

454. F. Kaufler und O. Thien:
Über die 2.6- und 2.7-Naphthalindicarbonsäure¹⁾.

(Eingegangen am 4. Juni 1907.)

Die Darstellung der 2.6- und 2.7-Naphthalindicarbonsäurenitrile geschah nach den Angaben von Ebert und Merz²⁾ durch Destillation der Natriumsalze der Sulfosäuren mit Kaliumcyanid. Bei der Destillation erwies es sich als vorteilhaft, nur kleine Quantitäten auf einmal zu verarbeiten. Die Reinigung geschah durch Krystallisation aus Toluol.

1. Die Verseifung der Nitrile.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der Nitrile geschah durch Erhitzen mit Kali in amyalkoholischer Lösung, Absaugen des gebildeten Ammoniaks durch einen Luftstrom, Absorption in verdünnter Säure und Titration. Die Details der Versuchsanordnung sind bereits an anderem Orte³⁾ beschrieben, wo auch die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten angegeben ist.

Es wurden jeweils die Isomeren *in* Thermostaten gleichzeitig verseift, damit genau vergleichbare Resultate sich ergaben.

I. Versuch.

0.7 g Nitril, 300 ccm Amylalkohol,
 1.831 g Kalihydrat, T = 120°.

Zeit in Stdn.	Verseifte Menge der Nitrile in Prozenten	2.6	2.7
1	21.0	27.8	1/3
2	31.8	48.3	1 1/2
3	37.5	57.5	2 1/2
5	45.0	69.5	3 1/2
7	51.0	75.1	5 1/2

II. Versuch.

0.4 g Nitril, 235 ccm Amylalkohol,
 1.282 g Kalihydrat, T = 126°.

Zeit in Stdn.	Prozente verseift	2.6	2.7
		2.6	2.7
1	15.8	16.6	
2	33.7	39.4	
3	42.9	53.2	
5	48.9	62.6	
7	57.8	72.9	

III. Versuch.

0.4 g Nitril, 400 ccm Amylalkohol, 3.651 g Kalihydrat, T = 126°:

Zeit in Stunden	Prozente verseift	2.6	2.7
		2.6	2.7
1	32.5	31.7	
2	51.1	52.4	
3	58.9	62.9	
4	63.4	70.1	
5	66.2	77.4	
6	68.4	78.2	

¹⁾ Vergl. Oskar Thien, Dissertation Zürich 1907.

²⁾ Diese Berichte 9, 604 [1876].

³⁾ Kaufler, Zeitschr. für physikal. Chem. 55, 502 [1906].

Das 2.7-Dinitril wird also wesentlich schneller verseift. Zum Vergleich wurden die Geschwindigkeiten bestimmt, mit denen die Verseifung der Nitrile der Benzoldicarbonsäuren verläuft.

Das *o*-Dinitril wurde nach Posner¹⁾ dargestellt, das *m*-Dinitril nach Barth und Senhofer²⁾ und das *p*-Dinitril nach Warren de la Rue und Müller³⁾. Auch hier wurden jeweils die Isomeren gleichzeitig verseift; die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

I. Versuch.

0.3 g Nitril, 330 ccm Amylalkohol,
2.655 g Kalhydrat, T = 98.5°.

Zeit in Std'n.	Verseifte Menge in Prozenten		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
1/2	10.3	29.9	7.5
1	29.6	69.5	20.4
1 1/2	58.4	85.2	30.1
2	67.3	95.0	38.1
3	80.6	99.6	53.5
4	89.2	100	62.5

II. Versuch.

0.3 g Nitril, 335 ccm Amylalkohol,
5.851 g Kalhydrat, T = 98.5.

Zeit in Std'n.	Verseifte Menge in Prozenten	
	<i>m</i>	<i>p</i>
1/2	23.9	8.5
1	61.0	22.6
1 1/2	77.4	32.6
2	86.7	41.1
3	97.6	56.7
4	100	75.1

2. Verseifung der Ester.

Aus den Nitrilen wurden durch sechsstündiges Kochen mit einem Überschuß ziemlich konzentrierten, amylalkoholischen Kalis, Überreiben des Amylalkohols mit Wasserdampf und Fällen des Rückstandes mit Salzsäure die freien Säuren dargestellt und durch Auflösen in Lauge und abermaliges Fällen gereinigt.

Zur Darstellung der Methylester wurden 1.2 g der getrockneten Säure mit 10 g Phosphorpentachlorid gemischt, im Ölbad in einer Retorte langsam auf 130° und nach Beendigung der Reaktion auf 160° erwärmt und ein trockner Luftstrom hindurchgesaugt. Das Phosphorpentachlorid sublimiert in den oberen Teil der Retorte, das Säurechlorid hinterbleibt als sirupöse, beim Erkalten erstarrende Masse. Der Retortenboden wird abgesprengt und das Chlorid ohne weitere Reinigung mit Methylalkohol gekocht, bis Lösung erfolgt ist; beim Erkalten krystallisieren die Ester aus und werden aus Methylalkohol nochmals krystallisiert.

2.6-Naphthalindicarbonsäuredimethylester. Schmp. 191°⁴⁾.

0.1430 g Sbst. (bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel): 0.2745 g AgJ. — 0.1502 g Sbst. (bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel): 0.2847 g AgJ. C₁₄H₁₂O₄. Ber. OCH₃ 25.41. Gef. OCH₃ 25.34, 25.01.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1696 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 9, 1481 [1876].

³⁾ Ann. d. Chem. 121, 90 [1862].

⁴⁾ Alle Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer.

2.7-Naphthalindicarbonsäuredimethylester. Schmp. 135—136°.

0.1406 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2683 g AgJ.

$C_{14}H_{12}O_4$. Ber. OCH₃ 25.41. Gef. OCH₃ 25.19.

Vergleich der Löslichkeiten¹⁾.

	2.6		2.7	
Lösungsmittel . . .	heiß	kalt	heiß	kalt
Äther	ll	swl	ll	wl
Methylalkohol . . .	ll	wl	sll	l
Toluol	ll	wl	sll	l
Chloroform.	ll	wl	sll	l
Petroläther.	wl	nl	wl	swl
Ligroin	l	wl	ll	wl

Die vergleichende Verseifung geschah durch eine äquivalente Menge methylalkoholischer Kalilauge. Die Kolben wurden im Ostwaldschen Thermostaten bei 37° gehalten und stündlich Proben abpipettiert.

Je 0.8 g Naphthalindicarbonsäureester wurden in 600 ccm Methylalkohol gelöst, die äquivalente Menge 1/5 normaler Kalilauge hinzugefügt und auf 800 ccm aufgefüllt. Bei der Titration, die unter möglichstem Ausschluß von Kohlensäure geschah, diente Phenolphthalein als Indikator.

Zeit in Stunden	Verseifte Menge Ester in Prozenten	
	2.6	2.7
1	43.1	47.0
2	48.4	48.1
3	52.0	52.3
5	59.4	59.5

Zum Vergleich wurden die Methylester der Phthalsäuren untersucht.

Der *o*-Phthalsäureester wurde durch Auflösen in Äther, Ausschütteln mit verdünnter Lauge und mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und zweimaliges Fraktionieren gereinigt; die Methylester der Isophthalsäure und Terephthalsäure wurden aus den Silbersalzen mit Jodmethyl dargestellt und durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt.

¹⁾ l = löslich, ll = leicht löslich, sll = sehr leicht löslich, wl = wenig löslich, swl = sehr wenig löslich, nl = nicht löslich.

1 g Ester in 800 ccm Methylalkohol, T = 30°.

Zeit in Stunden	Verseifte Menge Ester in Prozenten	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
1	22.4	30.3	34.0	
2	28.9	48.0	48.8	
3	31.7	58.8	59.6	
4	35.9	62.7	62.6	
6	40.4	67.1	66.1	
8	43.8	70.6	69.9	

Bei der Verseifung der Phthalsäureester verhalten sich somit *m*- und *p*-Derivat ganz gleich, die kleine Differenz der Werte für die erste Stunde ist durch geringe Ungleichheiten in den Bedingungen beim Vermischen der Reagentien leicht erklärlich; die langsamere Verseifung des *o*-Derivats beruht wohl auf sterischer Hinderung. Bei der Verseifung der Nitrile wird das *m*-Derivat schneller verseift als das *p*-Derivat, das 2.7-Dinitril schneller als das 2.6-Derivat, es erinnert also die 2.6-Stellung an die *p*-Stellung, die 2.7-Stellung an die *m*-Stellung im Benzol.

Halbnitrile der Naphthalindicarbonsäuren.

2 g Dicyannaphthalin wurden mit einem Äquivalent Kalihydrat und 250 ccm Amylalkohol 7 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierbei scheidet sich der größte Teil der Nitrilcarbonsäure als Salz ab. Der Amylalkohol wird mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand in heißem Wasser gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Nach nochmaliger Umfällung aus verdünnter Lauge wird durch Sublimation in kleinen Portionen gereinigt; selbst bei vorsichtigem Arbeiten findet eine teilweise Verkohlung statt, so daß die Ausbeute um 30—40 % beträgt.

Die Schmelzpunkte beider Halbnitrile liegen über 300° und sind wegen der gleichzeitigen Sublimation und Verkohlung nicht genau zu beobachten.

2.6-Naphthalinnitrilcarbonsäure.

0.1437 g Sbst.: 9.50 ccm N (16°, 719 mm).

$C_{12}H_7O_2N$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.30.

2.7-Naphthalinnitrilcarbonsäure.

0.1797 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{12}H_7O_2N$. Ber. N 7.10. Gef. N 6.99.

Auch hier ist das 2.6-Derivat in sämtlichen Lösungsmitteln, z. B. Eisessig und Amylalkohol, viel schwerer löslich als das 2.7-Derivat.

Naphthalindicarbonsäurediamide.

Zur Beurteilung des Verseifungsprozesses war es von Wichtigkeit, die Eigenschaften der Säureamide zu kennen, um zu sehen, ob diese Stufe schnell durchlaufen wird. Es zeigte sich, daß die Amide in Amylalkohol unlöslich sind; infolgedessen müßten sie sich ausscheiden, wenn sie bei der Verseifung gleichzeitig in größerer Menge auftreten würden. Da dies aber nicht der Fall ist, ergibt sich, daß diese Stufe schnell durchlaufen wird, man also in erster Annäherung für kinetische Betrachtungen die alkalische Verseifung einer Nitrilgruppe unter den von uns benutzten Bedingungen als einstufige Reaktion betrachten kann.

Die Herstellung der Amide geschah durch Bereitung der Säurechloride in der angegebenen Weise und Verreiben derselben mit konzentriertem Ammoniak unter Zugabe von Eis. Nach einstündigem Stehen wurde abfiltriert und aus Nitrobenzol krystallisiert, woraus feinkristallinische, fast weiße Pulver erhalten wurden. Die Schmelzpunkte liegen über 320°.

2.6-Naphthalindicarbonsäurediamid.

0.1444 g Sbst.: 17.33 ccm N (19°, 734 mm). — 0.1527 g Sbst.: 18.01 ccm N (14°, 723 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.32, 13.00.

2.7-Naphthalindicarbonsäurediamid.

0.1404 g Sbst.: 16.46 ccm N (16°, 735 mm). — 0.1531 g Sbst.: 18.10 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 13.08. Gef. N 13.10, 13.06.

Das 2.6-Derivat ist viel schwerer löslich.

Naphthalindicarbonsäureanilide.

Die Chloride der Säuren wurden in Anilin eingetragen und zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten schieden sich die Anilide aus, die durch Krystallisation aus Anilin gereinigt wurden.

2.6-Naphthalindicarbonsäureanilid.

Schöne weiße Blättchen, in heißem Anilin schwer löslich. Schmelzpunkt über 320°.

0.1119 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 725 mm). — 0.2468 g Sbst.: 17.22 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.79, 7.60.

2.7-Naphthalindicarbonsäureanilid.

Weisse Schüppchen aus Anilin; in der Hitze darin ziemlich löslich. Schmp. 297—298°.

0.2231 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 726 mm). — 0.2102 g Sbst.: 15.01 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{24}H_{18}O_3N_2$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.72, 7.79.

Die Versuche, aus den Carbonsäuren und den Amiden Anhydride und Imide darzustellen, blieben erfolglos.

Zürich. Chemisches Laboratorium des Eidgen. Polytechnikums.

455. F. Kaufler und U. Karrer¹⁾:
Über 2.7-Derivate des Naphthalins.

(Eingegangen am 4. Juli 1907.)

Die räumliche Auffassung der Naphthalinformel lässt voraussehen, daß bei den 2.7-Derivaten eine beträchtliche gegenseitige Beeinflussung der Substituenten stattfindet und gibt die Möglichkeit eines Ringschlusses an. Aus diesem Grunde wurden nachstehende Versuche mit 2.7-Naphthylendiamin, sowie im Anschluß daran mit 2.7-Aminonaphthol und der Aminonaphtholsulfosäure G(OH:SO₃H:NH₂ 1:3:7) vorgenommen.

Diazotierung des 2.7-Naphthylendiamins.

Das 2.7-Naphthylendiamin wurde entsprechend den Angaben von Bamberger und Schieffelin²⁾ und Lange³⁾ aus dem 2.7-Dioxy-naphthalin durch Erhitzen mit Ammoniak dargestellt.

60 g 2.7-Dioxynaphthalin vom Schmp. 186° wurden mit 400 ccm konzentrierten Ammoniaks 10 Stunden im Autoklaven auf 200—250° erhitzt, die Flüssigkeit sodann abgedampft, der Rückstand mit kalter, verdünnter Salzsäure extrahiert und das Diamin mit Lauge gefällt; erst bei nochmaliger Auflösung und Fällung wurde ein reines Produkt erhalten. Ausbeute 14 g. Das alkalische Filtrat der ersten Fällung lieferte beim Ansäuern mit Essigsäure 1.4 g 2.7-Aminonaphthol.

Der Rückstand der Säureextraktion bestand zur Hälfte aus unangegriffenem Dioxy-naphthalin, zur Hälfte aus einem dunklen Harze.

Bei der Diazotierung in wässriger Lösung tritt immer Bildung von Azokörpern ein, außerdem entwickelt sich Stickstoff. Dagegen gelingt die Diazotierung in Eisessig- oder Alkohollösung, insbesondere beim Bromhydrat.

¹⁾ Vergl. Karrer, Dissertation, Zürich 1907.

²⁾ Diese Berichte 22, 1384 [1889].

³⁾ Chemiker-Zeitung 1888, 856.