

Über 1,8- bzw. 1,5-Nitronaphth-aldehyde bzw. -ketone

Von

G. Spitteller*

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Innsbruck

und

J. Derkosch

II. Chemisches Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. Juni 1959)

Im folgenden wird über die Erfahrungen bei der Nitrierung von α -Naphthaldehyd (I), α -Naphthylmethylketon (V a) und α -Naphthylphenylketon (V b) berichtet. Die Konstitution der Reaktionsprodukte wurde auf Grund chemischer und spektroskopischer Untersuchungen sichergestellt.

Allgemeiner organischer Teil (bearbeitet von G. Spitteller)

8- bzw. 5-Nitro- α -naphthaldehyd. Mit der Nitrierung des Naphthaldehydes-(1)¹ (I) beschäftigten sich bereits Arbeiten von *Lodter* und *Bamberger*², *Ruggli* und *Burckhardt*³, sowie *Sergievskaya* und *Levshina*⁴. Eine Überarbeitung der erwähnten Befunde ergab, daß nur die Bedingungen der russischen Autoren, die in einer Erhöhung der (I)-Konzentration in der HNO₃ bestehen, wodurch das 5-Nitro-Isomere (II) direkt zur Abscheidung gelangt, für eine rationelle Darstellung geeignet sind. Die Ausbeute an dem von uns gesuchten 8-Nitronaphthaldehyd-(1) (III) ließ sich durch langsame Zugabe des Naphthaldehydes (I) zur Nitrierlösung wesentlich erhöhen (Vers. 1). Als Derivat des 8-Nitro- α -naphthaldehydes

* Dzt. II. Chemisches Institut der Universität Wien.

¹ Org. Synth. **30**, 67 (1950).

² E. *Bamberger* und W. *Lodter*, Ber. dtsch. Chem. Ges. **21**, 259 (1888).

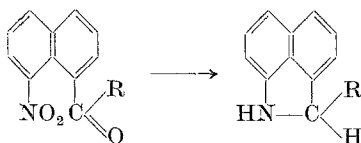
³ P. *Ruggli* und E. *Burckhardt*, Helv. chim. Acta **23**, 441 (1940).

⁴ S. J. *Sergievskaya* und K. V. *Levshina*, Chem. Abstr. **44**, 9392 g (1950).

sei das mit Dimethylsulfit⁵ erhaltene Dimethylacetal (IV) erwähnt (Vers. 2).

8- bzw. 5-Nitro- α -naphthylmethylketon. α -Naphthylmethylketon (V a) wurde nach *Baddeley*⁶ erhalten. Die noch nicht beschriebene Nitrierung wurde wie beim Naphthaldehyd-1 (I) ausgeführt (Vers. 3), die Trennung der zu erwartenden Isomeren bereitete aber zunächst Schwierigkeiten, weil im Gegensatz zum α -Naphthaldehyd (I) keine selektive Abscheidung eines Isomeren aus der salpetersauren Lösung erfolgte. Durch Umkristallisieren des Isomerengemisches aus Essigester wurde zunächst eine bei 130° schmelzende Verbindung rein erhalten. Es mußte angenommen werden, daß es sich hierbei entweder um das 5- oder das 8-Nitro- α -naphthylmethylketon handelte, weil auch bei der Nitrierung von (I) die Nitrogruppe in die Stellung 5 oder 8 tritt.

Die Ermittlung der Stellung der Nitrogruppe war mit Hilfe einer rasch und mit kleinsten Substanzmengen ausführbaren Farbreaktion (Vers. 3a) möglich. Bei der Reduktion von 8-Nitro- α -naphthylketonen mit Eisenpulver in Eisessig entstehen nämlich — wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird — Derivate des Benz[cd]indolins. Während 2,3-substi-



tuerte Indole⁷ keine positive Fichtenspanreaktion zeigen, färbt sich ein mit einer Lösung dieser 2,3,3-substituierten Indoline befeuchtetes Stück Zeitungspapier (Fichtenholz hältig) auf Zusatz eines Tropfens konz. HCl intensiv rot. Diese „Zeitungspapierreaktion“ der 2,3,3-substituierten Indoline wurde unseres Wissens in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Der positive Ausfall dieser Reaktion ist für die 8-Nitro- α -naphthylverbindungen charakteristisch. Die 5-Nitro-isomeren ergeben bei der gleichartig ausgeführten Reduktion normale aromatische Amine, die durch die üblichen Reaktionen (Diazotierung, Kupplung) erkannt werden können.

Die Verbindung vom Schmp. 130° zeigte nun nach der Reduktion mit Eisenpulver und Eisessig eine positive Fichtenspanreaktion, so daß ihr die Konstitution eines 8-Nitro- α -naphthylmethylketons (VII a) zukommen mußte.

Aus der Essigestermutterlauge von (VII a) konnte zunächst keine reine Verbindung, sondern lediglich ein Isomerengemisch kristallisiert

⁵ *W. Voss*, Ann. Chem. **485**, 293 (1931).

⁶ *G. Baddeley*, J. chem. Soc. [London] **1949**, Suppl. 99.

⁷ *R. H. F. Manske*, Canad. J. Res. **17**, 293 (1939).

erhalten werden. Dieses wurde durch Chromatographie in Benzol an Al_2O_3 in zwei verschiedene Komponenten zerlegt (Vers. 3 a, Schmp. 108° in den ersten Anteilen des Durchlaufs, bzw. 130° in den Endfraktionen). Die Lösung der Verbindung vom Schmp. 108° ließ sich nach der Reduktion diazotieren und mit β -Naphthol zu einem Farbstoff kuppeln und zeigte eine positive Isonitrilreaktion, so daß das 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) vorliegen mußte.

Über diese Versuche hinaus war eine eindeutige Festlegung der Stellung der Nitrogruppe durch Oxydation zu den entsprechenden Nitronaphthoesäuren möglich. Ein Versuch, durch Permanganatoxydation die Nitronaphthoesäuren zu erhalten, scheiterte. So wurde die Oxydation mit verd. Salpetersäure, analog der des Naphthylmethylketons⁸ zur Naphthoesäure, durchgeführt. Die erhaltenen Nitrosäuren wurden durch Mischschmelzpunktproben identifiziert (Vers. 4) und die oben angenommenen Konstitutionen für das 5- und 8-Isomere bestätigt.

Nachdem es auf chromatographischem Weg gelungen war, von dem in Essigester leichter löslichen 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) Impfkristalle zu erhalten, konnte auch aus dem aus der Essigestermutterlauge gewonnenen Isomerengemisch durch Umkristallisieren aus Alkohol und Animpfen mit (VI a) reines 5-Nitro-naphthylmethylketon erhalten werden.

8-Nitro- ω -(dimethylamino)- α -naphthyläthylketon (VIII). Ein Versuch, (VII a) in Alkohol. Lösung mit Paraformaldehyd und Dimethylaminohydrochlorid zum Hydrochlorid der Mannich-Base umzusetzen, mißlang, das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.

In Eisessig vollzog sich zwar ein Umsatz, doch schieden sich gleichzeitig dunkle Harze ab. Da mit längerer Erhitzungsdauer und höherer Temperatur die Harzbildung überhand nahm, bei kurzer Reaktionszeit noch beträchtliche Mengen Ausgangsmaterial rückerhalten wurden, mußte eine mittlere Umsatzzeit von $1\frac{1}{2}$ Stdn. gewählt werden, die ein Optimum an Ausbeute ermöglichte. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial konnte durch Essigesterextraktion entfernt werden (Vers. 5).

Die freie Base, die durch Übersichten der wäßrigen Lösung des Hydrochlorides mit Äther und K_2CO_3 -Zugabe erhalten wurde, spaltete schon beim Einengen der Ätherlösung Dimethylamin ab. Beim Versuch, die freie Base mit Methyljodid zu quartarisieren, trat augenblicklich Grünfärbung auf, das ausfallende gelbgrüne Jodmethylat zersetzte sich zu grünschwarzen Produkten.

8- bzw. 5-Nitro- α -naphthylphenylketon. Die Nitrierung von α -Naphthylphenylketon (V b)⁶ wurde im Gegensatz zu jener des Naphthylmethylketons (V a) in Suspension vorgenommen, da (V b) einen Schmp. von 75° hat und Ansätze mit Lösungsvermittlern, z. B. Essigsäure, keine guten Ergebnisse brachten.

Ein erster Nitrierversuch mit Salpetersäure der Dichte 1,52 führte zu starken Verharzungen, daneben zur Bildung einer sehr schwer löslichen Ver-

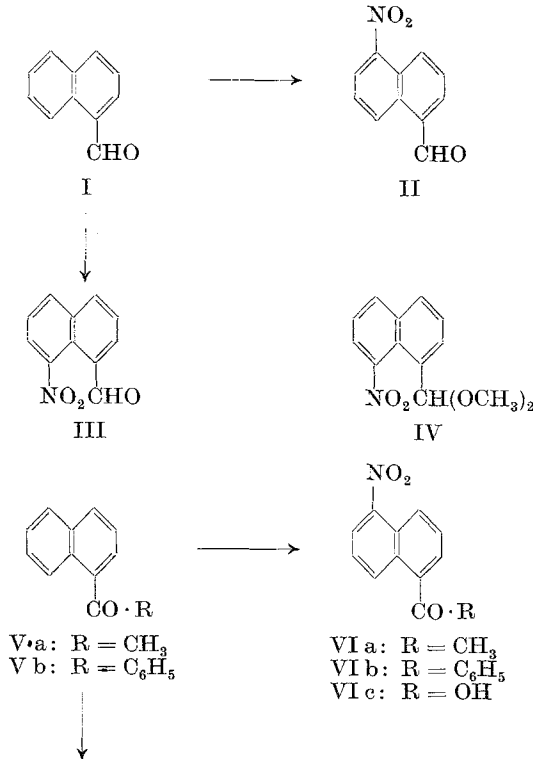
⁸ *Ad. Claus* und *P. Feist*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 3181 (1886).

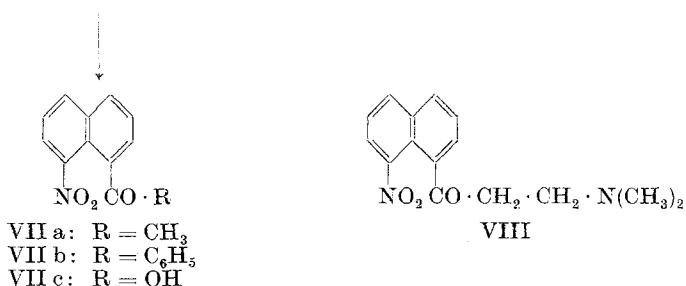
bindung. Auch ein Nitrierversuch mit Salpetersäure der Dichte 1,46/20° bei 0—5° lieferte die gleiche Verbindung vom Schmp. 197—199°. Die Analyse bestätigte die Annahme, daß es sich um ein dinitriertes Naphthylphenylketon mit unbekannter Stellung der Nitrogruppen handelt (Vers. 6 a).

Deshalb wurde unter ähnlichen Bedingungen wie bei der Nitrierung von Naphthylmethylketon gearbeitet. Aus der Nitrierlösung schied sich das 8-Nitro- α -naphthylphenylketon (VII b) ab. Das Filtrat enthielt ein 5- und 8-Nitro- α -naphthylphenylketon-gemisch, das chromatographisch getrennt wurde. Aus den ersten Anteilen des Durchlaufchromatogrammes ließ sich 5-Nitro-naphthylphenylketon (VI b) vom Schmp. 104°, aus der Endfraktion 8-Nitro-naphthylphenylketon (VII b) vom Schmp. 116—117° isolieren (Vers. 6 b).

Eine Stellungsermittlung der Nitrogruppe wie bei (VI a) und (VII a) durch Oxydation zu den Nitronaphthoesäuren ist bei (VI b) und (VII b) wegen der relativ höheren Resistenz des Phenyl- gegenüber dem Naphthalinkern kaum möglich, eine verschärfte Oxydation zu den Nitrophthalsäuren läßt aus beiden Isomeren dieselbe Nitrophthalsäure erwarten.

Die Konstitution von (VI b) und (VII b) wurde durch folgende Versuche wahrscheinlich gemacht:





Nach der Reduktion mit Eisenpulver und Eisessig lieferte die Verbindung vom Schmp. 104° ein diazotierbares und kupplungsfähiges Amin, die Reduktionslösung der Verbindung vom Schmp. 117° ließ sich nicht diazotieren, gab aber eine positive Fichtenspanreaktion. Es kann daher für die Verbindung vom Schmp. 104° mit großer Wahrscheinlichkeit in Analogie zu (VI a) angenommen werden, daß sie das 5-Nitro- α -naphthylphenylketon (VI b) darstellt. Die Eigenschaften (Schmp., chromatographisches Verhalten) und Reaktionen der Verbindung vom Schmp. 117° weisen hingegen auf das Vorliegen des 8-Nitro- α -naphthylphenylketons (VII b) hin.

IR-spektroskopische Studien (bearbeitet von J. Derkosch)

Eine eindeutige Zuordnung der Strukturen war durch die IR-spektroskopische Vergleichsuntersuchung der Verbindungen (V b), (VI a), (VII a), (VI b) und (VII b) möglich. Die IR-Spektren der genannten Substanzen wurden im Bereich von 4000—650 K als KBr-Preßling, im Bereich von 2000—1250 K in Tetrachlorkohlenstofflösung, im Bereich 1300—650 K in Schwefelkohlenstofflösung ermittelt, die Verbindung (V b) wurde nur in Lösung untersucht. Zum Vergleich wurden ausschließlich die Lösungsspektren herangezogen, um Bandenverschiebungen durch den verschiedenen Kristallzustand zu vermeiden. Die KBr-Aufnahmen konnten nicht als repräsentativ herangezogen werden, da die Substanzen überwiegend keine klaren Preßlinge lieferten.

Der interessierende Bereich der Lösungsspektren ist in Form von Strichspektren wiedergegeben. (Abb. 1)

Bei der Verbindung (VI b) war primär die Frage zu klären, ob die Nitrogruppe am Naphthalin- oder Benzolring hängt. Für den Fall der Naphthalinsubstitution war eine paarweise Ähnlichkeit der IR-Spektren (VI a) mit (VI b) und (VII a) mit (VII b) zu erwarten.

Die Verbindung (VI b) sollte bei Zutreffen der angenommenen Struktur einen monosubstituierten Benzolring erkennen lassen. Eine starke Bande bei 705 K spräche dafür, jedoch fehlt eine korrespondierende bei ca. 750 K, vielmehr ist eine starke, abnorm verbreiterte Bande bei 788 K zu erkennen. Wenn diese Zuordnung als γ -Frequenz eines monosubstituierten Benzol-

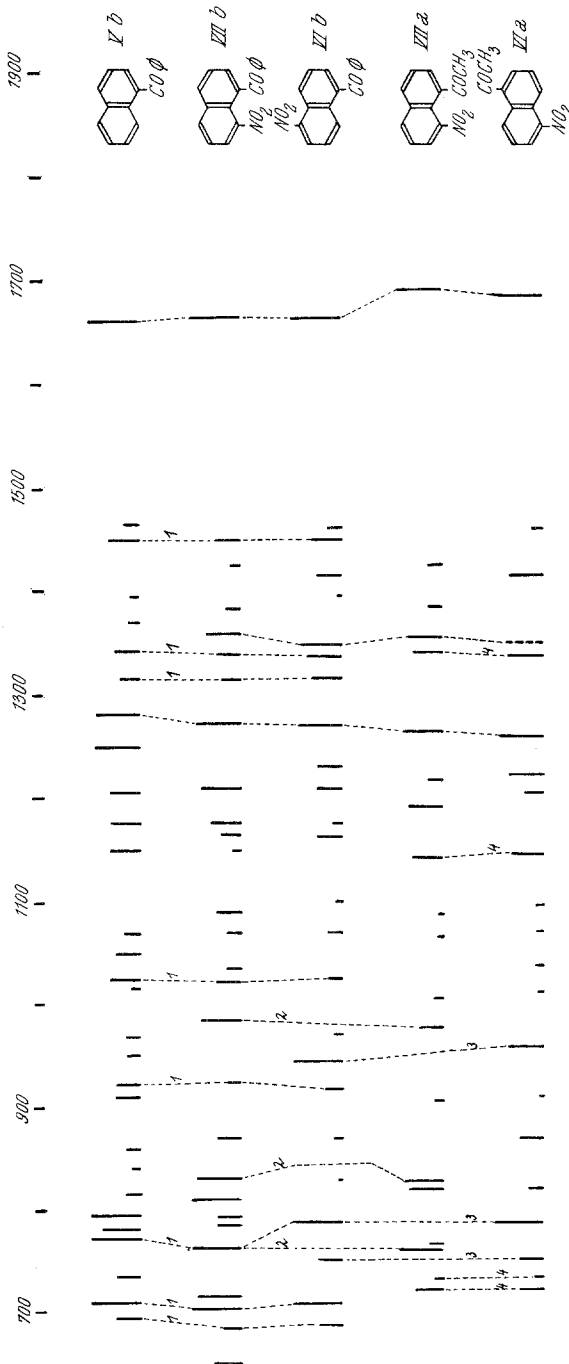


Abb. 1. IR-Spektren von α -Naphthylketonen

ringes zutrifft, dann muß auch eine Übereinstimmung in anderen Frequenzen des monosubstituierten Benzolringes zwischen den Verbindungen (V b), (VI b) und (VII b) beobachtbar sein. Wie die Leitlinien „1“ in Abb. 1 erkennen lassen, ist dies tatsächlich der Fall. Wäre die Nitrogruppe bei (VI b) in den Benzolring eingetreten, dann wäre ein disubstituierter Benzolring und ein monosubstituierter Naphthalinring im Spektrum zu erwarten, d. h. im Spektrum von (VI b) müßten Banden auftreten, die mit jenen von (V b), bzw. mit keiner der untersuchten Verbindungen korrespondieren, entsprechend dem Vorliegen eines disubstituierten Benzolringes und eines monosubstituierten Naphthalinringes. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall.

Wie die Leitlinien „2“ zeigen, tritt im Gebiet der γ -Frequenzen zwischen (VII a) und (VII b), wie die Linien „3“ zeigen, zwischen (VI a) und (VI b) eine gute Übereinstimmung auf. Daß diese Banden mit guter Berechtigung als charakteristische γ -Frequenzen des substituierten Naphthalinringes anzusehen sind, wird durch einen Vergleich mit dem IR-Spektrum von 1,5- bzw. 1,8-Dichlornaphthalin⁹ deutlich. Die 1,5-Dichlorverbindung zeigt darin starke Banden bei 745 und 779 K — zum Vergleich zeigt (VI a) Banden bei 750 und 788, (VI b) bei 750 und 788 K —, die 1,8-Dichlorverbindung starke Banden bei 751, 813 und 977, (VII b) bei 762, 830 und 985 K.

Die Banden unter den Leitlinien „4“ sind mit großer Wahrscheinlichkeit mit der CH_3 -Gruppe in Zusammenhang zu bringen, die Banden fehlen überwiegend in den anderen Spektren. Auffallend ist ferner noch die gute Übereinstimmung der NO_2 -Frequenz bei ca. 1350 und einer Bande bei ca. 1275 K, die vermutlich von einer Gerüstschwingung der Carbonylgruppe herrührt. Die $\omega\text{-C=O}$ -Frequenz ist bei den Phenyl-naphthylverbindungen gegenüber jenen der Methyl-naphthylverbindungen auffallend stark nach kleineren Wellenzahlen zu verschoben (ca. 25 K). Dies deutet auf einen starken Konjugationseffekt des Benzolringes hin, jedenfalls ist der Effekt stärker als im Paar Acetophenon-Benzophenon.

Durch die spektroskopischen Untersuchungen wurden die Strukturen für (VI b) und (VII b) gesichert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 21 Spektralphotometer aufgenommen.

Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* dankt der eine (*G. S.*) von uns für die Überlassung des Arbeitsgebietes und zahlreiche anregende Diskussionen und Hinweise.

Für die Aufnahme der IR-Spektren danken wir *Frl. E. Rieger*.

Die Analysen wurden im Mikrolabor des II. Chemischen Institutes der Universität Wien von *Doz. Dr. G. Kainz* ausgeführt.

⁹ *L. Cencelj* und *D. Hadži*, *Spectrochim. Acta* **7**, 274 (1955).

Experimenteller Teil

Versuch 1: *Darstellung von 5-Nitro-naphthaldehyd-(1) (II) und von 8-Nitro-naphthaldehyd-(1) (III):*

In einem 1000 ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Thermometer versehen war, wurden 400 ml Salpetersäure der Dichte 1,45/25° auf — 7° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden im Verlauf von 2½ Stdn. 78 g Naphthaldehyd-(1)¹ bei einer Innentemperatur, die zwischen — 7° und — 12° schwankte, tropfenweise zugefügt. Die Lösung färbte sich rötlichgelb und der 5-Nitronaphthaldehyd (IV) begann sich bald in gelben Kristallen abzuscheiden. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 45 Min. weitergerührt, dann vom 5-Nitronaphthaldehyd (II) (45 g = 45% d. Th.) abgesaugt und das dunkelgelbe Filtrat tropfenweise unter kräftigem Umschwenken zu einer Mischung von 500 g Eis und 500 g Wasser zugefügt, weil nur dann der 8-Nitro-naphthaldehyd (III) sich kristallin und filtrierbar abscheidet. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das gelb gefärbte Produkt aus 200 ml Essigester unter Zusatz von Kohle umkristallisiert (rote Lösungsfarbe). Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester wurde der in der Literatur³ angegebene Schmp. von 122—124° erreicht (32 g = 32% d. Th.). Aus der Mutterlauge konnte noch Rohprodukt isoliert werden, das nach mehrmaligem Umkristallisieren schmelzpunktrein war, wodurch sich die Totalausbeute auf 34% d. Th. erhöhte.

Es ist auch möglich, den rohen 8-Nitro-naphthaldehyd (III) aus Alkohol umzukristallisieren, doch muß dabei von einem primär sich abscheidenden roten Öl (löslich in Essigester) getrennt werden. Die Ausbeute bleibt gleich.

Versuch 2: *Darstellung von 8-Nitro-naphthaldehyd-dimethylacetal (IV):*

10 g 8-Nitro-naphthaldehyd (III), 6,6 g Dimethylsulfit, 6 ml absol. Methanol und ½ ml methanol. HCl wurden unter Rückfluß am Wasserbad erwärmt. Dabei löste sich der Nitroaldehyd und es trat bei etwa 60° unter starkem Aufbrausen Reaktion ein, die nach ca. 40 Min. beendet war. Es wurde noch 2½ Stdn. erhitzt, abgekühlt und mit NaOCH₃ neutralisiert. Nach 3 stdg. Stehen im Eiskasten hatten sich 9,8 g (80% d. Th.) weiße Kristalle abgeschieden, die nach Umkristallisieren aus Methanol einen Schmp. von 69° zeigten. 8-Nitro-naphthaldehyd-(1)-dimethylacetal (IV) bildet farblose Kristalle, die in Wasser unlöslich, dagegen in Äther und Benzol leicht löslich, mittelschwer in kaltem und leicht löslich in warmen Alkohol sind. Die zur Analyse aus Methanol umkristallisierte Verbindung ist im Vak. (0,5 mm, 135—140° Luftbadtemp.) unzersetzt destillierbar.

C₁₃H₁₃NO₄ (247,2). Ber. OCH₃ 25,09. Gef. OCH₃ 24,90.

Versuch 3: *Nitrierung von α-Naphthylmethylketon (Va):* (Darstellung von 8- und 5-Nitronaphthylmethylketon.)

In einem mit Tropftrichter, Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 280 ml HNO₃ der Dichte 1,45 auf — 10° gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden im Verlauf von einer Stde. 78 g α-Naphthylmethylketon (Va), das nach der von *Baddeley*⁶ gegebenen Vorschrift dargestellt worden war, bei einer Temperatur von — 5° bis — 10° zugetropft, 10 Min. weitergerührt und dann die rote Lösung auf Eis gegossen. Die Hauptmenge der Salpetersäure wurde von der ausgefallenen schmierigen Masse abdekantiert und diese mit Wasser durch öfteres Dekantieren gewaschen. Bei Behandlung mit Bicarbonatlösung zur Entfernung der letzten Säurespuren

wurde die zähe Masse fest und filtrierbar. Nach dem Trocknen ließen sich 90 g Rohnitrokörper isolieren. Das Rohprodukt wurde in 250 ml Essigester gelöst, mit Kohle aufgeköcht und nach dem Filtrieren auf Eis gestellt. Nach eintägigem Stehen kristallisierten 48 g (43,5% d. Th.) reines 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a) aus, das nach nochmaligem Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. von 130° zeigte.

Aus der Mutterlauge ließen sich nach Einengen auf 50 ml noch 17 g Isomerengemisch vom Schmp. 75—90° isolieren, die nach Umkristallisation aus Alkohol unter Kohlezusatz und Animpfen mit dem (über ein Chromatogramm erhaltenen, s. u.) reinen 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) 7 g (6,5% d. Th.) desselben ergaben.

Die zweite Mutterlauge wurde weiter eingengt und nach längerem Stehen kristallisierten noch 12 g (10,5 g d. Th.) stark verunreinigtes Isomerengemisch aus.

Versuch 3 a: *Trennung des 8- vom 5-Nitro- α -naphthylmethylketon:*

Die erste Trennung der Isomeren, welche die Impfkristalle für das 5-Nitro-naphthylmethylketon lieferte, gelang durch Chromatographie in Benzol an neutralem Al_2O_3 . 1,5 g Isomerengemisch wurden in Benzol (15 ml) gelöst und an einer 40 cm langen Säule von Al_2O_3 (40 g) chromatographiert. Es wurden Fraktionen zu je 5 ml aufgefangen. Die ersten beiden Fraktionen (450 mg) enthielten reines 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a), die folgenden drei (600 mg) Isomerengemisch, die Endfraktionen (200 mg) reines 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a).

Zur Festlegung der Stellung der Nitrogruppe in den beiden Isomeren wurden ca. 2 mg der zu untersuchenden Nitroverbindung in 1 ml Eisessig gelöst. In die zum Sieden erhitzte Lösung wurde eine Spatelspitze Fe-Pulver eingetragen, noch 5 Min. am Sieden gehalten und heiß filtriert. Ein mit einem Tropfen des Filtrats befeuchtetes Zeitungspapier zeigte auf Zusatz von einem Tropfen konz. HCl bei der Verbindung vom Schmp. 130° eine intensive Rotfärbung, während bei jener vom Schmp. 108° keine Farbreaktion zu beobachten war. Die Reduktionslösung dieser Verbindung ließ sich jedoch diazotieren und mit β -Naphthol zu einem Farbstoff kuppeln und gab eine positive Isonitrilreaktion. Die Reduktionslösung der Verbindung vom Schmp. 130° zeigte diese Reaktionen nicht.

Beide Verbindungen zeigen die für die CH_3CO -Gruppe charakteristische Jodoformreaktion. (VI a) und (VII a) können durch Sublimation bei 0,5 mm (Kurzwegsublimation) bei 100° Badtemp. gereinigt werden. Beide Verbindungen sind nicht löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. Das 8-Nitronaphthylmethylketon (VII a) ist in Essigester schwerer löslich als das Isomere (VI a), dieses etwas schwerer löslich in Alkohol als die 8-Nitroverbindung. Zur Analyse wurden beide Verbindungen aus Alkohol umkristallisiert.

8-Nitro- α -naphthylmethylketon (VII a). Schmp. 130°.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_3$ (215,2). Ber. C 66,97, H 4,22. Gef. C 67,07, H 4,34.

5-Nitro- α -naphthylmethylketon (VI a). Schmp. 107—108°.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NO}_3$ (215,2). Ber. N 6,51. Gef. N 6,56.

Versuch 4: *Oxydation von 5- und 8-Nitro- α -naphthylmethylketon zu den entsprechenden Nitronaphthoesäuren (VI c) und (VII c):*

300 mg 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a) wurden in 50 ml verd. HNO_3 (1:5 mit Wasser verd.) suspendiert und auf kleiner Flamme erhitzt. Nach wenigen Min. entstand eine klare, gelbe Lösung, die sich jedoch bei

weiterem Erhitzen trübte. Nach halbstündigem Erhitzen wurde abgekühlt, die Kristallabscheidung durch Zusatz von Wasser vermehrt und abgesaugt. 220 mg (81% d. Th.) (VI c), Schmp. 213—216°. Mit einer auf anderem Weg dargestellten 8-Nitro-naphthoesäure trat bei der Mischschmelzpunktsprobe keine Depression auf.

Das 5-Nitro-naphthylmethylketon (VI a) wurde in gleicher Weise zur 5-Nitro-naphthoesäure (VI c) (Schmp. 245°) aufoxydiert und die Identität durch Mischschmelzpunktsprobe festgestellt.

Versuch 5: *Darstellung der Mannichbase (VIII) des 8-Nitro- α -naphthylmethylketons:*

6,5 g 8-Nitro-naphthylmethylketon (VII a), 1 g Paraformaldehyd und 2,5 g Dimethylaminhydrochlorid wurden in 20 ml Eisessig 1½ Stdn. im Ölbad auf 115° erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit trat Dunkelfärbung auf. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel i. Vak. am Wasserbad entfernt. Der schwarze Rückstand wurde zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsmaterials dreimal mit je 30 ml heißem Essigester ausgezogen. Aus den dunklen unlöslichen Anteilen schieden sich braune Kristalle ab. Diese wurden in Alkohol gelöst und unter Kohlezusatz umkristallisiert. Aus der roten Lösung kristallisierten 3,8 g (41% d. Th.) Hydrochlorid. (Aus den Essigesterauszügen ließ sich noch 500 mg unreines Ausgangsmaterial rückgewinnen.) Die Verbindung ist in Wasser sehr gut, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Zur Analyse wurde aus Alkohol umgelöst. Schmp. 206—209°.

$C_{15}H_{17}ClN_2O_3$ (308,8). Ber. N 9,07. Gef. N 8,83.

Beim Erhitzen mit Alkali wird Dimethylamin abgespalten, mit K_2CO_3 läßt sich die unbeständige Base in Freiheit setzen, sie verliert jedoch bald Dimethylamin.

Versuch 6a: *Nitrierung von α -Naphthylphenylketon (V b):* (Bildung eines Dinitronaphthylphenylketons).

55 g α -Naphthylphenylketon⁶ wurden innerhalb von 20 Min. zu 275 ml HNO_3 ($d = 1,46/20^\circ$), die in einem Eisbad auf 0° abgekühlt worden war, unter kräftigem Rühren teilweise eingetragen. Die Temperatur wurde bei dieser Operation zwischen 0° und 5° gehalten. Es wurde noch weitere 20 Min. unter Eiskühlung und die gleiche Zeitspanne ohne Kühlbad gerührt. Dann wurde auf Eis gegossen, der gut filtrierbare Niederschlag abgesaugt und mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Das rohe Nitrierprodukt wurde in 200 ml Essigester gelöst, die Lösung mit Sodalösung gewaschen, dann mit Kohle erhitzt und nach der Filtration bis auf 30 ml eingeengt. Nach Anreiben und längerem Stehen auf Eis kristallisieren 20 g (26% d. Th.) einer Substanz aus, welche in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester fast unlöslich ist. Zur Analyse wurde aus Aceton umkristallisiert, Schmp. 197—199°.

$C_{17}H_{10}N_2O_5$ (322,2). Ber. N 8,69. Gef. N 8,70.

Aus der Mutterlauge konnten keine kristalline Anteile gewonnen werden.

Versuch 6 b: *Darstellung von (VI b) und (VII b):*

In einem mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 100 ml HNO_3 der Dichte 1,45 auf — 15° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde innerhalb von 75 Min. 20 g feinstgepulvertes Naphthylphenylketon (V b) in kleinen Anteilen so eingetragen, daß die Temperatur nie über — 10° anstieg. Die Nitrierlösung färbte sich rot und ein fester Körper schied sich in gelben Kristallen ab. Nach beendeter Zugabe wurde 30 Min. in der Kälte

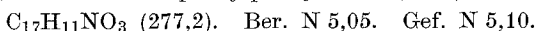
und 30 Min. bei 20° weitergerührt, dann filtriert. (Manchmal scheidet sich die 8-Nitroverbindung als Öl ab. Sie muß dann im Scheidetrichter von der spezifisch schwereren Nitrierlösung getrennt werden.) Die Kristalle wurden mit Wasser gewaschen, dann in Essigester gelöst und die Lösung mit gesätt. Bicarbonatlösung neutral gewaschen. Es wurde mit Kohle aufgeköcht und auf 30 ml eingengt. Aus der Lösung kristallisierten in der Kälte 7,5 g (31,5% d. Th.) (VII b) vom Schmp. 116—117° aus.

Das nach Abfiltrieren der Kristalle erhaltene salpetersaure Filtrat wurde auf Eis gegossen und die überstehende Lösung von dem halb fest ausfallenden Produkt durch Dekantieren getrennt. Es wurde in Essigester aufgenommen, mit Wasser und Bicarbonatlösung gewaschen und dann nach Aufkochen mit Kohle auf 50 ml eingengt. Nach eintägigem Stehen hatten sich 12 g (50,5% d. Th.) eines Isomerengemisches vom Schmp. 87—100° abgeschieden.

Da sich das Isomerengemisch nicht durch fraktionierte Kristallisation trennen ließ, wurde es in Benzol an einer Säule von neutralem Al_2O_3 chromatographiert.

Aus 10 g Isomerengemisch konnten nach Durchlaufen einer 40 cm langen Säule von neutralem Al_2O_3 (220 g) in der Spitzenfraktion (0—10 ml Durchlauf) 760 mg (7,6% Ausbeute) einer Verbindung vom Schmp. 100—103° isoliert werden. Die 2. Fraktion (1,7 g = 17% Ausb., im Durchlauf 10—20 ml) stellte schon wesentlich unreineres Material dar. Der weitere Durchlauf (20—80 ml) erbrachte nur eine unreine Zwischenfraktion (4,8 g = 48% Ausb.). Aus den Endfraktionen (80—150 ml) ließen sich 1,3 g (13% Ausb.) einer Verbindung vom Schmp. 116—117° isolieren. Aus den Zwischenfraktionen konnte durch Umkristallisieren kein einheitliches Material erhalten werden.

Die Spitzenfraktion zeigte nach dem Umkristallisieren aus Essigester einen Schmp. von 102—103° und stellt, da sie nach der Reduktion mit Fe-Pulver-Eisessig diazotierbar und mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff kuppelbar ist, das 5-Nitro-naphthylphenylketon (VI b) dar.



Eine Probe der Endfraktion (Schmp. 116—117°) zeigte nach der Reduktion mit Fe-Pulver-Eisessig eine positive Fichtenspanreaktion, so daß es sich um das 8-Nitro-naphthylphenylketon (VII b) handeln muß.

Zur Analyse wurde aus Essigester unkristallisiert. Schmp. 116—117°.



Beide Isomere sind in Essigester und Benzol gleich gut löslich, schwer löslich in Alkohol und Äther. Beide Verbindungen kristallisieren aus Essigester in derben Prismen.