

Nach freundlicher Mitteilung der Firma *J. R. Geigy A.G.* in Basel, der wir eine Probe des Farbstoffes zur Untersuchung schickten, eignet sich derselbe nicht für schwarze, hingegen aber für marineblaue Färbungen. Die 2-proz. Färbung gibt, wie schon erwähnt, ein Marineblau. In der Walkechtheit und in den Effekten verhält es sich ungefähr gleich wie das Eriochromschwarz T supra; in der Pottingechtheit ist es dagegen schlechter. Die 6-proz. Färbung ist in der Walkechtheit gut, in der Pottingechtheit dagegen ungenügend.

### 3. Kondensation mit einer zweiten Molekel Anilin.

Es wurde der folgende Versuch unternommen:

1,2 g Anilinkondensationsprodukt werden in 6 g Anilin gebracht und auf 100° erwärmt. Bei dieser Temperatur wird ein Gemisch von 0,4 g Borsäure, 0,75 g Zinn(II)-chlorid und 4,0 g Kreide zugegeben, nach 5 Stunden bei 100—105° erneut 0,5 g Zinn(II)-chlorid. Nach dieser Zeit ist das Ganze so dick geworden, dass es sich fast nicht mehr rühren lässt; es wird deshalb nochmals 5 g Anilin zugesetzt. Nach weiteren 3 Stunden wird abgekühlt und mit 25 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Der nach dem Filtrieren erhaltene Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und dann zweimal mit 100 cm<sup>3</sup> 2-n. Salzsäure ausgekocht. Auch dieses Produkt lässt sich nach dem Trocknen nicht krystallisieren. 1 g davon wird deshalb in 300 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol gelöst und nach dem Filtrieren der heissen Lösung und Einengen auf 100 cm<sup>3</sup> mit 50 cm<sup>3</sup> Petroläther (Sdp. 70—80°) versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

|                                                                                           |              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 22,43 mg Subst. gaben 1,42 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 729 mm)                   |              |
| C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (Dianilinonaphthazarin)     | Ber. N 7,52% |
| C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (Dianilinooxynaphthochinon) | Ber. „ 7,86% |
|                                                                                           | Gef. „ 7,10% |

Organisch-technisches Laboratorium der Eidg. Techn.  
Hochschule Zürich.

## 13. Zur Kenntnis der Nitrierung des Naphthalins

von Hans Eduard Fierz-David und Robert Sponagel<sup>1)</sup>.

(14. XI. 42.)

Es ist bekannt, dass bei der Sulfuration des Naphthalins bei niedriger Temperatur neben der 1-Naphthalinsulfosäure immer die 2-Naphthalinsulfosäure gebildet wird<sup>2)</sup>. Demgegenüber ist die Frage,

<sup>1)</sup> Die vorliegende Mitteilung stellt einen Auszug aus der Promotionsarbeit von R. Sponagel (E.T.H. 1942) dar.

<sup>2)</sup> Fierz und Weissenbach, *Helv.* **3**, 312 (1920).

ob bei der Nitrierung des Naphthalins sich nur das 1-Nitronaphthalin bilde, oder ob ähnliche Verhältnisse vorliegen wie bei der Sulfuration, immer noch nicht mit Sicherheit abgeklärt. Auch die Frage, wie man sich die Entstehung des 2,4-Dinitro-1-naphthol (*Martius-Gelb*) zu erklären habe, stand noch offen. Zwar haben sich viele Chemiker mit diesen Problemen beschäftigt, ohne dass sie aber eindeutig beantwortet worden wären. Wir verweisen nur darauf, dass *O. N. Witt*<sup>1)</sup> trotz zahlreicher Versuche mit dem Rohnitronaphthalin, bzw. dem Rohnaphthylamin kein 2-Nitronaphthalin, bzw. 2-Naphthylamin gefunden hat. Andererseits finden wir an verschiedenen Stellen die Angabe, dass das gewöhnliche 1-Nitronaphthalin 2-Nitronaphthalin enthalte, und zwar ungefähr 3 %<sup>2)</sup>. Auch andere Forscher haben behauptet, dass das Rohnitronaphthalin gewisse Mengen 2-Nitronaphthalin enthalte. Hier sind es besonders die Russen *Fedorow* und *Spryszkow*<sup>3)</sup>, welche aus dem Schmelzpunktsdiagramm von 1- und 2-Nitronaphthalin, sowie aus spektrophotometrischen Untersuchungen den Schluss gezogen haben, dass gegen 5,5 % 2-Nitronaphthalin im rohen 1-Nitronaphthalin enthalten seien. Es ist ihnen aber nicht gelungen, reines 2-Nitronaphthalin aus dem Gemisch zu isolieren. Es wäre denkbar, dass das vermutete 2-Nitronaphthalin z. B. 1-Nitro-2-methylnaphthalin wäre. Bevor man also aus einem Gemisch von 1-Nitronaphthalin mit einer fraglichen Nitroverbindung das 2-Nitronaphthalin isoliert hat, bleibt die Frage, ob es wirklich darin enthalten sei, offen. Wir haben nun zuerst das Schmelzpunktsdiagramm von vollständig reinem 1-Nitronaphthalin, erhalten durch Vakuumdestillation und wiederholtes Umkrystallisieren von rohem 1-Nitronaphthalin, und von 2-Nitronaphthalin, erhalten nach bekannten Methoden (Diazotieren und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kupferpulver und Natriumnitrit) aus 2-Naphthylamin, bestimmt. Hierzu ist zu bemerken, dass bevor man überhaupt ein derartiges Schmelzpunktsdiagramm aufnehmen kann, zuerst der richtige Schmelzpunkt des 1-Nitronaphthalins bekannt sein muss. Dieser wird in der Literatur ganz verschieden angegeben. Der Schmelzpunkt des vollständig reinen 1-Nitronaphthalins liegt nach unseren Bestimmungen bei 57,8° (korr.) und der des 2-Nitronaphthalins bei 78,7° (korr.). Mit dem reinen Produkt wurde nun die Schmelzpunktskurve aufgenommen und zwar bestimmten wir den Erstarrungspunkt der Gemische, weil der Schmelzpunkt nicht leicht scharf zu bestimmen ist. Die Erstarrungspunkte sind alle korrigiert.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. **10**, 216 (1887).

<sup>2)</sup> Siehe *Ullmann*, Enzyklopädie der technischen Chemie (2. Auflage) **7**, 800.

<sup>3)</sup> C. **1935**, I, 1423; **1935**, II, 90, 2558; Originallit. russisch vgl. auch *Lenchold*, C. **1932**, II, 2874; Originallit. russisch; vgl. ferner die Angabe von *J. Gubelmann*, Ind. Engin. Chem. **1**, 1239 (1929), welcher auf Grund des Schmelzdiagramms von 1- und 2-Naphthylamin im technischen 1-Naphthylamin 3% 2-Isomeres nachwies.

Die Fig. 1 zeigt das Schmelzpunktsdiagramm. Es geht daraus hervor, dass das 1- und 2-Nitronaphthalin ein reines Eutektikum bilden mit einer geraden Soliduskurve (eutektische Gerade), welche bei  $18^{\circ}$  liegt<sup>1)</sup>. Das eutektische Gemisch setzt sich aus 56 % 1-Nitronaphthalin und 44 % 2-Nitronaphthalin zusammen. Im experimentellen Teil wird angegeben, wie man das technische Rohnitronaphthalin von den Beimengungen, die nicht Nitronaphthalin sind, reinigt. Die Erstarrungspunkte eines solchen gereinigten Gemisches, welches nur Mononitronaphthaline enthält, bewegen sich zwischen  $49$  und  $51^{\circ}$ .

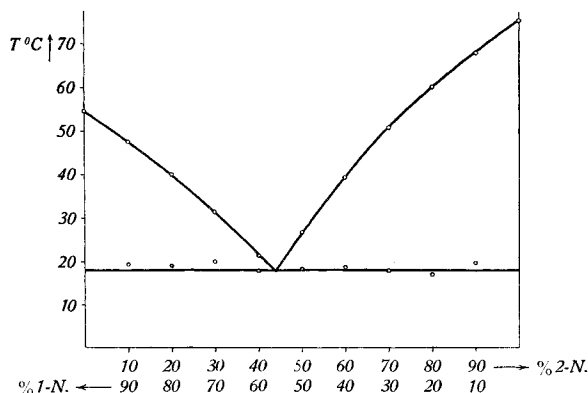


Fig. 1.

Dies entspricht einer Ausbeute von 4,5—5 % 2-Nitronaphthalin. Diese Zahl stimmt gut mit den Angaben der oben zitierten russischen Autoren<sup>2)</sup> überein. Damit ist aber die Frage, ob im technischen Rohnitronaphthalin wirklich 2-Nitronaphthalin enthalten sei, noch nicht entschieden. Wir haben nun gefunden, dass die Trennung der beiden isomeren Mononitronaphthaline verhältnismässig leicht dadurch geschieht, dass man sie zu Naphthylaminen reduziert und die Acetyl-derivate des Naphthylamingemisches fraktioniert krystallisiert. Das 2-Acetnaphthalid ist nach unseren Versuchen in Alkohol ungefähr drei- bis viermal leichter löslich als das 1-Derivat (siehe experimenteller Teil). Man kann so durch fraktionierte Krystallisation über die Hälfte des vorhandenen 2-Derivats abscheiden. Damit ist die Anwesenheit des 2-Nitronaphthalins einwandfrei bewiesen. Die Menge von 4,5 % 2-Isomerem ist überraschend hoch, entspricht aber in der Grössenordnung durchaus dem Gehalt an 2-Naphthalinsulfosäure in der 1-Naphthalinsulfosäure<sup>3)</sup>. Nitrierung und Sulfuration des Naphthalins verlaufen also im Prinzip gleich.

<sup>1)</sup> Vgl. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie (4. Auflage), S. 326; Beispiel Blei-Antimon.

<sup>2)</sup> Fedorow und Sprysskow, loc. cit.

<sup>3)</sup> Nach Fierz und Weissenbach, loc. cit., entsteht bei der Monosulfuration von Naphthalin bei  $40^{\circ}$  97 % 1-, und 3 % 2-Naphthalinsulfosäure.

Wie haben weiterhin den noch nicht bekannten Siedepunkt des 2-Nitronaphthalins bestimmt. Er liegt unter 734,4 mm Hg bei 312,5° und ist damit 8,5° höher als der Siedepunkt des 1-Nitronaphthalins. Man kann daraus schliessen, dass es in der Technik gelingen sollte, durch fraktionierte Destillation im Vakuum das 2-Nitronaphthalin im Rückstand der Destillation so weit anzureichern, dass man es eventuell auf diese Art rein gewinnen könnte. Verschiedene Verfahren zur Reinigung von Nitronaphthalin und damit zur Abtrennung des 2-Nitronaphthalins auf thermischem Weg, ohne dass dabei aber von einer Isolation dieses Produkts die Rede ist, sind von verschiedenen amerikanischen Firmen patentiert worden<sup>1)</sup>. Da sich, wie oben beschrieben, in Mischungen der beiden isomeren Mononitronaphthaline keine Mischkrystalle bilden, sollte es auch möglich sein, in durch Destillation an 2-Nitronaphthalin angereicherten Fraktionen diese Verbindung durch Ausfrieren zu gewinnen. Es wäre damit eine Möglichkeit gegeben, das sonst schwer zugängliche 2-Nitronaphthalin billig herzustellen. Zu diesem Befund möchten wir noch bemerken, dass es überraschend ist, dass bis jetzt nach unseren Kenntnissen beim Arbeiten mit rohem 1-Naphthylamin in der Technik keine Krebserkrankungen beobachtet worden sind, wogegen das Arbeiten mit 2-Naphthylamin, wie uns bekannt ist, in verschiedenen Fällen zu Krebserkrankungen geführt hat. Man hätte erwarten müssen, dass die Anwesenheit des 2-Naphthylamins im rohen 1-Naphthylamin auch den Umgang mit dieser Substanz gefährlich macht. Es ist hier aber nicht der Ort, um auf diese Verhältnisse näher einzutreten.

Eine weitere Frage, nämlich die Bildung des 1,3-Dinitronaphthalins bei der Nitrierung des Naphthalins mit überschüssiger Salpetersäure bei tiefen Temperaturen, war noch abzuklären. *R. Pictet*<sup>2)</sup> hat angegeben, dass bei einer Nitrierungstemperatur von — 60°, im Gegensatz zur Dinitrierung bei 0°, wo bekanntlich als Hauptprodukte 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin im Verhältnis 1 : 2 entstehen, beträchtliche Mengen von 1,3-Dinitronaphthalin gebildet werden<sup>3)</sup>. Bei einer genauen Nachprüfung dieses Verfahrens fanden wir als Nitrierungsprodukt des Naphthalins bei den angegebenen tiefen Temperaturen ein komplexes Gemisch von Mono-, Di-, Tri- und Tetranitronaphthalinen. Als Dinitronaphthaline konnte das 1,5- und das 1,8-Isomere isoliert werden, von 1,3-Dinitronaphthalin konnte jedoch keine Spur gefunden werden. Schon *M. Pascal*<sup>4)</sup> hat darauf hingewiesen, dass *Pictet* wahrscheinlich einem Irrtum zum Opfer gefallen

<sup>1)</sup> *Newport Chemical Corporation*, F. P. 723642; C. 1932, II, 3015; *I. E. du Pont de Nemours Co.*, A.P. 1836211; C. 1932, I, 2095.

<sup>2)</sup> C. r. 116, 815 (1894).

<sup>3)</sup> Dinitrierung des Naphthalins vgl. *Gassmann*, B. 29, 1243, 1521 (1896); ferner *Friedländer*, B. 32, 3531 (1899).

<sup>4)</sup> Bl. [4] 27, 388 (1920).

sei. Er gibt an, dass das 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin kein Eutektikum bilden, sondern Mischkrystalle; das von ihm angegebene Schmelzpunktsdiagramm, auf das wir verweisen, beweist das eindeutig (Beispiel für kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen ohne Mischungslücke mit Schmelzpunktsminimum). Während 1,3-Dinitronaphthalin bei 144—145° schmilzt, schmelzen die dem Schmelzpunktsminimum entsprechenden aus 22 % 1,5- und 78 % 1,8-Dinitronaphthalin bestehenden Mischkrystalle ebenfalls bei 145°, so dass zu erwarten war, dass das angebliche 1,3-Dinitronaphthalin von *Pictet* ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin war. Der strikte Beweis für seine Vermutung lag aber noch nicht vor. Wir haben daher nach bekannten Methoden (Diazotieren und Verkochen des Diazoniumsalzes von 2,4-Dinitro-1-naphthylamin) das 1,3-Dinitronaphthalin hergestellt und einen Mischschmelzpunkt mit dem angeblichen 1,3-Dinitronaphthalin (erhalten durch Extraktion von Rohdinitronaphthalin (1,5—1,8-Gemisch) mit Alkohol, wobei die Mischkrystalle vom Smp. 145° leicht erhalten werden) bestimmt. Die starke Erniedrigung des Schmelzpunktes des Gemisches zeigt eindeutig, dass bei der Dinitrierung des Naphthalins sowohl bei gewöhnlicher als auch bei sehr tiefer (—50 bis —60°) Temperatur keine Spur von 1,3-Dinitronaphthalin entsteht. Diese Angabe ist also aus der Literatur zu streichen.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass das 2,4-Dinitro-1-naphthol, das bei der Nitrierung von Naphthalin bekanntlich immer in kleinen Mengen (ca. 0,5 %) auftritt, nach unseren Versuchen nicht aus schon gebildetem 1-Nitronaphthalin entsteht, da es niemals gelang, durch Behandlung von reinem 1-Nitronaphthalin mit Salpetersäure und salpetriger Säure unter den verschiedensten Bedingungen Dinitronaphthol zu erhalten. Ob sich bei dieser Reaktion durch Oxydation des Naphthalins primär 1-Naphthol bildet, oder ob durch Anlagerung von Salpetersäure an die Naphthalinmolekel Nitrosonaphthol, bzw. Nitronaphthol entsteht, welches dann zum Dinitronaphthol weiter nitriert wird, bleibe dahingestellt.

Bei der Weiternitrierung der Dinitronaphthaline werden die in der Literatur bereits bekannten Tri- und Tetranitronaphthaline erhalten, was wir bestätigen konnten. Über diese Versuche kann man sich in der bereits erwähnten Arbeit des einen von uns (*Sp.*) informieren.

### Versuchsteil.

Untersuchung der Reaktionsprodukte der Mononitrierung.

#### 1. Nitrierung von Naphthalin in Mischsäure<sup>1)</sup>.

33 g (=  $\frac{1}{4}$  Mol) zweimal destilliertes reinstes Naphthalin wird möglichst fein pulverisiert und dann in einem Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer bei 30—40° allmählich in eine Mischung

<sup>1)</sup> *Fierz-Blangey*, Grundl. Oper. d. Farbenchemie (4. Aufl.), S. 122.

von 26 g Salpetersäure (62 %  $\text{HNO}_3 = 40^\circ \text{Bé}$ ) und 75 g 80-proz. Schwefelsäure unter gutem Rühren eingetragen. Es ist sehr wichtig, dass das Naphthalin möglichst fein pulverisiert ist, da sich sonst ein Teil der Nitrierung entzieht oder sich sehr unangenehme Klumpen bilden. Nachdem alles eingetragen ist, wird die Temperatur 6 Stunden auf  $50^\circ$  und 1 Stunde auf  $60^\circ$  gehalten. Es muss darauf geachtet werden, dass das bei dieser Temperatur ölige, auf der Säure schwimmende Nitronaphthalin durch den Rührer gut aufgewirbelt wird. Ferner ist es wichtig, dass im Anfang der Reaktion die Temperatur auf keinen Fall zu hoch steigt, da sich sonst grössere Mengen des unerwünschten Dinitronaphthalins bilden. Man überzeugt sich sodann durch eine Nitrometerprobe, ob alle Salpetersäure verbraucht ist. Nach dem Erkalten schwimmt das Rohnitronaphthalin als poröser Kuchen auf der Säure, welche leicht abgegossen werden kann. Bei richtig geleiteter Operation hat diese Masse eine orange-gelbe Farbe; schmutziggelbes Aussehen deutet auf starke Harzbildung und schlechte Ausbeute hin.

Aufarbeitung des Rohnitronaphthalins: Die 40,75 g (entsprechend 94,2 % der Theorie) betragende Rohausbeute an Mononitronaphthalinen wird nun zur Entsäuerung mit zweimal 200 cm<sup>3</sup> Wasser bei  $70\text{--}80^\circ$ , also im geschmolzenen Zustand ausgeschüttelt. Sodann wird die gleiche Behandlung drei- bis fünfmal mit 2-proz. Sodaauszüge ausgeführt, wobei die Dinitronaphthole als Natriumsalze in Lösung gehen. Die ersten Sodaauszüge sind stark dunkelorange gefärbt, die letzten nur noch schwach gelb. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden nun von dem wenigen darin noch enthaltenen Nitronaphthalin abfiltriert, und dann durch Zugabe von verdünnter Salzsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion die Dinitronaphthole ausgefällt. Das rohe 2,4-Dinitro-1-naphthol fällt dabei als schmutziggelbe, meist vollständig amorphe Masse aus. Diese wird abgenutscht, im Vakuum vorsichtig getrocknet und dann gewogen.

Ausbeute: 0,25 g entsprechend 0,43 %.

Die Angabe von *Enz* und *Pfister*<sup>1)</sup>, wonach das Rohdinitronaphthol durch blosses Umkrystallisieren nicht rein erhältlich ist, trifft nicht zu.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde ein in schönen breiten, gelben Nadeln krystallisierendes 2,4-Dinitro-1-naphthol vom Smp.  $137^\circ$  erhalten, dessen Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat keine Erniedrigung zeigte.

20,16 mg Subst. gaben 37,87 mg  $\text{CO}_2$  und 4,52 mg  $\text{H}_2\text{O}$

16,58 mg Subst. gaben 1,80 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2$  ( $22^\circ$ , 727 mm)<sup>2)</sup>

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$  Ber. C 51,29 H 2,58 N 11,97%

Gef. „ 51,26 „ 2,51 „ 12,01%

<sup>1)</sup> Helv. 13, 194 (1930).

<sup>2)</sup> Die Analysen wurden in unserem Mikrolaboratorium von Frl. Dr. E. Pfanner ausgeführt.

Das auf diese Art gereinigte Mononitronaphthalin wird nun zur Neutralisation nochmals mit Wasser geschmolzen und dann im Dampftrockenschrank getrocknet.

Zur weiteren Reinigung wird das vorgereinigte Rohnitronaphthalin in einem Wurst-*Claisen*-Kolben im Vakuum destilliert. Infolge des Gehaltes an 2-Nitronaphthalin zeigt das Produkt keinen konstanten Siedepunkt, sondern ein Siedeintervall von 3—5°.

Vorlauf: 1,0 g Sdp. 168°/12 mm Hg: 1-Nitronaphth. + Sp. Naphth.

Hauptfraktion: 36,0 g Sdp. 169—173°/12 mm Hg: 1-Nitron. + 2-Nitron.

Rückstand: 3,8 g Dinitronaphth. + Harze

Der Vorlauf soll bei richtig geleiteter Nitrierung nur Spuren von Naphthalin enthalten. Da das 2-Nitronaphthalin einen höheren Siedepunkt besitzt als das Isomere, sollte von dieser Verbindung nichts im Vorlauf vorhanden sein, er wurde deshalb auch nicht genauer untersucht.

Die Hauptfraktion stellt eine hellgelbe, krystallin erstarrte Masse von charakteristischem zimtartigem Geruch dar; sie enthält ausser 1- und 2-Nitronaphthalin keine anderen Verunreinigungen.

Smp. 42—54°. Erstarrungspunkt 51,2°.

An Hand des Erstarrungspunktes von 51,2° wird aus dem Schmelzdiagramm 1-2-Nitronaphthalin ein Gehalt von 5,6 % von 36 g, entsprechend 2,01 g 2-Nitronaphthalin entnommen. Diese 2,01 g ergeben, berechnet auf Naphthalin, eine theoretische Ausbeute von 4,6 % 2-Nitronaphthalin.

Zur Untersuchung des Destillationsrückstandes wurde dieser in einem *Soxhlet*-Apparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, wobei sämtliches noch anhaftende Harz, sowie allfällige kleine Mengen von Mononitronaphthalin gelöst werden, während ein Gemisch von Dinitronaphthalinen zurückbleibt. Aus 3,75 g Rückstand wurde 1,3 g Dinitronaphthalin (entsprechend 2,4 %) erhalten. Durch Krystallisation aus 8 g Pyridin konnte davon 0,3 g 1,5-Dinitronaphthalin (Smp. 213°, nicht ganz rein) und beim Eindampfen der Mutterlaugen 0,7 g 1,8-Dinitronaphthalin (Smp. 169°) gewonnen werden.

Darstellung von ganz reinem 1-Nitronaphthalin: Zu diesem Zweck verfährt man am besten so, dass man das zweimal destillierte Nitronaphthalin, welches noch 2-Isomeres enthält, zweibis dreimal aus Alkohol, dann zweimal aus Ligron und zum Schluss nochmals aus Alkohol krystallisiert. Das so gereinigte 1-Nitronaphthalin ist vollständig frei von seinem Isomeren. Es krystallisiert in schwach zitronengelben Nadeln und zeigt im Kupfer-Block einen Schmelzpunkt von 57,8°; es ist im Gegensatz zum 2-Nitronaphthalin, welches einen ganz charakteristischen zimtartigen Geruch hat, vollständig geruchlos. Es lässt sich im Hochvakuum von 0,01 mm Hg bei 30—40° glatt sublimieren und unterscheidet sich durch diese leichte Sublimierbarkeit ebenfalls vom 2-Nitronaphthalin, das diese Eigenschaft nicht aufweist.

## 2. Nitrierung von Naphthalin in Eisessig mit Acetanhydrid.

Als Nitriersäure wird hier ein Gemisch von 150 g Eisessig und 16,5 g 95.5-proz. Salpetersäure verwendet. Dazu wird unter gutem Rühren bei 40° 32 g (= ¼ Mol) pulverisiertes Naphthalin zugegeben, und zugleich 30 g Essigsäure-anhydrid zur Bindung des in der Salpetersäure enthaltenen und bei der Nitrierung entstehenden Wassers zugeotropft. Nachdem alles Naphthalin eingetragen ist, wird die Temperatur 2 Stunden bei 50° und 12 Stunden bei 60—70° belassen. Nach dem Abkühlen lässt man in 1,5 Liter Eiswasser einlaufen. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und wie unter 1 beschrieben aufgearbeitet.

Das so erhaltene Rohmononitronaphthalin ist meistens etwas heller gefärbt als das durch Nitrierung mit Mischsäure erhaltene Produkt. Resultate siehe Tabelle 1.

Tabelle 1.

| Nitrierungsmethode                                        | Angewandtes Naphthalin |     | Rohausbeute |          | Dinitronaphthol |          |      |
|-----------------------------------------------------------|------------------------|-----|-------------|----------|-----------------|----------|------|
|                                                           | g                      | Mol | g           | % d. Th. | g               | % d. Th. | % RG |
| Nitr. in Mischsäure ( <i>Fierz-Blangey</i> )              | 32                     | 1/4 | 40,8        | 94,2     | 0,25            | 0,43     | 0,61 |
| Rohprod. der Fa. <i>I. R. Geigy A.G.</i>                  | —                      | —   | 256         | —        | 1,1             | —        | 0,43 |
| Nitr. nach <i>Fichter-Plüss</i> (D.R.P. 558468) . . . . . | 25,6                   | 1/5 | 33          | 95,4     | 0,15            | 0,43     | 0,45 |
| Nitr. in Eisessig mit Acetanhydrid                        | 32                     | 1/4 | 38          | 87,9     | 0,25            | 0,33     | 0,66 |
| Nitr. in Eisessig mit Mischsäure. .                       | 32                     | 1/4 | 40,9        | 94,6     | 0,9             | 1,54     | 2,2  |

| Nitrierungsmethode                                        | Dinitronaphthalin |          |      | 2-Nitronaphthalin |          |      |
|-----------------------------------------------------------|-------------------|----------|------|-------------------|----------|------|
|                                                           | g                 | % d. Th. | % RG | g                 | % d. Th. | % RG |
| Nitr. in Mischsäure ( <i>Fierz-Blangey</i> )              | 1,3               | 2,4      | 3,2  | 2,0               | 4,65     | 4,93 |
| Rohprod. der Fa. <i>I. R. Geigy A.G.</i>                  | 6,0               | —        | 2,3  | —                 | —        | 4,85 |
| Nitr. nach <i>Fichter-Plüss</i> (D.R.P. 558468) . . . . . | 0,2               | 0,46     | 0,61 | —                 | 4,85     | 5,08 |
| Nitr. in Eisessig mit Acetanhydrid                        | 0,1               | 0,18     | 0,26 | 2,0               | 4,76     | 5,4  |
| Nitr. in Eisessig mit Mischsäure. .                       | 1,1               | 2,55     | 2,69 | 1,45              | 3,35     | 3,55 |

% d. Th. = Prozente der Theorie

% RG = Prozente berechnet auf das Rohgemisch

## 3. Nitrierung von Naphthalin nach D.R.P. 558468.

*Fichter* und *Plüss*<sup>1)</sup> haben gezeigt, dass es gelingt, Naphthalin mit verdünnter Salpetersäure zu nitrieren, ohne dass dabei bemerkenswerte Mengen durch Oxydation verloren gingen.

<sup>1)</sup> Frdl. 19, 767 (1930).



In einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 25,6 g (=  $\frac{1}{5}$  Mol) Naphthalin und 360 g Salpetersäure ( $d = 1,127$  entsprechend ca. 21 %  $\text{HNO}_3$ ) während 18 Stunden auf 95—98° erhitzt. Die verwendete Säure wurde durch Verdünnen von 96-proz. Salpetersäure mit Wasser hergestellt. Die darin enthaltene salpetrige Säure wurde durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Durchleiten von Luft ausgeblasen. Trotz der grossen Verdünnung und der hohen Temperatur ist keine stärkere Oxydationswirkung als bei den anderen Nitrierungsmethoden zu beobachten. Nach beendeter Reaktion wird die überschüssige Säure abgegossen und das Rohprodukt wie unter 1 beschrieben aufgearbeitet. Dieses ist schön gelb und sehr rein. Die Ausbeute an Rohnitronaphthalin ist mit 94,5 % ungefähr gleich hoch wie bei den anderen Nitrierungsmethoden.

#### 4. Nachweis des 2-Nitronaphthalins.

Reduktion des Nitronaphthalingemisches: 1 Mol (= 216 g) des destillierten Nitronaphthalingemisches wurde in bekannter Weise mit Gusseisenspänen und wenig Salzsäure nach der *Béchamps'schen* Methode<sup>1)</sup> zu den entsprechenden Naphthylaminen reduziert. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert.

Sdp. 158—161°/13 mm Hg. Smp. 47—48°.

Entsprechend dem tieferen Siedepunkt (2-Naphthylamin Sdp. 294°, 1-Naphthylamin Sdp. 300°) befindet sich nun das 2-Naphthylamin im Gegensatz zu der entsprechenden Nitroverbindung in den ersten Fraktionen angereichert. Ausbeute 146 g entsprechend 81,5 %.

Überführung in die Acetylderivate: 5,7 g (=  $\frac{1}{25}$  Mol) des so gewonnenen Rohnaphthylamins<sup>2)</sup> werden unter gelindem Erwärmen in 30 cm<sup>3</sup>-proz. Essigsäure gelöst. Nachdem die Lösung wieder abgekühlt ist, wird in einem Guss 5 g Essigsäure-anhydrid zugegeben und gut durchgeschüttelt. Die Lösung beginnt sich zu erwärmen und nach ganz kurzer Zeit krystallisiert das 1-Acetnaphthalid in zu Strahlenbüscheln vereinigten, feinen dünnen Nadeln aus. Diese erfüllen bald das ganze Flüssigkeitsvolumen. Nach kurzem Stehen wird das Acetnaphthalid abfiltriert und zweimal mit 30 cm<sup>3</sup> 2-n. Essigsäure nachgewaschen.

Durch die so bedingte Verdünnung des Filtrates krystallisierten hier plötzlich im Gegensatz zu den feinen faserigen Nadeln des 1-Acetnaphthalids deutlich ausgebildete Plättchen aus. Die so erhaltene Substanz (50 mg) wurde nochmals aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 131°, was genau dem 2-Acetnaphthalid entspricht. Eine Mischschmelzprobe mit einem

<sup>1)</sup> *Fierz-Blangey*, Grundl. Oper. d. Farbenchemie (4. Aufl.), S. 123.

<sup>2)</sup> *Pinnow*, B. 33, 418 (1900).

aus reinem 2-Naphthylamin erhaltenen Produkt ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

22,21 mg Subst. gaben 1,52 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 728 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>ON Ber. N 7,56 Gef. N 7,61%

**Bestimmung der Löslichkeit der Acetnaphthalide:** Die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Isomeren zeigte, dass 50-proz. Essigsäure für die Trennung ungünstig ist, und dass sich hiezu Alkohol weit besser eignet. Die Bestimmungen wurden wie folgt durchgeführt: In einem kleinen Erlenmeyerkölbchen werden ca. 5 g reinstes 1-, bzw. 2-Acetnaphthalid in 30 cm<sup>3</sup> Lösungsmittel gelöst und während 10 Stunden im Thermostaten bei 20° der Krystallisation überlassen. Dann wird je 2—3 cm<sup>3</sup> der Mutterlauge durch ein kleines Faltenfilterchen so rasch als möglich in ein tariertes Wägegglas gegossen, dieses geschlossen und gewogen, dann das Lösungsmittel vollständig verdampft und das Wägegglas zurückgewogen.

100 g 96-proz. reiner Alkohol lösen bei 20° 4,705 g 1-Acetnaphthalid

100 g 96-proz. reiner Alkohol lösen bei 20° 13,96 g 2-Acetnaphthalid

100 g 50-proz. Essigsäure lösen bei 20° 1,179 g 1-Acetnaphthalid

100 g 50-proz. Essigsäure lösen bei 20° 1,108 g 2-Acetnaphthalid

**Abtrennung des 2-Acetnaphthalids durch Krystallisation aus Alkohol:** Da das 2-Acetnaphthalid in Alkohol etwa dreimal leichter löslich ist als das Isomere, muss jenes bei fraktionierter Krystallisation grösstenteils in der Mutterlauge verbleiben.

Die wie oben beschrieben aus 11,4 g (=  $\frac{2}{25}$  Mol) rohem destilliertem Naphthylamingemisch erhaltene Menge Acetnaphthalid wird durch Verdünnung mit Wasser ganz aus der essigsäuren Lösung ausgefällt und getrocknet, dann wird die ganze Menge in 100 cm<sup>3</sup> reinem absoluten Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. Nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen, filzigen Krystalle des 1-Acetnaphthalids wird die Mutterlauge systematisch immer weiter eingedampft und das auskrystallisierte Acetnaphthalid jeweils abgetrennt. Wenn nur noch einige cm<sup>3</sup> Flüssigkeit vorhanden sind, wird auf das doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, wobei sofort wieder die charakteristischen Blättchen von 2-Acetnaphthalid ausfallen. Auf diese Art erhält man ungefähr 0,2 g 2-Acetnaphthalid, entsprechend 1,5 % 2-Naphthylamin im 1-Naphthylamin.

Diese Methode stellt einen sicheren Beweis für die Entstehung des 2-Nitronaphthalins bei der Nitrierung von Naphthalin dar, sie kann aber keineswegs als quantitativ betrachtet werden, so dass es nicht möglich ist, auf diese Art alles 2-Nitronaphthalin zu erfassen.

##### 5. Bestimmung des Schmelzdiagramms 1-, 2-Nitronaphthalin.

Zur Bestimmung der Erstarrungspunkte der einzelnen Mischungen wurde wie folgt verfahren:

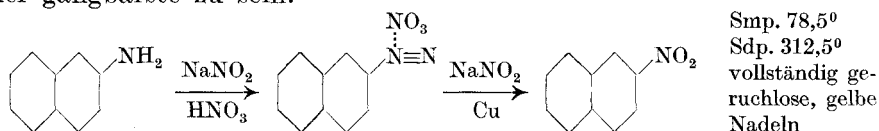
In kleine Reagensgläschen werden Mischungen von 90 % 1- und 10 % 2-Nitronaphthalin; dann 80 % 1- und 20 % 2-Nitronaphthalin; dann 70 % 1- und 30 % 2-Nitronaphthalin; usw. bis 10 % 1- und 90 % 2-Nitronaphthalin auf der Analysenwaage genau eingewogen. In gleicher Weise werden zwei Röhrchen mit den reinen Komponenten vorbereitet. Als Ausgangsmaterial wurde reinstes 1- bzw. 2-Nitronaphthalin vom Schmelzpunkt 57,8° bzw. 78,7° verwendet. Diese Mischungen werden in einem Becherglas mit Paraffinöl vorsichtig bis über den Schmelzpunkt erhitzt und die Schmelze dann langsam abkühlen gelassen, wobei das Paraffinbad zur gleichmässigen Abkühlung ständig gerührt wird. Es muss darauf geachtet werden, dass die Temperaturdifferenz zwischen der erstarrenden Substanz und dem Bad nur wenige Grade beträgt, da sonst eine zu starke Unterkühlung der Schmelze zu erwarten ist. In der Substanz selbst befindet sich ein geeichtetes Thermometer, auf welchem Zehntelsgrade noch gut ablesbar sein müssen. Durch regelmässige Ablesung der Temperatur in bestimmten Zeitabständen wird so die Temperatur-Zeit-Kurve aufgenommen. An Hand der beiden Knicke in der so bestimmten Kurve wird für jede Mischung der Anfangserstarrungspunkt  $f_1$  und der Enderstarrungspunkt  $f_2$  (= in diesem Fall eutektischer Haltepunkt) genau bestimmt. Diese ergeben in einem Koordinatensystem aufgetragen das Schmelzdiagramm für die beiden Substanzen. Für jede einzelne Mischung werden 2—3 Versuche gemacht, und aus den Ergebnissen, die oft um einige Zehntelsgrade differieren, das Mittel genommen. Es zeigte sich nun, dass für den eutektischen Haltepunkt, der eigentlich für alle Mischungen einen konstanten Wert ergeben sollte, ganz wenig schwankende Zahlen erhalten wurden. Dies rührt offenbar daher, dass infolge der tiefen Lage des eutektischen Punktes bei 18° die Abkühlungsgeschwindigkeit hier sehr klein ist, und infolgedessen der eutektische Punkt (Haltepunkt) undeutlich wird. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2.

| %<br>1-Nitro-<br>naphthalin | %<br>2-Nitro-<br>naphthalin | $f_1$ | $f_2$ |
|-----------------------------|-----------------------------|-------|-------|
| 100                         | 0                           | 54,6  | —     |
| 90                          | 10                          | 47,5  | 19,6  |
| 80                          | 20                          | 40,0  | 19,3  |
| 70                          | 30                          | 31,4  | 20,0  |
| 60                          | 40                          | 21,5  | 18,2  |
| 50                          | 50                          | 26,8  | 18,6  |
| 40                          | 60                          | 39,5  | 18,9  |
| 30                          | 70                          | 50,9  | 18,0  |
| 20                          | 80                          | 60,3  | 17,0  |
| 10                          | 90                          | 67,8  | 19,8  |
| 0                           | 100                         | 75,5  | —     |

## 6. Darstellung von 2-Nitronaphthalin.

Von den verschiedenen Wegen, die zu dieser Verbindung führen, wurde zur Darstellung die Methode von *Meisenheimer* und *Witte*<sup>1)</sup> gewählt. Es wird dabei so vorgegangen, dass 2-Naphthylamin in salpetersaurer Lösung in grosser Verdünnung diazotiert wird, wonach die Aufschlammung des Diazoniumnitrats zu einer Aufschlammung von Kupfer(I)-oxyd in Gegenwart eines grossen Überschusses von Natriumnitrit gegeben wird. Die Reaktion geht unter stürmischer Entwicklung von nitrosen Gasen und von Stickstoff und unter starker Schaumwirkung vor sich. Das 2-Nitronaphthalin muss dann durch eine mühsame Destillation mit Wasserdampf und anschließende Rektifikation im Vakuum gereinigt werden. Diese Darstellungsmethode gibt nicht nur schlechte Ausbeuten, sie ist zudem noch sehr umständlich; erstens muss man um einige Gramm des Endproduktes zu erhalten, mit Flüssigkeitsmengen bis zu 10 Litern arbeiten, und zweitens ist die Destillation mit Wasserdampf infolge der geringen Flüchtigkeit des 2-Nitronaphthalins sehr zeitraubend. Trotzdem scheint dieser Weg von allen, die zu 2-Nitronaphthalin führen, noch der gangbarste zu sein.



*Meisenheimer* und *Witte* geben für diese Reaktion eine Ausbeute von 30 % an, wir erhielten jedoch im besten Fall aus 143 g (= 1 Mol) 2-Naphthylamin 27,5 g rohes 2-Nitronaphthalin, was 16 % entspricht.

## 7. Versuche zur Erhöhung der Ausbeute von 2,4-Dinitro-1-naphthol bei der Nitrierung von Naphthalin.

a) Nitrierung in verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Natriumnitrit.

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflusskühler werden 90 g Salpetersäure (d = 1,127 entsprechend 21 % HNO<sub>3</sub>) und 9,8 g konz. Schwefelsäure gebracht und 6,4 g ( $\frac{1}{20}$  Mol) Naphthalin eingetragen. Die Temperatur wird auf 95—98° gehalten und allmählich eine Lösung von 6,9 g Natriumnitrit (=  $\frac{1}{10}$  Mol) in 20 cm<sup>3</sup> Wasser allmählich zutropfen gelassen. Nach ca. 8 Stunden ist das Naphthalin praktisch verschwunden. Nach dem Abkühlen wird die Säure abgossen und dem Rohnitronaphthalin das Dinitronaphthol durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung entzogen. Die vereinigten Sodauszüge werden wie früher beschrieben angesäuert, das ausgeschiedene Rohdinitronaphthol abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Ausbeute 0,3 g entsprechend 2,5 % berechnet auf Naphthalin.

<sup>1)</sup> B. 36, 4156 (1903); vgl. *Sandmeyer*, B. 20, 1497 (1887).

b) Nitrierung in stark verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von Natriumnitrit.

In diesem Versuch wurde genau wie unter a) beschrieben vorgegangen, nur mit dem Unterschied, dass Salpetersäure von der Dichte 1,090 (= 15,5%  $\text{HNO}_3$ ) zur Anwendung kam.

Ausbeute 0,42 g Rohdinitronaphthol entsprechend 3,6%.

c) Nitrierung in Mischsäure unter Zusatz von Natriumnitrit.

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer werden 64 g (=  $\frac{1}{2}$  Mol) fein pulverisiertes Naphthalin in eine Mischung von 51 g Salpetersäure (64,5-proz.) und 200 g 80-proz. Schwefelsäure bei 40° eingetragen. Zugleich mit dem Naphthalin wurden auch 13,8 g (=  $\frac{1}{5}$  Mol) Natriumnitrit in fester Form der Nitrierungsmasse zugegeben. Die Temperatur wird 5 Stunden bei 50° und 2 Stunden bei 60° belassen. Die Isolierung des Dinitronaphthols geschieht wie unter a) beschrieben.

Ausbeute 1,0 g entsprechend 0,86%.

Verschiedene weitere Versuche, 1- und 2-Nitronaphthalin, sowie 1-Naphthalinsulfosäure in ähnlicher Weise durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure und Natriumnitrit in Dinitronaphthole überzuführen, verliefen sämtliche resultatlos. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3.

| Nitrierungsmethode                                         | Rohdinitronaphthol |                       | Bemerkungen                                     |
|------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
|                                                            | % d. Th.           | % d. RG <sup>1)</sup> |                                                 |
| 1. In Mischsäure . . . . .                                 | 0,43               | 0,61                  | Rohsäure ausgebl.<br>Rohsäure<br>nicht ausgebl. |
| 2. Rohprodukt der Fa. J. R. Geigy <sup>2)</sup> . . .      | —                  | 0,43                  |                                                 |
| 3. Nach D.R.P. 558468 . . . . .                            | 0,43               | 0,45                  |                                                 |
| 4. do. . . . .                                             | 1,3                | 1,8                   |                                                 |
| 5. do. unter Zusatz von $\text{NaNO}_2$ . . . . .          | 2,5                | 3,7                   |                                                 |
| 6. In verdünnter $\text{HNO}_3$ (1,09) + $\text{NaNO}_2$ . | 3,6                | 4,8                   |                                                 |
| 7. In Mischsäure + $\text{NaNO}_2$ . . . . .               | 0,86               | 1,1                   |                                                 |
| 8. In Essigsäure + Acetanhydrid . . . . .                  | 0,43               | 0,66                  |                                                 |
| 9. In Essigsäure + Mischsäure . . . . .                    | 1,54               | 2,2                   |                                                 |
| 10. Nitrosierung von 1-Nitronaphthalin . .                 | 0,0                | 0,0                   |                                                 |
| 11. Nitrosierung von 2-Nitronaphthalin . .                 | 0,0                | 0,0                   |                                                 |
| 12. Nitrosierung von 1-Naphthalinsulfosäure                | 0,0                | 0,0                   |                                                 |

Untersuchung der Nitrierung von Naphthalin bei tiefer Temperatur<sup>3)</sup>.

In einem weiten Saugrohr werden 30 g 64,5-proz. Salpetersäure (entsprechend  $\frac{3}{10}$  Mol  $\text{HNO}_3$ ) und 50 g konz. Schwefelsäure mit

<sup>1)</sup> % d. RG heisst prozentualer Gehalt im Reaktionsgemisch.

<sup>2)</sup> Die Fa. J. R. Geigy A.G. in Basel stellte uns in freundlicher Weise eine grössere Menge rohes Mononitronaphthalin zur Verfügung.

<sup>3)</sup> Raoul Pictet, loc. cit.

Kohlendioxydschnee auf  $-55^{\circ}$  abgekühlt; dabei nimmt die Säure eine syrupöse Konsistenz an und ist schwer zu rühren. Nun wird in kleinen Portionen 12,8 g ( $\frac{1}{10}$  Mol) fein gepulvertes Naphthalin eingetragen, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur nicht über  $-50^{\circ}$  steigt. Nach dem Eintragen wird noch eine halbe Stunde bei dieser Temperatur weitergerührt und dann langsam auf Zimmertemperatur aufgewärmt. Das Gemisch wird nun in Wasser gegossen, die Dinitronaphthaline abfiltriert, säurefrei gewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet. Ausbeute 21,8 g Rohprodukt.

Dieses wird nun zuerst zur Entfernung der Mononitronaphthaline dreimal mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelkohlenstoff heiss extrahiert, worauf noch 17,5 g Rückstand verbleiben. Aus der Schwefelkohlenstofflösung wurde 4 g durch wenig Dinitronaphthalin verunreinigtes 1-Nitronaphthalin gewonnen. Da 1,3-Dinitronaphthalin, auf welches sich die Untersuchung in erster Linie richtet, in Alkohol leicht löslich ist, wurde der Rückstand dreimal mit 50 cm<sup>3</sup> heissem Alkohol extrahiert. Aus dieser Lösung konnte jedoch keine Spur von 1,3-Dinitronaphthalin isoliert werden; als Dinitronaphthaline wurde einzig ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin gewonnen, das mit Pyridin getrennt wurde. Der Rückstand nach der Alkoholextraktion wog noch 11 g. Bei der Krystallisation aus Aceton wurde neben einem in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslichen Körper 1,3,8-Trinitronaphthalin (Smp.  $217^{\circ}$ ) in grösserer Menge erhalten.

1,3-Dinitronaphthalin konnte aus der Reaktionsmasse auch nicht in Spuren erhalten werden.

### Zusammenfassung.

1. Bei der Nitrierung des Naphthalins entstehen die beiden Isomeren 1- und 2-Nitronaphthalin nebeneinander. Die Mengen verhalten sich wie 95,5 % zu 4,5 %. Durch Modifikation der Versuchsbedingungen wird dieses Verhältnis nur sehr wenig verändert.

2. Es sollte möglich sein, das 1- und 2-Nitronaphthalin durch fraktionierte Destillation im Vakuum in der Technik befriedigend zu trennen.

3. Das 2,4-Dinitro-1-naphthol, das bei der Nitrierung des Naphthalins immer in Mengen von 0,5—3,5 % entsteht, bildet sich primär aus dem Naphthalin und nicht aus schon gebildetem 1-Nitronaphthalin.

4. Bei der Nitrierung von Naphthalin bei  $-60^{\circ}$  entsteht keine Spur von 1,3-Dinitronaphthalin. Daraus geht hervor, dass dieser Nitrokörper bei der direkten Nitrierung von Naphthalin nicht erhalten werden kann.