

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Über einige Nitronaphtonitrile, Amide und- Säuren

Spielvogel, Moritz

Karlsruhe, 1895

Ueber I. 5:2 Nitronaphonotril, -Amid u. -Säure. II. 8:2 Nitronaphtonitril,
-Amid u. -Säure [...]

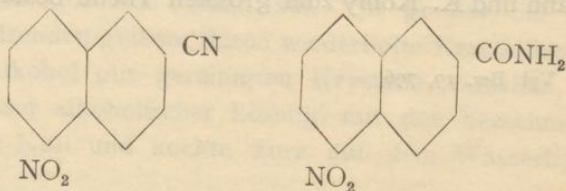
[urn:nbn:de:bsz:31-275749](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-275749)

Ueber

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

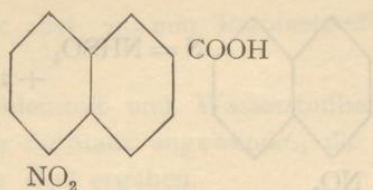
Zur Darstellung des 2:5 Nitronaphtonitrils, -Amids und -Säure ging ich von 5:2 Nitronaphtylamin aus, das von Friedländer und Szymanski¹ dargestellt worden ist. Die Constitution dieses Nitronaphtylamins zu 5:2 ist aus den Beziehungen zu dem entsprechenden Dichlornaphtalin und Chlornaphtol festgestellt.²

5:2 Nitronaphtonitril, -Amid und -Säure.

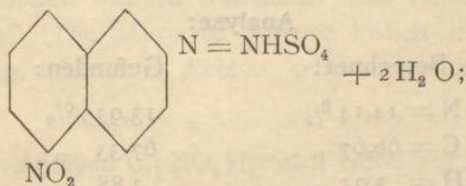
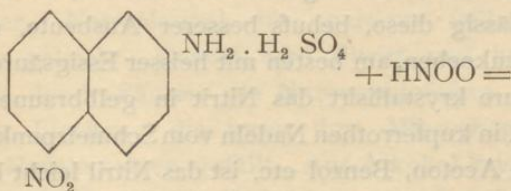


¹ Ber. 25, 2076.

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

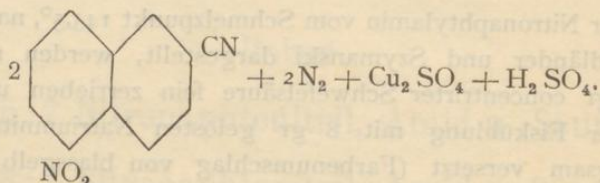
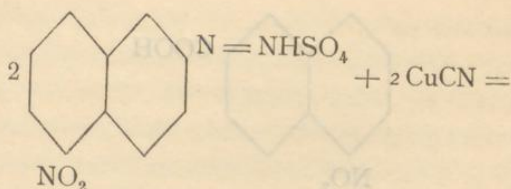


20 gr Nitronaphtylamin vom Schmelzpunkt $143,5^{\circ}$, nach Friedländer und Szymanski dargestellt, werden mit 10 gr concentrirter Schwefelsäure fein zerrieben und unter Eiskühlung mit 8 gr gelösten Natriumnitrits langsam versetzt (Farbenumschlag von blassgelb in rothgelb) und unter fortwährendem Umrühren 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 -Acetnaphthalid 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%⁰. Berechnet 14,14%⁰.

0,117 gr Substanz gab 14,4 cc. N bei 14° C und 750 mm, woraus sich 14,64%⁰ 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 Nitronaphthylamin 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 Nitronaphtoamid. Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass hier wirklich das Amid vorliegt.

Analyse:

Berechnet:	Gefunden:
10,29% N	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.

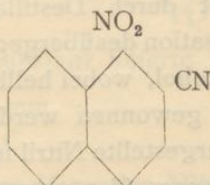
Verseifung des Amids zur Säure.

Das Amid wird mit verdünnter Natronlauge gekocht; die Natronlauge darf nicht zu concentrirt sein, da sich sonst dunkle Schmierer 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 Nitronaphtoesäure 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 Diazoproduct 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 $b = 760$ mm
 $t = 19^{\circ}$ 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 Nitronaphthonitril, 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.

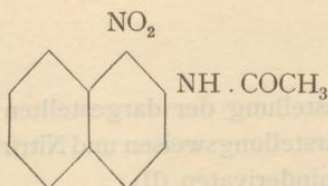
Wie es sich aus dem experimentellen Theile ergibt, ist es nicht schwierig Nitronaphtoësäuren von bestimmter Constitution darzustellen. Es sind dabei einige Beobachtungen gemacht worden, welche die bisherigen wesentlich ergänzen und corrigiren. Bei der Verseifung der Nitrile stellte sich das überstimmende 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:

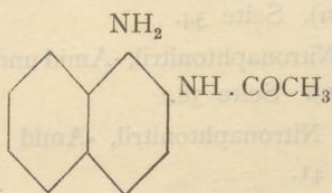
Eliminirt man aus dem Nitronaphtylamin die NH^2 Gruppe, so resultirt ein Nitronaphtalin, das reducirt α -Naphtylamin liefert, folglich befindet sich die NO_2 -Gruppe in α -Stellung. Das entsprechende Nitroacetnaphtalid vom Schmelzpunkt 123° liefert aber bei der

¹ Ann. d. Chem. u. Ph. 211, 67.

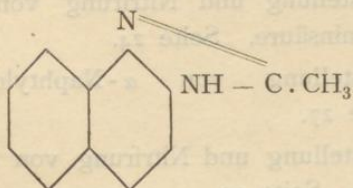
Reduction eine Anhydroverbindung, was nur durch die O-Stellung des NH_2 zu $\text{NH}-\text{COCH}_3$ zu erklären ist: folglich ist die Stellung der NO_2 Gruppe (1) zu NH_2 (2) = 1 : 2



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.