

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitronaphtonitrile, Amide und- Säuren

Spielvogel, Moritz

Karlsruhe, 1895

Nitrierung

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

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

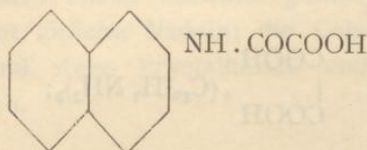
¹ Es kann auch folgendes Verfahren eingeschlagen werden: 100 gr β -Naphthylamin werden mit 100 gr Eisessig und 70 gr Essigsäureanhydrid acetylrte, worauf die abgekühlte Krystallmasse direct mit 75 gr gewöhnlicher Salpetersäure (1,4) nitrirt wird. Die vorherige Reinigung des Acetnaphtalids liefert indess 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 -Acetnaphthalids ergab ebenfalls die Bildung von 8:2 Nitroacetnaphthalid.

Darstellung und Nitrierung von β -Naphthyl-oxaminsäure.



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

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

² Ber. 6. 247.