

Mitteilung aus dem Institut für Organische Chemie und Chemie der Kohle an der Bergakademie Freiberg/Sa.

Darstellung des 4-Nitronaphthylamin-1

Von **H. Goldhahn**

(Eingegangen am 10. Juli 1940)

Die in der Literatur angeführten zahlreichen Möglichkeiten zur Darstellung dieses Körpers sind umständlich und zeitraubend. Die von Angeli¹⁾ erwähnte Einwirkung von Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumäthylat auf 1-Nitronaphthalin ist leider ohne genaue Angabe der Reaktionsbedingungen. Nun hat Meisenheimer bei der Einwirkung von Hydroxylamin und methylalkoholischem Kali auf 1-Nitronaphthalin das 2-Nitronaphthylamin-1 in guter Ausbeute erhalten²⁾. Hierbei tritt also entgegen der allgemeinen Substitutionsregel, wonach bei aromatischen Kernen die Nitrogruppe den neu eintretenden Substituenten ohne Rücksicht auf seine Natur in die m-Stellung dirigiert, die Aminogruppe entweder in die o- oder in die p-Stellung ein. Meisenheimer nahm daher an, daß bei dieser Umsetzung eine Reihe von Zwischenprodukten eine Rolle spielen, wie z. B. komplizierte Alkalisalze. Der Versuch, diese Methode nach den Angaben Meisenheimers auch auf das 2-Nitronaphthalin zu übertragen, führte zunächst nicht zum Ziele. Jedoch wurde das gesuchte 4-Nitronaphthylamin-1 in großer Reinheit und mit befriedigender Ausbeute gewonnen, wenn folgende Arbeitsbedingungen genau eingehalten wurden: 4 g des nach Piria³⁾ dargestellten 1-Nitro-

¹⁾ Angeli, C. 1899, II, 371; R. A. L. S, II, 30; Gazz. chim. ital. 31, 27 (1901).

²⁾ Meisenheimer u. Patzig, Ber. d. dtsh. chem. Ges. 39, 2541 (1906).

³⁾ Piria, Liebigs Ann. Chem. 78, 32 (1851).

naphthalins und 10 g feinst gepulvertes Hydroxylaminchlorhydrat löst man in 250 ccm 96 %igem Alkohol. Zu der auf 50° abgekühlten Lösung gibt man in einem Guß die noch heiße, aber filtrierte Lösung von 20 g Ätzkali in 100 g Methylalkohol und schüttelt kräftig. Dabei ändert sich die gelbe Farbe der Lösung schnell über Grün nach Orange, wobei es gleichzeitig zu einer starken Abscheidung von Kaliumchlorid kommt. Nach dem Absitzenlassen hat die Flüssigkeit eine braunrote Farbe angenommen. Man läßt vollends erkalten, löst das Kaliumchlorid in der gerade notwendigen Menge Wasser und stellt für einige Stunden beiseite. Danach filtriert man und verdünnt das Filtrat mit sehr viel Wasser. Sofort fällt ein dicker Brei orangefarbener verfilzter Nadelchen aus, der abgesaugt und scharf getrocknet wird. Das so erhaltene rohe 4-Nitronaphthylamin-1 enthält stets noch 1-Nitronaphthalin, das man durch Behandeln mit reinem Schwefelkohlenstoff entfernen kann. Das so gereinigte Produkt krystallisiert man dann aus verd. Salzsäure um, in der es leichter löslich ist als in reinem Wasser. Beim Erkalten schießt es in prächtig goldorangenen seidigen Nadelchen vom Schmp. 192° (korr.) an, während Angeli 195°, Liebermann 190°¹⁾ und Casale 194—195°²⁾ angeben. Die Ausbeute ist nach dieser Methode auch bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen stets schwankend, jedoch immer höher als 60%. Dagegen ist das erhaltene 4-Nitronaphthylamin-1 von großer Reinheit, wie die nachstehende Analyse beweist.

0,0194 g Subst.: 2,06 ccm 0,1 n-HCl. [N-Bestimmungen nach Ter Meulen-Heslinga³⁾.]

$C_{10}H_8N_2O_2$ Ber. N 14,89 Gef. N 14,87

¹⁾ Liebermann, Liebigs Ann. Chem. 183, 232 (1876).

²⁾ Casale, Gazz. chim. ital. 45, II, 403 (1915).

³⁾ Weygand, Organ.-chem. Experimentierkunst, Leipzig 1938, S. 616.