

299. P. Friedländer und St. Szymanski: Ueber die Nitrirung von β -Naphtylamin.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. techn. Hochschule zu Karlsruhe.]
(Eingegangen am 18. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Nitrirung aromatischer Basen liefert bekanntlich sehr verschiedene Resultate hinsichtlich der Bildung isomerer Nitroproducte je nach den Bedingungen, unter denen man die Einwirkung der Salpetersäure auf dieselben vor sich gehen lässt. Während aus den Acetylverbindungen vorwiegend Para- (und Ortho-) Derivate erhalten werden, tritt die Nitrogruppe beim Nitriren der freien Basen in viel überschüssiger Schwefelsäure wesentlich in die Metastellung zur Amidogruppe¹⁾. Dasselbe Resultat soll nach einem (erloschenen) Patent von J. Levinstein²⁾ erhalten werden, wenn man die trockenen Nitrate von Anilin, Toluidin und Naphtylamin bei niedriger Temperatur in concentrirte Schwefelsäure einträgt. Wir fanden indess, dass bei Anwendung von Anilin sich durchaus nicht »fast ausschliesslich« *m*-Nitranilin bildet, sondern daneben beträchtliche Mengen der Paraverbindung entstehen. α -Naphtylamin lieferte nur sehr wenig Nitroverbindung neben grossen Mengen Harz; dagegen theilte uns Dr. R. Hirsch in Huddersfield mit, dass bei Verarbeitung von β -Naphtylamin nach dieser Methode bessere Resultate erhalten werden (vergl. dessen D. R.-P. 57491), und wir haben deshalb im Einverständniss mit demselben den Verlauf der Nitrirung näher untersucht.

Von den bisher bekannten vier Nitronaphtylaminen wurden die Ortho- und Paraverbindung des α -Naphtylamins (2, 1- und 4, 1-Nitronaphtylamin) durch Nitriren von Acet- α -naphtalid³⁾ erhalten. Acet- β -naphtalid liefert unter denselben Bedingungen wesentlich 1, 2-Nitronaphtylamin⁴⁾, während das vierte 1, 5 - Nitronaphtylamin durch partielle Reduction des 1, 5 - Dinitronaphtalins dargestellt wurde⁵⁾. Wir haben nun gefunden, dass beim Eintragen von β -Naphtylaminnitrat in concentrirte Schwefelsäure sich wesentlich zwei neue Nitronaphtylamine bilden, deren Constitution sich durch Ueberführung in die entsprechenden Dichlornaphtaline leicht feststellen liess. Auch hier tritt die Nitrogruppe nicht nach den Angaben von Levinstein in die

¹⁾ Mears, diese Berichte IX, 744; Hübner und Frerichs, ebenda X, 1716; Noelting und Collin, ebenda XVII, 261.

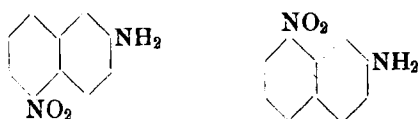
²⁾ D. R.-P. 30839.

³⁾ C. Liebermann und Dittler, Ann. Chem. Pharm. 183, 228; Lellmann und Remy, diese Berichte XIX, 236.

⁴⁾ C. Liebermann und P. Jacobson, Ann. Chem. Pharm. 211, 64; Wittkampff, diese Berichte XVII, 393; Meldola, Soc. 47, 520.

⁵⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 169, 87.

Metastellung zur Amidogruppe; die beiden Nitronaphtylamine sind vielmehr als 2, 5- und 2, 8-Derivate aufzufassen:



Nitrirung des β -Naphtylamins.

Aus Wasser krystallisirtes β -Naphtylaminnitrat wurde bei ca. 100° sorgfältig getrocknet (bei höherer Temperatur tritt leicht Verbrennung ein), durch Verreiben und Sieben in ein möglichst feines Pulver verwandelt und allmählich in die 10fache Menge stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die Menge der beim Nitriren angewandten Schwefelsäure (10 Th.) lässt sich ohne Nachtheil für die Ausbeute auf fast die Hälfte vermindern, wenn man die durch den Nitrirungsprocess verursachte Verdünnung durch Zusatz entsprechender Mengen rauchender Schwefelsäure von Zeit zu Zeit compensirt. Man sorgt durch gutes Rühren für eine möglichst schnelle und gleichmässige Vertheilung und hält durch eine Kältemischung die Temperatur der Schwefelsäure möglichst niedrig, jedenfalls unter + 5°. Nachdem sich alles Nitrat zu einer braungelben Flüssigkeit gelöst hat, wird dieselbe in die 6—8fache Menge Wasser gegossen und die heisse Lösung durch Filtration oder Abschöpfen von etwas schwarzem Harz befreit. Die Menge desselben ist um so grösser, je höher die Temperatur während des Nitrirens stieg. So wurden beispielsweise bei einer Operation, die zwischen — 22° und — 12° ausgeführt wurde, nur 10 pCt. Harz erhalten (in Bezug auf das angewandte Nitrat), zwischen — 11° und + 2° schon 18 pCt., zwischen — 5° und + 6° 26 pCt., zwischen — 7° und + 10° 31 pCt. und beim Nitriren zwischen 0 und 11° 42 pCt. Dementsprechend ist die Ausbeute an Nitroproducten, welche sich als Sulfate beim Erkalten der verdünnten Nitrirungsflüssigkeit zum grössten Theil als bräunlich gelbe krystallinische Masse abscheiden. Aus der sauren Mutterlauge lassen sich durch Neutralisiren noch geringere Mengen unreiner Producte gewinnen.

Aus dem so erhaltenen Sulfatgemenge werden die Nitrobasen durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Schmelzen auf dem Wasserbade und Erstarrenlassen von Wasser befreit. Die Menge derselben beträgt durchschnittlich 60 pCt. der Theorie. Die Trennung dieses dunkelrothbraunen, unter 100° schmelzenden Basengemenges erfolgt zunächst durch fractionirte Krystallisation aus Benzol oder Alkohol. Es gelingt so leicht ein schwerer lösliches Product in grösserer Menge zu isoliren, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln den constanten Schmelzpunkt 143.5° besitzt und sich als 2, 5-Nitro- β -naphtylamin erwies (s. u.). Schwieriger

gestaltet sich die Isolirung einer in geringerer Menge auftretenden, leichter löslichen Verbindung. Durch systematisches, oft wiederholtes Umkrystallisiren der in den Mutterlaugen enthaltenen Producte vom Schmelzpunkt 80—90° lassen sich allerdings Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 103.5° erhalten, jedoch nur in geringer Menge; auch ein Umkrystallisiren der gelblich weissen, einheitlich aussehenden salzsauren Salze aus Wasser führte nicht zum Ziel. Es empfiehlt sich vielmehr, das gesammte Basengemenge mittels Essigsäureanhydrid in Acetylverbindungen überzuführen und letztere unter Zusatz von etwas Thierkohle so oft (4—5 mal) aus viel Alkohol umzukrystallisiren, bis sich unter dem Mikroskop einheitlich erscheinende Nadeln vom Schmelzpunkt 195.5° ausscheiden. Dieselben werden durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) verseift und aus den beim Erkalten sich ausscheidenden Nadeln des Sulfats das 2,8-Nitro-naphtylamin durch Ammoniak abgeschieden, welches nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist.

Neben diesen beiden Producten sind in den alkoholischen Mutterlaugen noch Acetylverbindungen von niedrigerem Schmelzpunkt vorhanden, die vorläufig noch nicht näher untersucht sind.

2,5-Nitro- β -naphtylamin.

In vorstehender Weise gereinigt, stellt die Verbindung schön rothe, glänzende Nadeln dar, welche bei 143.5° schmelzen, leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Eisessig, schwierig in heissem Wasser und fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin sind. Die Lösung in Benzol ist hellgelb gefärbt, während die alkoholische eine dunkelrothe Farbe besitzt. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2NH_2$	Gefunden
N 14.89	14.90 pCt.

Das salzsaure Salz der Base ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in fast farblosen Nadeln, das schwer lösliche Sulfat scheidet sich bei langsamer Krystallisation in gelblich-weissen Blättchen aus. Beide Salze dissociiren theilweise beim Erwärmen mit viel Wasser oder Alkohol. Die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in dicken gelbbraunen Rhomben, aus Benzol in sternförmig gruppirten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185.5°.

Ber. für $C_{10}H_6NO_2NHCOCH_3$	Gefunden
C 62.60	62.96 pCt.
H 4.34	4.59 »

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid wurde ein in Nadeln vom Schmelzpunkt 181.5° krystallisirendes Nitro- β -benzoylnaphtalid erhalten.

2, 5-Nitro- β -naphthol.

Nitro- β -Naphthylamin lässt sich bei Gegenwart überschüssiger Säure durch Natriumnitrit in normaler Weise in eine leicht lösliche Diazoverbindung überführen, die sich mit Naphtholsulfosäuren zu rothbraunen bis braunvioletten Azofarbstoffen vereinigt. Zur Darstellung von Nitronaphthol wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte stark verdünnte Lösung der Diazoverbindung nach Zusatz von etwas Harnstoff bis zur Beendigung der lebhaften Stickstoffentwicklung gekocht. Die heisse Flüssigkeit wird durch Filtration durch ein nasses Filter von etwas Harz befreit und scheidet dann beim Erkalten den grössten Theil des gebildeten Nitronaphthols in Form voluminöser, hellgelber, verfilzter Nadelchen ab.

Durch Extraction der Mutterlauge mit Aether lassen sich noch verhältnissmässig unbedeutende Mengen gewinnen. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildet die Verbindung hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 147° , die sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in verdünnten Alkalien lösen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2OH$	Gefunden
N 7.41	7.72 pCt.

Die Salze des Nitronaphthols sind in Wasser mit hellgelbrother Farbe leicht löslich; das Kaliumsalz fällt auf Zusatz von etwas überschüssiger Kalilauge vollständig in flimmernden, rothen Blättchen aus. Durch halbstündiges Kochen der alkoholischen Lösung des Kalisalzes mit Jodäthyl entsteht Nitro- β -naphtholäthyläther, der durch Behandeln mit Alkalien von unangegriffenem Naphthol befreit, aus Alkohol in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115° krystallisirt und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferte:

Ber. für $C_{10}H_6NO_2OC_2H_5$	Gefunden
C 66.35	66.27 pCt.
H 5.07	5.11 »

2, 5-Amido- β -naphthol.

Die Reindarstellung der freien Verbindung misslang in Folge ihrer leichten Oxydationsfähigkeit an der Luft. Durch vorsichtige Reduction des Nitronaphthols mit überschüssigem Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure lässt sich das Zinndoppelsalz des Amidokörpers in Form weisser Nadelchen erhalten, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure fast völlig in das salzsaure Salz umgewandelt werden können, das in überschüssiger Salzsäure in der Kälte schwer löslich ist. Durch Zersetzen desselben mit Natriumbicarbonat und Extraction der filtrirten wässrigen Lösung lässt sich das Amidonaphthol daraus als weisse krystallinische Masse isoliren, die in den ge-

bräuchlichen Lösungsmitteln, in Alkalien und Säuren leicht löslich ist und sich in trockenem Zustande, schneller in Lösung, unter Dunkel-färbung an der Luft oxydirt. Die wässrige und alkoholische Lösung fluoresciren schön violettblau.

2, 5-Naphtylendiamin.

Nitro- β -naphtylamin wird von verschiedenen Reductionsmitteln leicht und glatt in das entsprechende Diamidonaphtalin übergeführt; wir verfahren in folgender Weise:

Die Verbindung wird allmählich in ein auf dem Wasserbade erwärmtes Gemisch von Eisenfeilspähnen mit wenig Essigsäure einge-tragen und unter Erwärmen durchgerührt, bis die rothe Farbe ver-schwunden ist. Der entstandene Brei von Eisenoxydhydrat etc. wird hierauf mit viel Wasser ausgekocht und die Lösung der Base in ver-dünnte Schwefelsäure filtrirt. Hierbei scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Sulfat in schwach bräunlichen Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thier-kohle rein weiss erhalten werden.

Das freie Naphtylendiamin, durch Natronlauge hieraus abgeschieden, wird durch Umkrystallisiren aus Benzol, dann aus Wasser gereinigt. Es löst sich leicht in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwierig in kaltem Wasser und Aether und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in kurzen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 77.5° , die sich an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande leicht dunkel färben. Seine wässrige Lösung fluorescirt stark blau und wird durch Eisenchlorid oder Chlorkalk dunkel violettbraun gefärbt. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$	Gefunden
C 75.94	75.54 pCt.
H 6.33	6.40 »

Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in überschüssiger Salzsäure. Die stark saure Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Sulfat bildet schwer lösliche weisse Nadeln, die sich an der Luft oberflächlich violett färben. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{10}H_6(NH_2)_2H_2SO_4$.

	Berechnet	Gefunden
SO_4H_2	38.28	38.66 pCt.

Beim Erwärmen des Sulfats auf dem Wasserbade mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine (oder mehrere) schwer lösliche Sulfo-säure.

Die Diacetylverbindung bildet farblose, in Alkohol schwer lös-liche Nadeln vom Schmp. ca. 257° .

Ueber das 2, 5-Naphtylendiamin liegt bereits eine sehr unvollstän-dige Beschreibung in der Patentliteratur vor. Durch Schmelzen der

1, 6. = 2, 5-Naphtalindisulfosäure mit Aetznatron erhielten Ewer und Pick ein 2, 5-Dioxynaphtalin vom Schmp. 135.5° (D. R. P. 45229), welches durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck auf höhere Temperatur in das entsprechende Naphtylendiamin übergehen soll (D. R. P. 45788 erloschen). Letzteres wird indessen als ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Oel beschrieben und dürfte nach dieser Methode nicht in reinem Zustande erhalten worden sein. Auch die Angabe, dass die von diesem Naphtylendiamin sich ableitenden Disazofarbstoffe von ungebeizter Baumwolle fixirt werden wie die Azoderivate des 1.5-Naphtylendiamins haben wir nicht bestätigt gefunden. Die Verbindung lässt sich in stark saurer Lösung durch Zusatz der berechneten Menge Nitrit (2 Mol.) in eine leicht lösliche Tetrazoverbindung überführen, die sich mit Naphtolsulfosäuren in normaler Weise zu braunvioletten Disazofarbstoffen vereinigt. Letztere färben indessen ungebeizte Baumwolle kaum an.

2, 5-Dichlornaphtalin.

Zur Ueberführung des Diamidonaphtalins in das entsprechende Dichlorderivat bedienten wir uns der Methode von Gattermann, diese Berichte XXIII, 1218. Die stark salzsaure Lösung der Tetrazoverbindung wurde in der Kälte mit Kupferpulver versetzt und nach beendigter Stickstoffentwicklung mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende Dichlornaphtalin krystallisirte aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 48° und besass alle Eigenschaften der von Erdmann und Kirchhoff, Ann. Chem. Pharm. 247, 379, beschriebenen Verbindung.

Ber. für C ₁₀ H ₆ Cl ₂	Gefunden
Cl 36.04	35.94 pCt.

2, 8-Nitro-β-naphtylamin.

Die neben 2,5-Nitronaphtylamin in geringerer Menge entstehende isomere Verbindung bildet nach völliger Reinigung durch fractionirte Krystallisation oder mit Hilfe ihrer Acetylverbindung schön rothe glänzende Nadeln vom Schmp. 103.5°, die sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in heissem Wasser (in welchem die Substanz schmilzt), fast gar nicht in Ligroin lösen.

Das schwefelsaure und salzsaure Salz der Base sind etwas schwerer löslich, als die der entsprechenden 2.5-Verbindung und werden ebenfalls durch Wasser und Alkohol partiell dissociirt. Die Acetylverbindung krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei 195.5° schmelzen und sich schwer in Benzol und Alkohol, leichter in Eisessig lösen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C ₁₀ H ₆ NO ₂ NHCOCH ₃	Gefunden
N 12.17	12.49 pCt.

Die Benzoylverbindung krystallisirt aus Alkohol in grünlich gelben Nadeln vom Schmp. 162°.

2, 8-Nitro- β -naphthol.

Die Verbindung wurde aus der Diazoverbindung des Nitronaphthylamins in derselben Weise dargestellt wie die isomere, doch ist hier die Ausbeute unter denselben Verhältnissen eine bedeutend bessere. Aus 10 g Nitronaphthylamin wurden 8 g Nitronaphthol erhalten. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen tiefgelben Nadeln, die bei 142° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich sind. Die Lösungen in Alkalien und alkalischen Erden sind tief dunkelroth gefärbt. Der Farbenunterschied zwischen den entsprechenden Lösungen des 2.5-Nitronaphthols ist fast ebenso prägnant wie bei *o*- und *p*-Nitrophenol. Das Kaliumsalz des 2.8-Nitronaphthols fällt erst auf Zusatz von viel überschüssiger Kalilauge in rothvioletten Nadeln aus.

2, 8-Amido- β -naphthol

wurde in derselben Weise isolirt wie die 2, 5-Verbindung. Es löst sich leicht in Alkalien und Säuren, sowie in Wasser, Alkohol und Aether. Aus letzterem krystallisirt es in weissen kleinen Nadelchen, die sich an der Luft dunkel färben, bei 180° schwärzen und bei 212 bis 218° ohne zu schmelzen völlig zersetzt werden.

2, 8-Naphthylendiamin.

Die Reduction des Nitronaphthylamins erfordert einige Vorsicht, um direct ein gut krystallisirendes Product zu erhalten, was nothwendig ist, da eine Reinigung des leicht zersetzlichen Diamins nachträglich nicht mehr gut gelingt. Behufs feiner Vertheilung trugen wir eine alkoholische Lösung des 2, 8-Nitronaphthylamins in einen grossen Ueberschuss einer Mischung von Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure sehr allmählich ein, verjagten nach beendeter Reduction den Alkohol und versetzten mit concentrirter Salzsäure.

Die ausgeschiedene gelblich weisse Krystallmasse wird in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Salzsäure versetzt und aus der wässrigen Lösung des abgeschiedenen und abgesaugten salzsauren Salzes die Base in der Wärme durch Soda abgeschieden¹⁾. Beim Erkalten

¹⁾ Es ist zu bemerken, dass sich häufig bei Reductionen mit Zinn und Salzsäure das lästige Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff vermeiden lässt, wenn man das abgeschiedene Zindoppelsalz scharf absaugt, in möglichst wenig Wasser löst und warm mit concentrirter Salzsäure ausfällt. Bei 2—3maliger Wiederholung dieser Operation geht das Zinn ins saure Filtrat und zwar nach meinen Erfahrungen leichter aus Zinnchlorür- als aus Zinnchloriddoppelsalzen. Das Verfahren empfiehlt sich namentlich bei Substanzen, welche sich beim Eindampfen ihrer Lösungen leicht zersetzen, wie Amidophenolen etc. und ist natürlich ohne grosse Verluste nur ausführbar bei Verbindungen, deren salzsaure Salze in Salzsäure schwer löslich sind. Es ist dies aber bei sehr vielen aromatischen Basen der Fall. Friedlaender.

der filtrirten alkalischen Lösung krystallisirt dieselbe grossentheils in schwach bräunlichen Nadeln aus.

2,8-Naphtylendiamin löst sich leicht in Essigsäure, Alkohol und Benzol, schwieriger in Wasser, sehr schwer in Aether und Ligroin. Es krystallisirt aus Benzol in weissen Blättchen, aus Wasser in federförmig gruppirten Nadeln, die leicht 1 cm Länge erreichen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117.5°. An der Luft färben sich die Krystalle oberflächlich dunkel, die wässrige Lösung fluorescirt kaum merklich und wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_6(NH_2)_2$	Gefunden
C 75.94	75.73 pCt.
H 6.33	6.48 »

Das Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser leicht löslich, letzteres schwieriger in concentrirter Salzsäure, doch werden verdünntere Lösungen durch Salzsäure nicht gefällt. Die Diacetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in kleinen Rhomboëdern vom Schmp. 213°.

Ber. für $C_{10}H_6(NHCOCH_3)_2$	Gefunden
C 69.42	69.18 pCt.
H 5.78	5.86 »

Gleich der isomeren 2.5-Verbindung lässt sich auch 2,8-Naphtylendiamin in stark saurer Lösung in eine leicht lösliche Tetrazoverbindung umwandeln, welche sich mit Naphtolsulfosäuren zu braunvioletten, Baumwolle nicht anfärbenden Disazofarbstoffen vereinigt und durch Kupferpulver und Salzsäure in

2,8-Dichlornaphtalin

übergeführt werden kann. Die Isolirung des letzteren erfolgte in der oben beschriebenen Weise. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 61° und dürfte mit dem von Erdmann und Kirchhoff (l. c.) beschriebenen 2,8-Dichlornaphtalin identisch sein.

Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$	Gefunden.
Cl 36.04	36.01 pCt.