anwendung stärkerer Salpetersäure bei der Nitrirung gesteigert werden. Die Nitrirung muss dabei jedoch unter starker Kühlung (Temperaturmaximum 30° C.) vor sich gehen. Die Verseifung des 1:2 Nitroacetnaphtalides gelingt am besten nach Liebermann¹ mit alkoholischem Kali: vier Theile Nitroacetnaphtalid, heiss in Alkohol gelöst, werden mit einem Theile alkoholischem Kali $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade gekocht und zum Schlusse mit der zweifachen Menge Wasser versetzt und stehen gelassen; es wird filtrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das 1:2 Nitronaphtylamin giebt schöne orangerothe Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 126° . Die Ausbeute ist gut. Es bilden sich also bei der Nitrirung von β -Acetnaphtalid zwei isomere Nitroacetnaphtalide: 1:2 und 8:2 (erstes in vorheischender Menge), welch letzteres von Liebermann nicht erwähnt wird.

¹ Ann. d. Chem. und Ph. 211, 62.

Auch ist die von mir angewandte Methode der Acetylierung und Nitrierung bequemer und ergibt bessere Resultate. Eine genau nach den Angaben von C. Liebermann und P. Jacobson ausgeführte Nitrierung des β -Acetnaphtalids ergab ebenfalls die Bildung von 8:2 Nitroacetnaphtalid.

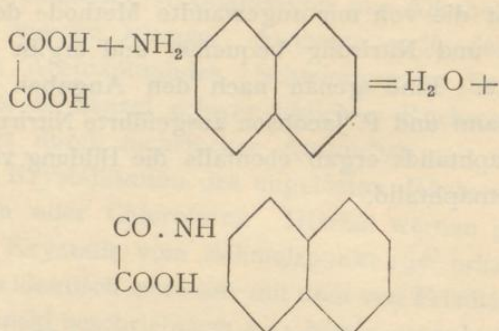
Darstellung und Nitrierung von β -Naphtyloxaminsäure.



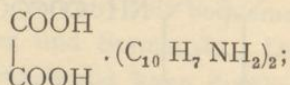
Nach den günstigen Resultaten, welche C. Lange¹ beim Nitriren von α -Naphtylamin in Form der α -Naphtyloxaminsäure (M. Ballo)² erzielte, versuchte ich, ob sich nicht durch Nitriren der bisher noch unbekannten β -Naphtyloxaminsäure die 1:2 Nitronaphtylaminverbindung einheitlich darstellen lassen werde. Obgleich die Versuche zu keinem recht befriedigenden Resultate führten, mögen sie hier dennoch mitgetheilt sein. 200gr Oxalsäure werden mit 70gr β -Naphtylamin etwa 1—1½ Stunde bei 140—150° geschmolzen. Unter Wasser-Abspaltung verbindet sich dabei die Oxalsäure mit β -Naphtylamin zu β -Naphtyloxaminsäure nach folgendem Schema:

¹ Patentschrift No. 58 227 D. R. P. Darstellung des 1:4 Nitronaphtylamins.

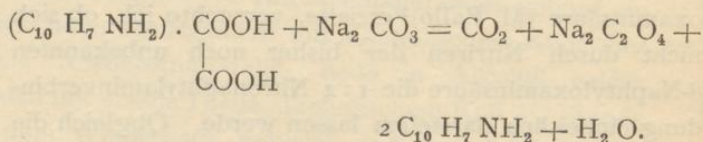
² Ber. 6. 247.



Bei kürzerer Einwirkung bildet sich viel oxalsaures Naphtylamin:



das durch Soda oder Alkalien sich zu oxalsaurem Natrium umsetzt unter Abscheidung von β -Naphtylamin:



Die fein pulverisirte Schmelze wird behufs Entfernung freier Oxalsäure in warmes Wasser eingetragen. Nach einiger Zeit wird filtrirt und der Rückstand mit Soda bis zur alkalischen Reaction in der Wärme versetzt. Es bildet sich dabei das Natriumsalz der β -Naphtyloxaminsäure (das vorhandene oxalsaure Naphtylamin wird in oxalsaures Natrium und Naphtylamin gespalten). Die β -Naphtyloxaminsäure wird durch Krystallisation ihres Natriumsalzes aus heissem Wasser oder Auskochen mit Alkohol gereinigt, bis eine Probe mit con-

centrirter Salpetersäure versetzt, sich schön röthlichgelb färbt (dunkle Färbung deutet auf die Anwesenheit von freiem β -Naphtylamin).

Aus dem Natriumsalz der Naphtyloxaminsäure wird die freie Säure durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure erhalten. Aus verdünntem Essig umkrystallisirt, bildet sie schöne weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 190° , die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser dagegen schwer löslich sind. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 gr. Die Salze der Naphtyloxaminsäure sind schön krystallisirbar; die Natrium- und Ammoniumsalze bilden schwach gelblich weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln; die Calcium- und Bariumsalze sind weiss krystallinisch und in Wasser schwer löslich.

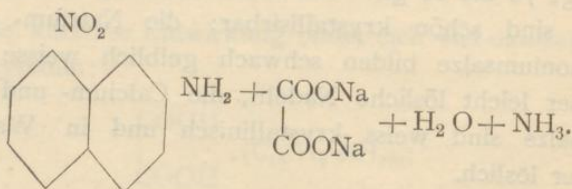
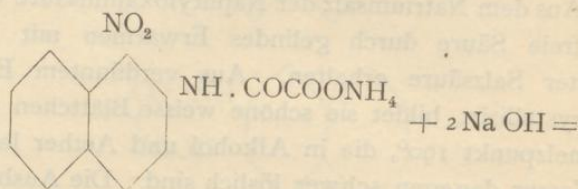
Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,477 %	66,43 %
N = 6,514 „	6,86 „
H = 4,186 „	4,4 „

Nitrirung:

Die Nitrirung geschieht durch Eintragen der trocknen, fein pulverisirten Substanz in den 4—5fachen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure (vom spec. Gew. 1,4). Die ersten Portionen lösen sich röthlich gelb auf, zum Schlusse wird die ganze Masse breiartig. Die Temperatur darf $30 - 40^{\circ}$ nicht übersteigen, sonst bilden sich harzige Massen. Es wird einige Zeit stehen gelassen, mit Wasser versetzt und filtrirt. Der Rückstand wird zur Reinigung in verdünntem Ammoniak gelöst und die

heisse Lösung mit verdünnter Natronlauge verseift. Dabei spaltet sich Oxalsäure ab und es resultirt ein Nitronaphtylamin:



Es wird mit Natronlauge so lange gekocht als noch Abscheidung erfolgt. Aus Alkohol umkrystallisirt bekommt man das Nitronaphtylamin in orangerothern Nadeln vom Schmelzpunkt $122-123^\circ$. Nach Liebermann¹ hat das 1:2 Nitronaphtylamin einen Schmelzpunkt von 127° , nach Meldolla² $123-124^\circ$.

Darstellung von α -Naphtyloxaminsäure.

α -Naphtyloxaminsäure wurde bis jetzt auf sehr umständlichem Wege nach Ballo³ aus oxalsaurem Aethyl-ester- und α -Naphtylamin dargestellt. Nach Ballo

¹ Ann. d. Chem. u. Ph. 211, 64.

² Soc. 47, 520.

³ Ber. 6, 277.

werden gleiche Theile von oxalsaurem Aethyläther und α -Naphtylamin mit etwas Alkohol etwa 3 Stunden in geschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt der Röhreninhalt zu einem Krystallbrei, der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet sich hierbei naphtyloxaminsaures Naphtylamin, welches durch Säuren in α -Naphtylamin und Naphtyloxaminsäure zerlegt wird. Um nun bequemer die reine α -Naphtyloxaminsäure in grossen Mengen zu erhalten (Beimengungen von Naphtylamin machen das Product für die Nitrirung auf Mono-(1:4)- und Di-(1:2:4)-Nitronaphtylamin unbrauchbar in Folge der Bildung von dunklen Oxydationsproducten, die nicht zu entfernen sind), verfuhr ich folgendermassen: 70 gr α -Naphtylamin werden mit 200 gr Oxalsäure in einem Tiegel 1—1½ Stunden bei 140—145° geschmolzen; darauf wird zur Abkühlung stehen gelassen, und die Schmelze mit Wasser fein zerrieben. Die pulverisirte Masse wird zur Befreiung von zurückgebliebener Oxalsäure in warmes Wasser eingetragen; sodann filtrirt man und versetzt den Rückstand in der Wärme mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction. Es bildet sich das Natriumsalz der α -Naphtyloxaminsäure; das vorhandene oxalsaure Naphtylamin wird in Natriumoxalat und Naphtylamin gespalten. Jetzt wird filtrirt und mit kaltem Wasser gut nachgewaschen; der das naphtyloxaminsaure Natrium enthaltende Rückstand wird dann behufs Befreiung von Naphtylamin aus heissem Wasser umkrystallisirt oder mit Alkohol so lange ausgekocht, bis eine Probe mit concentrirter Salpetersäure versetzt keine Bildung von dunklen Producten mehr zeigt. (Abwesenheit von α -Naphtylamin.) In der Wärme scheidet sich aus dem Natriumsalze durch verdünnte Salzsäure die Säure aus, die

aus Essig umkrystallisirt in Form von schönen weissen Krystallen vollständig rein erhalten werden kann. Die Nitrirung bei mittlerer Temperatur ($30-40^{\circ}$) führt zu Mononitronaphtylamin (1:4) (Lange)¹, beim Kochen zu Dinitronaphtylamin (1:2:4).

Darstellung und Nitrirung von α -Acetnaphtalid.

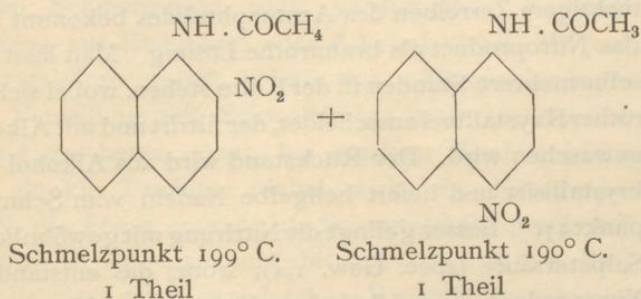
α -Acetnaphtalid stellte Liebermann² durch 4 bis 5tägiges Kochen von 400 gr α -Naphtylamin mit 500 gr Eisessig dar. Die in Kälte erstarrte Masse wurde mit Wasser verrieben und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Obwohl das Acetnaphtalid in Wasser nur wenig löslich und durch seine voluminöse Ausscheidung beim Erkalten das Umkrystallisiren und Filtriren sehr beschwerlich machte, so hielt doch Liebermann diese Darstellungsmethode für das einzige Mittel, um das Acetnaphtalid von Harz und Farbstoff ganz rein zu erhalten. Schmelzpunkt 159° . Liebermann nitrirte eine concentrirte Acetnaphtalidlösung in Eisessig mit abgeblasener, rauchender Salpetersäure (1 Theil Salpetersäure auf 3 Acetnaphtalid) bei niedriger Temperatur. Nach 18 Stunden schieden sich gelbe Krystalle aus, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt $171-172^{\circ}$ zeigten.

Aus der Lauge schieden sich noch bei 190° schmelzende Krystalle aus, die als 1:4 Nitroacetnaphtalid erkannt wurden. Die anfangs als homogen betrachteten gelben Krystalle zeigten sich in Folge ihres verschiedenen Verhaltens bei der Verseifung als nicht einheitlich; es bildeten sich nämlich dabei zwei verschiedene Naphtole,

¹ Patentschrift No. 58 227 D. R. P.

² Ann. d. Chem. u. Ph. 183, 232.

wovon das eine bei 164° schmolz, während das andere in geringer Menge gebildete, einen Schmelzpunkt von 128° zeigte. E. Lellmann¹ und K. Römy fanden, dass die gelben bei 171° schmelzenden Krystalle ein molekulares Gemisch von gleichen Theilen o- und p-Nitroacetnaphtalid darstellen.



die zusammen die bei 171° schmelzenden gelben Krystalle liefern. Eine Trennung durch Krystallisation ist nicht möglich, denn beide Theile krystallisiren zusammen in einer Form, wohl aber eine solche auf chemischem Wege. Sie fanden, dass das β -Nitroacetnaphtalid leichter wie die o-Verbindung zu Nitronaphtylamin verseift wird. Sie lösten die gelben Krystalle in Alkohol, gaben die berechnete Menge Kali hinzu und kochten etwa $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach einigem Stehen fiel das 1 : 4 Nitronaphtylamin aus und wurde abfiltrirt. Aus der Lauge schied sich später das o-Nitroacetnaphtalid in gelben bei 199° schmelzenden Nadelchen aus, welches mit alkoholischem Kali im Rohr eingeschmolzen das 2 : 1 Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt 144° gab, wobei sich etwas Naphtol bildete. Das α -Acetnaphtalid stellte ich auf folgende Weise dar: 100 gr Naphtylamin werden mit 200 gr Eisessig

¹ Ber. 19, 796.

und 100 gr Essigsäure-Anhydrid etwa 10 Minuten siedend erhalten, sodann zur Abkühlung stehen gelassen, wobei sich eine weisse Krystallmasse des Acetnaphtalides abscheidet¹, die mit einer Mischung von 35 gr, abgeblasener, rauchender Salpetersäure und 35 gr Eisessig unter Kühlung langsam versetzt wird. Nach tüchtigem Zerreiben des Acetnaphtalides bekommt man das Nitroproduct als braunrothe Lösung. Man lässt dieselbe mehrere Stunden in der Kälte stehen, wobei sich ein rother Krystallbrei ausscheidet, der filtrirt und mit Alkohol gewaschen wird. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisirt und liefert hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Besser gelingt die Nitrirung mit gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1,4), wobei das entstandene Nitroproduct, aus Alkohol umkrystallisirt feine, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 167° liefert. Aus der Mutterlauge, wie aus dem Alkohol, der zum Waschen der gelben Krystalle verwendet wird, scheiden sich nach einiger Zeit bräunlich weisse verfilzte Nadeln aus die aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 186° zeigen und beim Verseifen mit Schwefelsäure (1:1) 1:4 Nitronaphtylamin geben, folglich p-Nitroacetnaphtalid repräsentiren. Die Ausbeute an p-Nitroacetnaphtalid betrug etwa $\frac{1}{4}$ der Masse der gelben Krystalle. Das p-Nitroacetnaphtalid löst sich in Essig und Alkohol sehr leicht auf. 70 gr der bei 167° schmelzenden gelben, durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gut gereinigten Krystalle, versetzte ich in heisser alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Kali und kochte kurz auf dem Wasserbade.

¹ Das Acetnaphtalid kann daraus durch Verreiben mit Wasser, Filtriren und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol vollständig rein erhalten werden.

Nach einiger Zeit schieden sich hellgelb schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 196° ab, während später aus der Lauge ein nicht homogenes rothgelbes Product von unconstantem Schmelzpunkt nachkrystallisirte. Das erste bei 196° schmelzende Product erwies sich unter dem Mikroskope als vollkommen einheitlich und änderte seinen Schmelzpunkt nach wiederholten Krystallisationen aus Essigsäure oder Alkohol nicht. Mit (1:1) Schwefelsäure verseift, lieferte es 2:1 Nitronaphtylamin. Die Verseifung mit Schwefelsäure muss äusserst vorsichtig geschehen, denn bei starkem Kochen bilden sich dunkle Producte (dabei wirkt die Nitrogruppe durch die heisse concentrirte Schwefelsäure oxydirend). Es wird so lange gekocht, bis sich alles roth löst. Nach dem Erkalten scheiden sich schöne Krystalle des schwefelsauren Salzes aus, das mit Wasser (vollständiger mit Ammoniak) zersetzt wird und rothgelbe Flocken liefert, die aus Alkohol umkrystallisirt prächtige gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt $141-142^{\circ}$ geben. Es ist das das Nitronaphtylamin 2:1.¹ (Nach Lellmann ist der Schmelzpunkt 144° .) Ein Gemisch aus gleichen Theilen O-Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 196° und der bei 186° schmelzenden para-Verbindung, aus Alkohol umkrystallisirt, gab bei 168° schmelzende gelbe Krystalle. Dadurch sind die Angaben von F. Lellmann und K. Römy zum grössten Theile bestätigt.

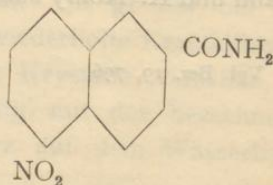
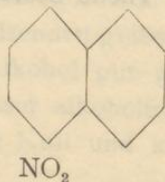
¹ Vgl. Ber. 19, 796.

Ueber

- I. 5:2 Nitronaphtonitril, -Amid u. -Säure.
- II. 8:2 Nitronaphtonitril, -Amid u. -Säure.
- III. 1:2 Nitronaphtonitril, -Amid u. -Säure.

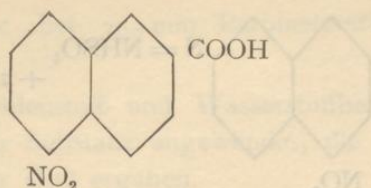
Zur Darstellung des 2:5 Nitronaphtonitrils, -Amids und -Säure ging ich von 5:2 Nitronaphtylamin aus, das von Friedländer und Szymanski¹ dargestellt worden ist. Die Constitution dieses Nitronaphtylamins zu 5:2 ist aus den Beziehungen zu dem entsprechenden Dichlornaphtalin und Chlornaphtol festgestellt.²

5:2 Nitronaphtonitril, -Amid und -Säure.

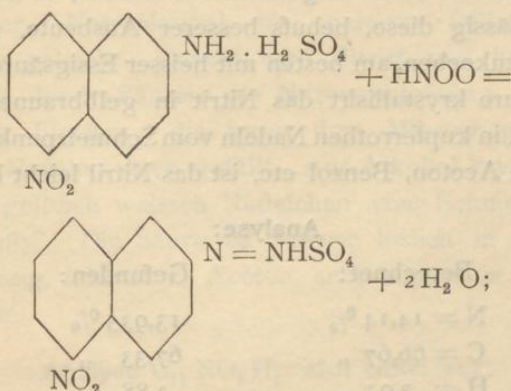


¹ Ber. 25, 2076.

² Friedländer und Szymanski Ber. 25, 2080—2081. Erdmann und Fittig. Ann. d. Chem. und Ph. 247, 379.

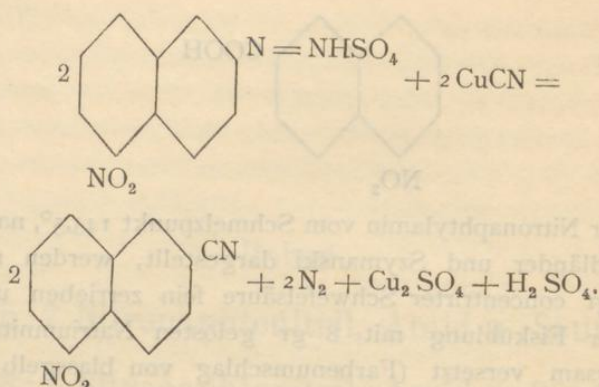


20 gr Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt $143,5^{\circ}$, nach Friedländer und Szymanski dargestellt, werden mit 10 gr concentrirter Schwefelsäure fein zerrieben und unter Eiskühlung mit 8 gr gelösten Natriumnitrits langsam versetzt (Farbenumschlag von blassgelb in rothgelb) und unter fortwährendem Umrühren etwa eine Stunde stehen gelassen.¹ Unterdessen bereitet man eine Kupfercyankaliumlösung, in welche die abfiltrirte Diazoflüssigkeit allmählich eingetragen wird.² Die Reaction findet unter Schäumen (Entwicklung von Stickstoff) nach folgendem Schema statt:



¹ Besser diazotirt sich das Nitronaphtylamin, wenn es fein vertheilt ist. (Aus der Schwefelsäureverbindung durch Ammoniak flockig abgeschieden.)

² Diese Kupfercyankaliumlösung wird dargestellt durch Eintragen von 30 gr Cyankalium in eine heisse Lösung von 25 gr Kupfersulfat in 150 gr. Wasser.



Es wird einige Zeit stehen gelassen¹ und mittelst Luftpumpe oder schneller durch ein Colirtuch filtrirt. Das Rohnitril wird mit Wasser auf dem Filter gewaschen und aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisirt, wobei eine schwarze harzige Masse zurückbleibt, die noch viel Nitrit eingeschlossen enthält; es ist daher zweckmässig diese, behufs besserer Ausbeute, einmal auszukochen, am besten mit heisser Essigsäure. Aus Essigsäure krystallisirt das Nitrit in gelbbraunen, aus Alkohol in kupferrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Auch in Aceton, Benzol etc. ist das Nitril leicht löslich.

Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,14 %	13,935 %
C = 66,67 „	67,33 „
H = 3,03 „	3,88 „

Zur Stickstoffbestimmung wurden 0,199 gr Substanz angewendet.

¹ Behufs besserer Filtrirung kann man die ganze Masse auf 60–70° erhitzen, was jedoch den Nachtheil hat, dass das Nitrit auch nach wiederholter Krystallisation etwas dunkler gefärbt erscheint.

N = 24,2 cc bei 753 mm Barometerstand und $t = 17,5^{\circ} \text{C}$.

Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurden 0,143 gr Substanz angewendet, die 0,353 gr CO_2 und 0,05 gr H_2O ergaben.

Verseifung des Nitrils zu Amid und Säure.

Das Nitril wird in etwa der 3—4fachen Menge Schwefelsäure (1:1) gelöst und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei $140\text{--}150^{\circ}$ erhitzt. Schon beim Kochen, sicher aber bei einigem Stehen fällt ein braungelbes Product aus, das aus Aceton in bräunlichgelben Nadeln, vom Schmelzpunkt $261\text{--}263^{\circ}$ krystallisirt. Es ist das wahrscheinlich das Amid der Nitronaphtoësäure, da es in Alkalien unlöslich ist. Zur weiteren Verseifung wird das Amid mit Wasser versetzt, filtrirt, und der Rückstand mit 10%iger Natronlauge¹ bis nahezu vollständiger Lösung gekocht. Darauf wird filtrirt und aus dem Filtrate durch Säuren die Nitronaphtoësäure in fast weissen Flocken, die unter dem Mikroskope feine weisse Nadeln zeigen, gefällt. Aus Alkohol krystallisirt sie in gelblich weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt $286\text{--}287^{\circ}$. Die Säure ist schwer löslich in Alkohol und Essig, leichter in Aceton, sehr schwer in heissem Wasser.

Analyse $\text{C}_{11}\text{NO}_4\text{H}_7$. Mol Gew. 217:

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,45 %	7 %
C = 60,83 %	60,283 %
H = 3,226 %	3,57 %

¹ Starke Natronlauge führt zu dunklen Producten.

0,131 gr Substanz lieferten 0,2895 gr Kohlensäure und 0,041 gr Wasser. Für die Stickstoffbestimmung ergaben 0,168 gr Substanz

9,6 cc. N bei $b = 751$ mm, $t = 22,5^{\circ}$

Salze:

Das Barium der Säure ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in schönen gelblichweissen Nadeln. Das Kupfersalz ist amorph und weisslichblau, das Silbersalz amorph und gelatinös. Die Ammonium- und Natriumsalze bilden gelblichweise, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln; verdünnte Lösungen dieser Salze zeigen eine gelbe, concentrirte eine gelbbraune Farbe. Die Säure wird schwer esterificirt.

Ueber 8 : 2 Nitronaphtonitril, -Amid und -Säure.

Das 8 : 2 Nitronaphtylamin habe nach dem auf Seite 20—24 beschriebenen Verfahren durch Nitrirung von β -Acetnaphtalid dargestellt. Die Gewinnung des 8 : 2 Nitronaphtylamines nach dieser Methode hat vor derjenigen von Friedländer und Szymanski¹ den grossen Vorzug einer leichteren Zugänglichkeit und grösserer Ausbeute. Die Constitution dieses Nitronaphtylamins ist aus den Beziehungen zu dem entsprechenden Dichlornaphtalin und Chlornaphtol festgestellt².

12 gr reinen Nitronaphtylamins (Schmelzpunkt 104°) werden in ziemlich concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Ammoniak, flockig fein vertheilt, gefällt³.

¹ Ber. 25, 2076.

² Erdmann und Fittig, Ann. d. Chem. u. Ph. 247, 379.

³ Diese Operation musste vorgenommen werden, da das krystallisirte Nitronaphtylamin schwerer als das flockige, fein vertheilte bei der Diazotirung angegriffen wird.

Es wird filtrirt und einigemal mit Wasser nachgewaschen. Der Rückstand wird in 450 gr Wasser suspendirt mit 18 gr. concentrirter Salzsäure versetzt (Farbenumschlag von roth in gelbbraun); darauf werden unter fortwährendem Umrühren 5 gr¹ 90% Natriumnitrit in 30 gr Wasser gelöst zugegeben (Farbenumschlag von gelbroth in roth). Das Diazoprodukt gibt mit β -Naphtholdisulfosäure (R) combinirt eine prachtvoll rothe Färbung. Nach einer Stunde wird die filtrirte Diazolösung in eine Kupfercyanürlösung, bestehend aus 17 gr Kupfersulfat in 110 gr Wasser und 19 gr Cyankalium, gegossen. Die Nitrilbildung geht rasch unter Schäumen vor sich. Nach der Filtration und dem Auswaschen mit Wasser erscheint der Rückstand auch hier, wie bei anderen Nitrilen, als harzige dunkle Masse, woraus das Nitril durch Auskochen mit Essigsäure gewonnen wird. Aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt erscheint das Nitril in hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 143°, welche in Alkohol, Essigsäure, Benzol, Aceton etc. leicht löslich sind.

Analyse für Stickstoff:

Gefunden 14,64% . Berechnet 14,14% .

0,117 gr Substanz gab 14,4 cc. N bei 14° C und 750 mm, woraus sich 14,64% N berechnen.

Verseifung des Nitrils zu Amid.

Man löst das Nitril in der etwa 3—5 fachen Menge Schwefelsäure (1 : 1) und kocht die rothgefärbte Lösung einige Zeit, wobei zu concentrirte Schwefelsäure zu vermeiden ist, da dieselbe zu dunklen Oxydationsproducten führt. Schon in der Hitze, sofort aber nach

¹ Bei dieser Menge Nitrit bleibt etwas Nitronaphtylamin unangegriffen; ein geringer Ueberschuss von Nitrit ist zweckmässig.

einigem Stehen, fällt ein rothgelber krystallinischer Körper aus, der mit Wasser versetzt hellbraune Flocken liefert; diese werden filtrirt und aus Alkohol oder Aceton umkrystallisirt, wobei man bräunlich gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 218° erhält. Dieses Product ist in Alkalien in der Kälte nicht löslich; es ist also wahrscheinlich ein halb verseiftes Nitril oder ein Nitronaphtoëamid. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass hier wirklich das Amid vorliegt.

Analyse:

Berechnet:

10,29% N

Gefunden:

10,147%

0,094 gr Substanz lieferten 8,2 cc N bei 15° C und $b = 751$ mm.

Bei langem Behandeln des Amids mit Schwefelsäure bekommt man ein krystallisirtes, gelbbraunes bei 258° — 260° schmelzendes Product, das wahrscheinlich schon ein Gemisch von Amid mit Säure repräsentirt.

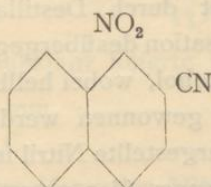
Verseifung des Amids zur Säure.

Das Amid wird mit verdünnter Natronlauge gekocht; die Natronlauge darf nicht zu concentrirt sein, da sich sonst dunkle Schmier bilden. Der grösste Theil des Amids geht dabei unter Bildung des Natriumsalzes in Lösung; verdünnte Lösungen zeigen eine gelbe, concentrirte eine gelbbraune Farbe. Es wird abgekühlt, filtrirt und durch Säuren die Nitronaphtoësäure als fast weisse Flocken ausgeschieden, welche unter dem Mikroskope als Nadeln zu erkennen sind. Aus Alkohol krystallisirt diese Säure in astförmig gruppirten hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 295° ; sie bräunt sich schon, wahrscheinlich unter theilweiser

Zersetzung, bei 260° und löst sich schwer in Alkohol, besser in Aceton, in Wasser dagegen sehr gering; in Alkalien ist die Säure ziemlich leicht löslich und wird durch Säuren, namentlich in der Wärme aus diesen Lösungen krystallinisch ausgeschieden.

Darstellung des 1:2 Nitronaphtonitrils aus 1:2 Nitronaphtylamin

(nach Sandmeyer)¹



42 gr reinen 1:2 Nitronaphtylamins vom Schmelzpunkt $126-127^{\circ}$ werden in einer Mischung von 46,2 gr gewöhnlicher concentrirter Salzsäure (33%) und 1125 gr Wasser suspendirt und langsam unter stetem Umrühren mit einer Lösung von 16 gr 90% Natriumnitrits in 90 gr Wasser versetzt. Die Farbe der Diazoflüssigkeit schlägt in roth um². Es wird etwa eine Stunde unter fortwährendem Rühren stehen gelassen, wobei indess nur sehr wenig in Lösung geht. Die abfiltrirte Diazoflüssigkeit wird in eine Kupfercyanürlösung, bestehend aus 55,5 Kupfersulfat in 360 gr Wasser und 60 Cyankalium gegossen, wobei unter Schäumen eine ziemlich heftige Reaction stattfindet. Unter häufigem Umrühren

¹ Ber. 18 I., 1494.

² Besser geht die Diazotirung, wenn man das Nitronaphtylamin in fein vertheiltem Zustande anwendet, was leicht aus der schwefel- oder salzsauren Verbindung durch Versetzen mit Ammoniak in Form von feinen Flocken zu erhalten ist.

trägt man die ganze Diazoflüssigkeit ein, lässt etwas stehen und filtrirt darauf. Der Rückstand, in dem das gebildete Nitril neben Kupfercyanür etc. vorhanden ist, wird behufs Gewinnung des reinen Nitrils am besten einigemal mit Essigsäure ausgekocht und heiss filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrate das Nitril krystallinisch aus. Aus Alkohol einigemal umkrystallisirt bildet es gelbbraune Nadeln vom unconstanten Schmelzpunkt. Vermuthlich ist dies eine Doppelverbindung des Nitrils mit Kupfercyanür. Die Reinigung desselben geschieht durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisation des übergegangenen Productes aus Benzol oder Alkohol, wobei hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 101° gewonnen werden. Da das nach diesem Verfahren dargestellte Nitril in Folge der unvollkommenen Diazotirung (der grösste Theil des Nitronaphtylamins bleibt unangegriffen zurück) eine schlechte Ausbeute lieferte, versuchte ich, um diese zu steigern, eine kalte alkoholische Lösung des Nitronaphtylamins zu diazotiren, in der Vermuthung, dass die Diazotirung in Lösung vollständiger vor sich gehen werde, als in einer Suspension.

14 gr Nitronaphtylamin wurden in so viel Alkohol heiss gelöst, dass es beim Erkalten nicht ausfiel. Nachdem die Lösung eine gewöhnliche Temperatur angenommen hatte, versetzte ich sie mit 21 gr concentrirter Salzsäure, wobei fast gar nichts ausfiel, und fügte dann 8 gr Nitrit in Wasser gelöst zu. Das Diazoprodukt blieb in Lösung. Dann wurde Wasser bis zu einem Volumen von etwa 600 cc zugesetzt und die Flüssigkeit von der geringen ausgefallenen harzartigen hellen Masse abfiltrirt. Das Filtrat wurde in eine Cyankalilösung gebracht und nach beendeter Reaction filtrirt. Das gebildete, von dunklen Producten eingeschlossene

Nitril wurde mit verdünnter Essigsäure einigemal ausgekocht. Das aus Essigsäure gewonnene Product, aus Alkohol umkrystallisirt, lieferte schöne gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 103° . Die vollständige Reinigung geschah durch Destillation mit Wasserdampf, wobei hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 101° gewonnen wurden, die in Alkohol, Benzol, Essigsäure, Aceton etc. leicht löslich sind. Die Ausbeute ist ziemlich gut.

Stickstoffanalyse.

Berechnet N $14,14^{0/0}$

Gefunden $13,67^{0/0}$

0,113 gr Substanz lieferte 13,4 cc. N.

bei $b = 760 \text{ mm}$

$t = 19^{\circ} \text{ C.}$

Verseifung des Nitrils.

Zur Verseifung des Nitrils wurden zahlreiche Versuche ausgeführt. Die Substanz löst sich unverändert in Schwefelsäure (1:1) und lässt sich damit kochen; auch gegen andere Säuren wie auch Alkalien verhält sie sich indifferent.

Merkwürdigerweise lässt sich das Nitril nur durch Barytwasser verseifen¹; damit gekocht löst sich ein bedeutender Theil desselben auf, während ein anderer zurückbleibt. Der Rückstand liefert, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne röthlich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 171° , die in Essigsäure, Aceton etc. gut löslich, in Alkalien unlöslich sind. Das Product lässt sich bei weiterem Kochen mit Barytwasser gänzlich in Lösung bringen. Aus der verseiften Lösung scheidet

¹ Aehnlich verhält sich das von Weissberg dargestellte 1:4 Nitronaphtonitril, dem diese Verseifungsmethode entnommen ist. (Die Versuche von Weissberg, die im Laboratorium zu Karlsruhe ausgeführt worden sind, sind noch nicht veröffentlicht.)

sich durch Säuren ein krystallinischer Körper aus, der aus Alkohol, besser Chloroform in röthlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 182° krystallisirt. In Alkalien ist er leicht löslich. Das bei 171° schmelzende Product ist offenbar das Nitronaphtoëamid (1:2), während das vom Schmelzpunkt 182° die Säure repräsentirt.

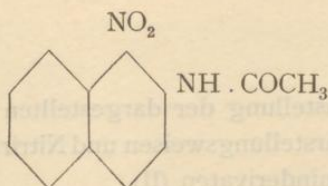
Wie es sich aus dem experimentellen Theile ergibt, ist es nicht schwierig Nitronaphtoësäuren von bestimmter Constitution darzustellen. Es sind dabei einige Beobachtungen gemacht worden, welche die bisherigen wesentlich ergänzen und corrigiren. Bei der Verseifung der Nitrile stellte sich das überstimmende Resultat heraus, dass sich nicht alle gleich verhalten. 1:2 Nitronaphtonitril ist merkwürdigerweise nur durch Barytwasser verseifbar, während die übrigen 8:2 und 5:2 Nitronaphtonitrile auch durch sonstige Verseifungsmittel leicht verseifbar sind.

Die Constitution der Säuren und Nitrile folgt aus derjenigen der entsprechenden Nitronaphtylamine, aus denen sie dargestellt sind. Die Constitution des 1:2 Nitronaphtylamins ist nach C. Liebermann¹ und P. Jacobson in folgender Weise erklärt:

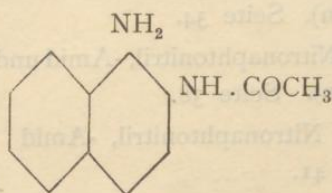
Eliminirt man aus dem Nitronaphtylamin die NH^2 Gruppe, so resultirt ein Nitronaphtalin, das reducirt α -Naphtylamin liefert, folglich befindet sich die NO_2 -Gruppe in α -Stellung. Das entsprechende Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 123° liefert aber bei der

¹ Ann. d. Chem. u. Ph. 211, 67.

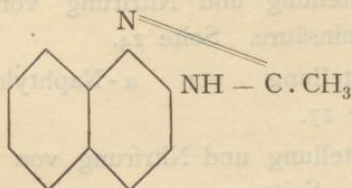
Reduction eine Anhydroverbindung, was nur durch die O-Stellung des NH_2 zu $\text{NH}-\text{COCH}_3$ zu erklären ist: folglich ist die Stellung der NO_2 Gruppe (1) zu NH_2 (2) = 1 : 2



reducirt, liefert



Amidoacetnaphthalid, das sofort in die Anhydroverbindung übergeht:



Die Constitution der 8 : 2 und 5 : 2 Nitronaphtylamine¹ folgt aus derjenigen der entsprechenden Dichlornaphtaline und Chlornaphtole².

¹ Ber. 25, 2076.

² Ann. d. Chem. u. Ph. 247, 379; Erdmann und Fittig.

Zusammenstellung der dargestellten neuen Körper (I) sowie der Darstellungsweisen und Nitrierungsmethoden von Naphtylaminderivaten (II).

- I. a) 5 : 2 Nitronaphtonitril, -Amid und -Säure (nebst Salzen). Seite 34.
- b) 8 : 2 Nitronaphtonitril, -Amid und -Säure (nebst Salzen). Seite 38.
- c) 1 : 2 Nitronaphtonitril, -Amid und -Säure. Seite 41.
- II. a) Darstellung und Nitrierung von β -Acetnaphthalid. Seite 20.
- b) Darstellung und Nitrierung von β -Naphtyloxaminsäure. Seite 24.
- c) Darstellung von α -Naphtyloxaminsäure. Seite 27.
- d) Darstellung und Nitrierung von α -Acetnaphthalid. Seite 30.



N11< 51971632 090

KIT-Bibliothek

