

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Über einige Nitronaphtonitrile, Amide und- Säuren**

**Spielvogel, Moritz**

**Karlsruhe, 1895**

Mononitro- $\alpha$ -Naphtoësäuren aus - $\alpha$ -Nitronaphtonitrilen

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

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

### Mononitro- $\alpha$ -Naphthoësäuren aus $\alpha$ -Nitronaphtonitrilen,

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

II. Eine bei  $255^\circ$  schmelzende Säure. Die Verseifung geht unter theilweiser Zersetzung vor sich.

Aus  $\beta$ -Nitronaphtonitril ( $172-173^\circ$ ) erhielt er eine  $\beta$ -Säure vom Schmelzpunkt  $295^\circ$ .

Graeff<sup>1</sup> 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.

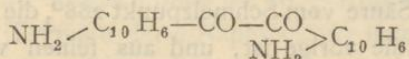
Küchenmeister<sup>2</sup> nitrierte die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoësäuren. Die Nitrierung geschah durch Eintragen eines Gemisches trockener Naphthoësäure mit Salpeter in concentrirte Schwefelsäure. Aus  $\alpha$ -Naphthoësäure erhielt er eine Mo-

<sup>1</sup> Habilitationsschrift.

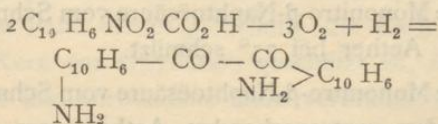
<sup>2</sup> Ber. 3, 737.

nonitro- $\alpha$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure vom Schmelzpunkt  $194^{\circ}$ , aus  $\beta$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure eine Mononitro- $\beta$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure vom Schmelzpunkt  $228^{\circ}$ . Rakowsky<sup>1</sup> notirte  $\beta$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure, indem er sie mit 4—5 Theilen  $\text{HNO}_3$  (vom spec. Gew: 1,2) so lange kochte, als noch rothe D $\ddot{a}$ mpfe entwichen. Beim Erkalten der heissen L $\ddot{o}$ sung krystallisirte die Mononitro- $\beta$ -Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure in kleinen gelben Nadeln aus, die durch Krystallisation aus Alkohol vollst $\ddot{a}$ ndig rein erhalten wurde und sich als identisch mit der K $\ddot{u}$ chenmeister'schen  $\beta$ -Nitro-Naphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure erwies. Durch Reduction wollte Rakowsky die Amidos $\ddot{a}$ ure darstellen. Eine Behandlung mit Zinn und Salzs $\ddot{a}$ ure, ebenso mit Eisenfeile und Essigs $\ddot{a}$ ure f $\ddot{u}$ hrte indess zu einem gegen Basen und S $\ddot{a}$ uren indifferenten K $\ddot{o}$ rper vom Schmelzpunkt  $174^{\circ}$ , der schon bei  $155^{\circ}$  erstarrt und bei  $125^{\circ}$  in kleinen Nadeln zu sublimiren anf $\ddot{a}$ ngt.

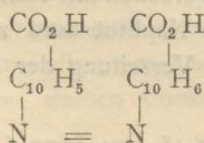
Rakowsky schrieb ihm die Diketonformel:



zu. Die Reaction verl $\ddot{a}$ uft nach Rakowsky nach folgendem Schema:



Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die warme ammoniakalische L $\ddot{o}$ sung der Nitro- $\beta$ -S $\ddot{a}$ ure resultirte ein K $\ddot{o}$ rper, den Rakowsky als Azonaphto $\ddot{e}$ s $\ddot{a}$ ure betrachtete:



<sup>1</sup> Ber. 5, 1020.

Eckstrand<sup>1</sup> nitrierte  $\alpha$ - und  $\beta$ -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  $\alpha$ -Naphtoësäure bekam er zwei isomere Mononitrosäuren. Die eine krystallisirte aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten in Form von Nadeln aus, die einen Schmelzpunkt von  $239^{\circ}$  zeigten, während die andere beim Eindampfen der Mutterlauge in Form von Prismen erhalten wurde, die bei  $215^{\circ}$  schmolzen.

Aus  $\beta$ -Naphtoësäure<sup>2</sup> erhielt er:

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

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

<sup>2</sup> 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  $\beta$ -Naphthoesäure verläuft in manchen Hinsichten anders als bei der  $\alpha$ -Naphthoesäure, einerseits bilden sich zahlreichere Isomeren, andererseits bildet sich kein Nitronaphthalin wie bei  $\alpha$ , was den Beweis liefert, dass die  $\text{CO}^2\text{H}$ -Gruppe in der  $\beta$ -Stellung fester, als in der  $\alpha$ -Stellung sitzt. Aus den  $\beta$ -Säuren ist es Eckstrand nicht gelungen das Rakowsky'sche eigenthümliche Diketon, noch die Azonaphthoesäure zu bekommen.

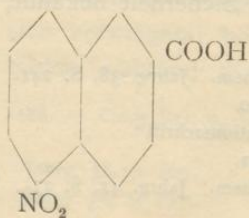
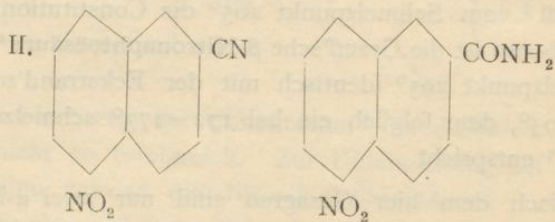
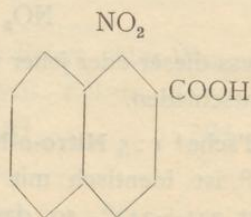
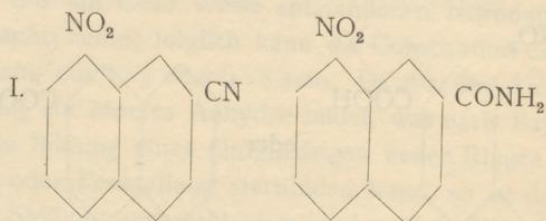
Eckstrand<sup>1</sup> bestimmte die Constitution der zwei Nitro- $\alpha$ -Naphthoesäuren zu 1:5 und 1:8, indem die erste Säure vom Schmelzpunkt  $239^\circ$  bei Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat Nitroptalsäure (1:2:3) liefert. Folglich muss die  $\text{NO}_2$ -Gruppe im zweiten Kern sein. [Derivate der  $\alpha$ -Naphthoesäure liefern bekanntlich Phtalsäure, solche der  $\beta$ -Naphthoesäure Benzoltricarbonsäure, indem im ersten Falle der in der  $\alpha$ -Stellung die Carboxylgruppe enthaltende Kern verbrannt wird, während im anderen Falle der in  $\beta$ -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  $\text{CO}_2$  abspalten und es resultirt ein Nitronaphthalin, das reducirt  $\alpha$ -Naphthylamin 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 Dinitronaphthalin, dessen Constitution eine weitere

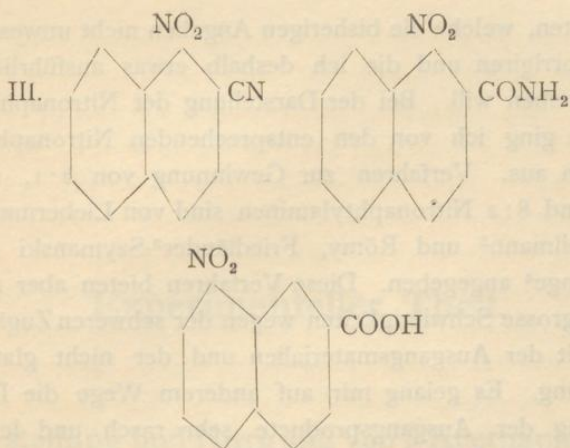
<sup>1</sup> Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 164 und 241—244.





stitution der  $\beta$ -Nitronaphtoësäuren noch nicht sicher bestimmt ist. Es schien deshalb wünschenswerth zur Darstellung von  $\beta$ -Nitronaphtoësäuren von absolut sicherer Constitution einen anderen Weg einzuschlagen und von Nitro- $\beta$ -Naphtylaminen 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  $288^{\circ}$  und  $295^{\circ}$  schmelzenden  $\beta$ -Nitronaphtoësäuren ist von Eckstrand<sup>1</sup> als 5:2 oder 8:2 bestimmt, welche Constitution indess einer oder der zweiten Nitrosäure zukommt ist nicht bekannt. Der Eckstrand'schen  $\beta$ -Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt  $293$  entspricht ein Nitril vom Schmelzpunkt  $172-173^{\circ}$ <sup>2</sup>. Meine Nitronaphtoësäure 5:2 hat den Schmelzpunkt  $286-287^{\circ}$  und entspricht ihr ein Nitril vom Schmelzpunkt  $168^{\circ}$ ; meine Nitronaphtoësäure 8:2 schmilzt bei  $295^{\circ}$ , während ihr ein Nitril vom Schmelzpunkt  $143^{\circ}$  entspricht. Es ist also meine  $\beta$ -Nitronaphtoësäure 5:2 identisch mit der Eckstrand'schen  $\beta$ -Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt  $293^{\circ}$  und meine 8:2  $\beta$ -Nitronaphtoësäure identisch mit der Eckstrand'schen  $\beta$ -Nitronaphtoësäure vom Schmelzpunkt  $288^{\circ}$ .

Bei der Darstellung der Ausgangsproducte machte ich ferner eine Reihe von Beobachtungen über die Darstellung und Nitrierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin-

<sup>1</sup> Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 278—280.

<sup>2</sup> 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 Liebermann<sup>1</sup>, E. Lellmann<sup>2</sup> und Römy, Friedländer<sup>3</sup>-Szymanski und C. Lange<sup>4</sup> 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.

<sup>1</sup> Ann. d. Chem. u. Ph. 183, 232; 211, 64.

<sup>2</sup> Ber. 19, 796.

<sup>3</sup> Ber. 25, 2076.

<sup>4</sup> Lange. Patentschrift D. R. P. 58227 vom 6. Sept. 1890. Klasse II.