

37. J. Fr. Walker und Th. Zincke: Ein drittes Nitranilin.

(Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 18. Februar.)

Die von Kekulé aufgestellte Theorie der aromatischen Verbindungen lässt bekanntlich die Existenz von drei isomeren Biderivaten des Benzols voraussehen und für eine nicht unbedeutliche Anzahl sind in der That die Modificationen dargestellt worden. Von dem Nitranilin $C_6H_4(NO^2)(NH^2)$ hat man bis jetzt nur zwei erhalten können; das eine durch Nitriren von Anilin resp. Aniliden, das zweite durch Reduction des Binitrobenzols. Uns ist es nun gelungen, auch die dritte bislang unbekannt Modification auf verhältnismässig einfache Art darzustellen. Den Ausgangspunkt bildete das von Hübner und Alsberg erhaltene γ Bromnitrobenzol, welches sich in geringer Menge neben α Bromnitrobenzol beim Eintragen von Brombenzol in kalte rauchende Salpetersäure bildet. Wir haben verschiedene Versuche angestellt, um die günstigsten Bedingungen für die Bildung der γ Modification festzustellen und dabei gefunden, dass durch Anwendung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und Nitriren bei einer Temperatur von $90-95^\circ$ die besten Resultate erzielt werden.

Wie man weiss, übt der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern einen nicht unbedeutenden Einfluss auf noch vorhandene Wasserstoff- und Haloidatome aus; ganz besonders sind es die letzteren, welche diesem Einfluss unterworfen sind. Der Austausch der Haloidatome gegen andere Gruppen oder Elemente erfolgt bei Gegenwart von Nitrogruppen meistens ohne grosse Schwierigkeit. So tauscht z. B. das Trinitrochlorbenzol (Chlorid der Pikrinsäure), wie Clemm noch neuerdings nachwies, sein Chlor mit Leichtigkeit gegen OH oder NH_2 aus; ebenso das Binitrochlorbenzol. Viel weniger leicht wird dieses natürlich bei den Derivaten der Fall sein, welche wie die Bromnitrobenzole nur eine Nitrogruppe enthalten. Mit Ausnahme der von V. v. Richter ausgeführten Ueberführung des gewöhnlichen Bromnitrobenzols in Orthobromnitrophenol sind uns keine Versuche darüber bekannt geworden.

Wir haben zunächst die beiden beim Nitriren des Brombenzols entstehenden Bromnitrobenzole in Nitraniline übergeführt. Diese Umwandlung gelingt durch 10—15stündiges Erhitzen der erwähnten Körper mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf $180-190^\circ$. Das erhaltene Product wird zur Trockne verdampft und die rückständigen Nitraniline aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das α Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°) liefert hierbei ein Nitranilin, welches identisch ist mit dem von Arppe entdeckten, später von Hofmann aus Acetanilid dargestellten Nitranilin. Es krystallisirt aus heissem Wasser in gelben Nadeln oder Blättchen,

sublimirte in glänzenden, gelben Blättchen und schmolz bei 146° . In den Lehrbüchern findet sich der Schmelzpunkt nach Arppe's zweiter Mittheilung zu 141° angegeben; in der ersten giebt er dagegen 144° an. Wir haben aus Acetanilid dargestelltes Nitranilin mit dem unsrigen in Bezug auf Schmelzpunkt verglichen und denselben ebenfalls bei 146° gefunden.

Die zweite Modification des Bromnitrobenzols (Schmelzpunkt $37-38^{\circ}$) liefert bei gleicher Behandlung ein Nitranilin, welches von den beiden bekannten verschieden ist und welches wir als Metanitrilanilin bezeichnen wollen.

Es unterscheidet sich wesentlich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und durch die Farbe seiner Salze. In Wasser und in Alkohol ist es bei Weitem löslicher, die Lösungen sind intensiv gelb und theilen diese Farbe auch der Haut mit. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leichter wie die beiden anderen Modificationen, das wässrige Destillat ist stark gelb gefärbt. Eine heisse wässrige Lösung trübt sich während des Erkaltens durch Ausscheidung kleiner, gelber Oeltröpfchen; später verwandeln sich die Tröpfchen in dunkelgelbe, lange, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 66° liegt. In höherer Temperatur ist das Metanitrilanilin in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig; beim Sublimiren zwischen zwei Uhrgläsern erhält man keine Krystalle, sondern nur Oeltröpfchen, die später krystallinisch erstarren. Mit Säuren bildet es ähnlich wie die beiden anderen Nitraniline, Salze von geringer Beständigkeit. Dieselben sind aber nicht farblos, sondern deutlich gelb gefärbt. In concentrirter Salzsäure ist es leicht löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und giebt beim freiwilligen Verdunsten lange, gelbliche Nadeln des salzsauren Salzes, durch etwas Wasser werden die Krystalle sofort intensiv gelb und das Wasser nimmt durch freie Salzsäure eine saure Reaction an. In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelber Farbe, die Lösung wird durch Verdampfen des Wassers farblos, scheidet aber keine Krystalle aus, Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. löst dieselbe leicht mit gelber Farbe, nach Zusatz von Wasser und vorsichtigem Verdunsten erhält man kleine, gelbe Krystallnadeln. Concentrirte Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) löst das Metanitrilanilin scheinbar ohne Veränderung; auf Zusatz von Wasser tritt anfangs keine Trübung ein, nach längerer Zeit setzen sich jedoch rothe Flocken aus der Lösung ab. *)

*) Es scheint hierbei eine eigenthümliche Zersetzung des Nitranilins vor sich zu gehen; auch bei dem gewöhnlichen Nitranilin habe ich derartige Zersetzung beobachtet. Löst man Acetanilid in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und giesst die Lösung in Wasser, so scheidet sich Nitracetanilid aus; bleibt das Gemisch jetzt stehen, so beginnt sehr bald eine geringe Gasentwicklung, während ein Geruch nach

Die oben erwähnte Reaction verknüpft in directer Weise zwei der Bromnitrobenzole mit den Nitranilinen. Für das dritte Bromnitrobenzol stellt sich die Verknüpfung in umgekehrter Weise dadurch her, dass dasselbe aus einem Nitranilin erhalten worden ist. Ausserdem ist das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol durch Reduction in das aus Acetanilid darstellbare Bromanilin und durch die Griesssche Reaction in das feste Bibrombenzol übergeführt worden. Es ist nun ferner möglich, die Bromnitrobenzole durch Erhitzen mit Kalilauge in Nitrophenole zu verwandeln. Aus dem α Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°) hat V. v. Richter bereits Orthonitrophenol dargestellt und wir haben dieselbe Reaction mit der isomeren bei 37—38° schmelzenden Modification ausgeführt. Diese Modification giebt beim Erhitzen mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren das flüchtige Nitrophenol welches durch den Schmelzpunkt und die Bildung des Kalisalzes identificirt wurde.

Alle Umwandlungen verlaufen demnach gleichmässig, nirgends findet ein Sprung von einer Reihe in die andere statt. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen dieser Substanzen unter einander angedeutet, wobei jedoch ausdrücklich bemerkt wird, dass die Bezeichnungen Ortho-, Meta- und Parareihe in dem ursprünglichen Sinne gebraucht sind und nicht die Stellungen 1. 2. 1. 3. 1. 4. bezeichnen sollen.

Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
α Bromnitrobenzol Schmelzpunkt 125°.	γ Bromnitrobenzol Schmelzp. 37—38° (Hübner & Alsbarg.)	β Bromnitrobenzol Schmelzpunkt 56° (Griess).
α Bromanilin (aus Acetanilid).	γ Bromanilin (Hübner & Alsbarg.)	β Bromanilin (Griess).
Nitranilin (aus Acetanilid) Schmelzpunkt 146°.	Metanitranilin Schmelzpunkt 66°.	Paranitranilin Schmelzpunkt 108°.
Orthonitrophenol Schmelzpunkt 110°.	Nitrophenol Schmelzpunkt 45°.	Unbekannt.
Bibrombenzol Schmelzpunkt 89°.		Binitrobenzol.

Die Glieder der Orthoreihe besitzen den höchsten Schmelzpunkt, die der Metareihe den niedrigsten; mit Wasserdämpfen scheinen sich

Nitrobenzol sich bemerkbar macht und das Nitracetanilid sich nach und nach in einen gelben Körper verwandelt, über dessen Natur ich noch nicht völlig im Klaren bin.

Th. Z.

die Paraverbindungen am schwierigsten zu verflüchtigen, die Metaverbindungen am leichtesten; ähnliche Verhältnisse finden in Bezug auf Löslichkeit statt.

Die obige Zusammenstellung fällt fast ganz mit dem Theil der von V. Meyer gegebenen Tabelle überein, welcher die aufgezählten Substanzen enthält. Nur das Bibrombenzol rechnet V. Meyer, seiner Ueberführung in Terephtalsäure zufolge, mit dem Binitrobenzol in ein und dieselbe Reihe, obgleich es aus dem Orthobromnitrobenzol durch die Griess'sche Reaction dargestellt worden ist und man durch dieselbe Reaction aus dem Binitrobenzol ein anderes, das Parabromnitrobenzol, erhalten hat. Aehnliche und noch grössere Widersprüche zeigen sich, wenn man auch die von V. von Richter ausgeführten Umwandlungen von zweifach substituirten Benzolen in Monoderivate der Benzoesäure mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Wir sind daher der Ansicht, dass alle Reactionen, bei denen Säuren gebildet werden, mit besonderer Vorsicht zu Ortsbestimmungen benutzt werden müssen.

Gelegentlich der eben erwähnten Versuche wollen wir noch mittheilen, dass wir schon vor längerer Zeit die Bildung von zwei verschiedenen Binitrobrombenzolen beim Nitriren von Brombenzol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beobachtet haben. Auch hier scheint Wärme die Bildung der zweiten Modification zu begünstigen. Da es möglich war, dass das zweite Dinitrobrombenzol sich leichter aus dem einen oder andern Mononitrobrombenzol erhalten lassen konnte, so haben wir Ortho- und Metanitrobrombenzol mit Schwefelsäure und Salpetersäure nitriert. Beide liefern in der Kälte nitriert nur das eine schon länger bekannte Dinitrobrombenzol, ohne irgend erhebliche Mengen einer zweiten Modification und nur bei Anwendung von Wärme erhält man aus beiden neben dem gewöhnlichen ein zweites Dinitrobrombenzol in geringer Menge.

Correspondenzen.

38. E. Gerstl, aus London am 17. Februar.

Aus den zwei vorletzten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft sind die folgenden Mittheilungen zu berichten:

Hr. D. Howard: „Ueber Chinicin und Cinchonin“. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Alkaloide der Cinchonarinde hat der Verfasser gefunden, dass die von ihm bei einer frühern Ge-