

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitronaphtonitrile, Amide und- Säuren

Spielvogel, Moritz

Karlsruhe, 1895

Darstellung und Nitrierung von α -Acetnaphthalid

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

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.

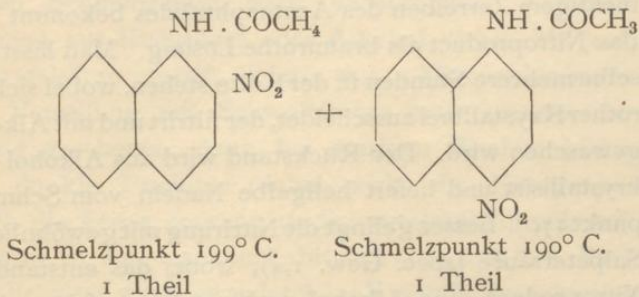
α -Acetnaphtalid stellte Liebermann² durch 4 bis 5tägiges Kochen von 400 gr α -Naphtylamin mit 500 gr Eisessig dar. Die in Kälte erstarrte Masse wurde mit Wasser verrieben und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Obwohl das Acetnaphtalid in Wasser nur wenig löslich und durch seine voluminöse Ausscheidung 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 Acetnaphthalides abscheidet¹, die mit einer Mischung von 35 gr, abgeblasener, rauchender Salpetersäure und 35 gr Eisessig unter Kühlung langsam versetzt wird. Nach tüchtigem Zerreiben des Acetnaphthalides 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-Nitroacetnaphthalid repräsentiren. Die Ausbeute an p-Nitroacetnaphthalid betrug etwa $\frac{1}{4}$ der Masse der gelben Krystalle. Das p-Nitroacetnaphthalid 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 Acetnaphthalid 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-Nitroacetnaphthalid 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.