

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitronaphtonitrile, Amide und- Säuren

Spielvogel, Moritz

Karlsruhe, 1895

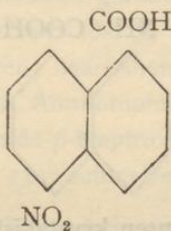
Einleitung

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

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°.² Der Aethyläther krystallisirt in langen verfilzten fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 92—93° C.

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

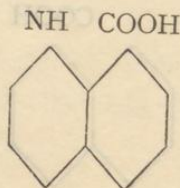
² Dieser sowie folgende Schmelzpunkte sind uncorrectirt.

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)**

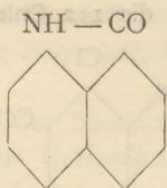
auch Perisäure genannt (Eckstrand)³ Schmelzpunkt 215°, bildet harte, ziemlich grosse gelblich weisse Prismen; sie ist in verdünnter Essigsäure leicht, in Ligroin und Benzol schwer löslich.

Amido- α -Naphtoësäure⁴ (8:1)

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

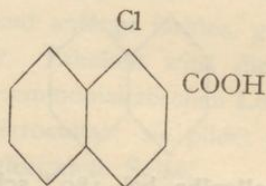
¹ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 38, S. 160.

² Graeff: »Habilitationsschrift«.

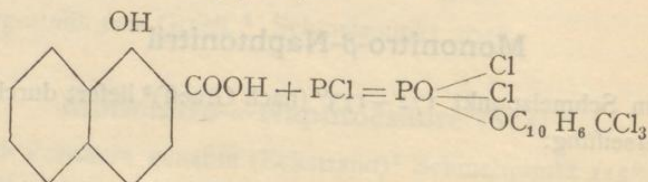
³ Journ. f. pr. Chem., Jahrg. 42, S. 275.

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

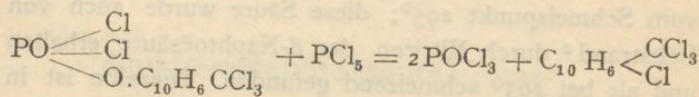
Von den Derivaten der noch unbekanntem 1:2 Nitronaphtoësäure ist die 1:2 Chlornaphtoësäure



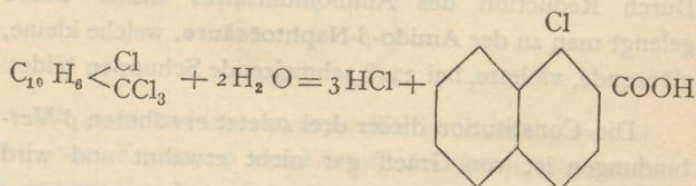
von Wolfenstein¹ dargestellt worden durch Einwirkung von PCl_5 auf α -oxy- β -Naphtoësäure²



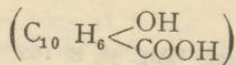
Behandeln von 1 Theil des entstandenen Additionsproductes mit $1\frac{1}{4}$ Theil PCl_5 im geschlossenen Rohr



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 berichtet 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° und das dritte, noch wenig untersuchte, bei 100 — 130° 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 -Naphthonitril 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—6stündiges Erhitzen auf $150-160^\circ$ im geschlossenen Rohr erhielt Graeff folgende Säuren.

Mononitro- α -Naphthoësäuren aus α -Nitronaphthonitrilen,

Aus α -Nitronaphthonitril: 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 -Nitronaphthonitril ($172-173^\circ$) erhielt er eine β -Säure vom Schmelzpunkt 295° .

Graeff¹ nitrierte die Cyannaphthaline 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.

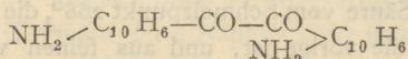
Küchenmeister² nitrierte die α - und β -Naphthoësäuren. Die Nitrierung geschah durch Eintragen eines Gemisches trockener Naphthoësäure mit Salpeter in concentrirte Schwefelsäure. Aus α -Naphthoësäure erhielt er eine Mo-

¹ Habilitationsschrift.

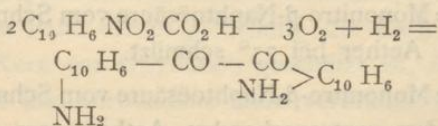
² Ber. 3, 737.

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.

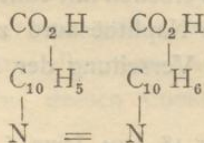
Rakowsky schrieb ihm die Diketonformel:



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 nitrirte 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 -Naphthoesäure verläuft in manchen Hinsichten anders als bei der α -Naphthoesäure, einerseits bilden sich zahlreichere Isomeren, andererseits bildet sich kein Nitronaphthalin 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 Azonaphthoesäure zu bekommen.

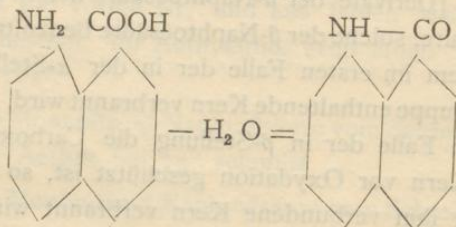
Eckstrand¹ bestimmte die Constitution der zwei Nitro- α -Naphthoesäuren zu 1:5 und 1:8, indem die erste Säure vom Schmelzpunkt 239° bei Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat Nitroptalsäure (1:2:3) liefert. Folglich muss die NO_2 -Gruppe im zweiten Kern sein. [Derivate der α -Naphthoesäure liefern bekanntlich Phtalsäure, solche der β -Naphthoesäure 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 Nitronaphthalin, das reducirt α -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

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 -Naphthoësäure 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 -Naphtoësäuren 1. vom Schmelzpunkt 293° und 2. vom Schmelzpunkt $287-288^{\circ}$ genommen, welche sich vorwiegend bei der Nitrirung von β -Naphtoësäure bilden, während die drei letzteren

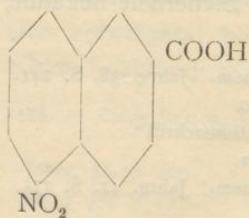
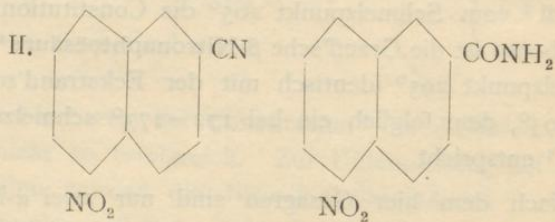
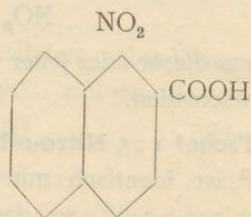
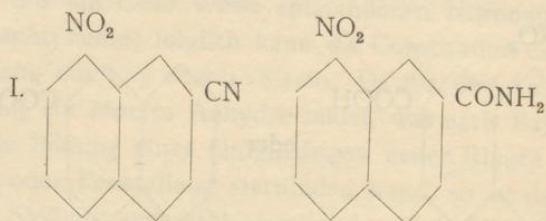
¹ Atterberg. Ber. 9, 1188. — Cleve Ber. 9, 1139.

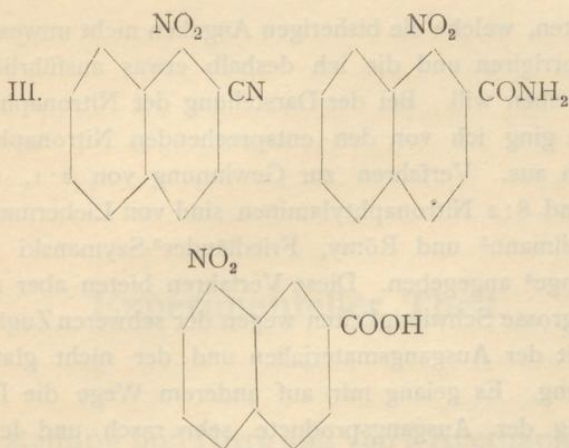
² Ber. 18, 2278.

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

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

stitution der β -Nitronaphtoësäuren noch nicht sicher bestimmt ist. Es schien deshalb 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 Nitrierung 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.