

Irrthümlicher Weise wohl ist in den Bericht des Hrn. Shenstone die Angabe gerathen, dass nach meiner Ueberzeugung das Brucin Monomethoxystrychnin sei. Schon eine oberflächliche Vergleichung der diesbezüglichen Formeln lehrt, dass eine solche Anschauung unmöglich ist. In meiner absichtlich kurz gehaltenen, nur positive Resultate enthaltenden Mittheilung ist die Frage, in welcher Beziehung steht das Brucin zum Strychnin, gar nicht berührt worden, weil ich nach meinen Resultaten darüber weder ein Urtheil abgeben, noch eine Vermuthung aufstellen kann. Insofern ist auch das Wort Monomethoxystrychnin in meiner Mittheilung nirgends gebraucht worden.

Kiel, im Januar 1885.

46. R. Nietzki und Th. Benckiser: Ueber Orthonitranilinsulfosäure und über eine neue Darstellungsmethode des Orthonitranilins.

(Eingegangen am 28. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vergangenen Jahre machten wir der Gesellschaft Mittheilung über die Acetylderivate einiger Amidosulfosäuren, welch' Erstere wir durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Salze dieser Sulfosäuren erhielten.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Acetylderivate aromatischer Amine sich in Nitrokörper überführen lassen, veranlasste uns, eine Nitrirung der erwähnten Sulfosäuren zu versuchen.

Das Studium der acetylrirten Sulfanilsäure ist in dieser Richtung namentlich deshalb von Interesse, weil hier die Parastelle, welche gewöhnlich bei der Nitrirung zunächst in Angriff genommen wird, durch die Sulfogruppe besetzt ist. Die Nitrogruppe muss hier, falls sie nicht die letztere verdrängt, in die Ortho- oder in die Metastellung zur Amidogruppe treten. Den vorliegenden Analogien zufolge war Orthostellung die wahrscheinlichste.

Für die Nitrirung wurde das Natronsalz der Acetylsulfanilsäure in etwa 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, und in die gut gekühlte Lösung die berechnete Menge Salpetersäure (welche zuvor mit etwas Schwefelsäure gemischt war) eingetragen.

Es ist nicht nothwendig das Natronsalz in reinem Zustande darzustellen! In den meisten Fällen benutzten wir das direkte Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf sulfanilsaures Natron.

Nach dem Eintragen der Salpetersäure wurde das Gemisch auf Eis gegossen, die Säure mit Kalk abgesättigt und das entstandene leichtlösliche Kalksalz, dessen Lösung tief gelb gefärbt war vom Gyps getrennt.

Die entstandene Verbindung scheint schon während dieser Procedur ihre Acetylgruppe theilweise abzuspalten, wir haben deshalb die Acetylverbindung nicht weiter zu isoliren versucht, sondern die durch Abdampfen concentrirte Lösung des Kalksalzes mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt und zur völligen Abspaltung der Acetylgruppe kurze Zeit gekocht.

Die entstandene Nitroamidossulfosäure bildet ein sehr schön krystallisirendes Kalisalz, welches in einem Ueberschuss von Kalihydrat sehr schwer lösbar ist.

Für seine Darstellung wurde die auf obige Weise erhaltene Lösung der Sulfosäure mit Kaliumcarbonat gesättigt, der noch ausfallende kohlen saure Kalk abfiltrirt, und das Filtrat nach weiterem Concentriren mit überschüssiger Kalilauge versetzt.

Es schieden sich braunschillernde Blättchen eines Kalisalzes ab, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kalilauge gereinigt wurde. Ein längeres Erhitzen der alkalihaltigen Lösung ist zu vermeiden, da das Salz wie weiter angegeben, dadurch Zersetzung erleidet.

Die Analyse bestätigte die erwartete Formel: $C_6H_3NH_2NO_2KSO_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	28.12	28.03 pCt.
H	1.95	1.98 >
N	10.93	10.55 >
K	15.23	15.05 >

Um über die Stellung der Nitrogruppe in's Klare zu kommen, suchten wir zunächst die Sulfogruppe aus dem Körper zu entfernen. Es gelang dieses durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr.¹⁾

Wurde der Körper mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure von 1.2 spec. Gewicht eine Stunde lang auf 170 bis 180° erhitzt, so war eine fast farblose Lösung entstanden, in welcher sich eine sehr geringe Menge theerartiger Schmierer gebildet hatten. Dieselben wurden nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Es schieden sich goldgelbe Blättchen ab, welche sich nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser als reines Orthonitroanilin vom Schmelzpunkt 71.5 erwiesen.

¹⁾ Die Abspaltung der Sulfogruppe durch concentrirte Salzsäure wurde zuerst von Merz und Weith (d. Ber. III. 196) an der α -Naphthalinsulfosäure beobachtet.

Die Nitrogruppe war hiernach zur Amidogruppe in die Orthostellung getreten.

Wir haben ferner versucht das Acetanilid direkt in eine Sulfosäure zu verwandeln und diese zu nitriren, und erhielten dabei schliesslich eine Amidonitrosulfosäure, welche sich als identisch mit der vorigen erwiesen hat.

Es wurde zu diesem Zweck 1 Theil reines Acetanilid in 4 Theile rauchende Schwefelsäure unter Kühlung eingetragen, und das Gemisch nach vollendeter Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Eine Probe des Produkts löste sich in Wasser völlig klar, beim Erwärmen der Lösung machte sich jedoch bald eine Ausscheidung von Sulfanilsäure bemerkbar. Es wurde dem Gemisch noch ein Theil gewöhnlicher englischer Schwefelsäure zugegeben, und in oben beschriebener Weise die berechnete Salpetersäuremenge unter Kühlung eingetragen. Alsdann wurde mit Eiswasser verdünnt, zunächst das Kalksalz und schliesslich in obiger Weise das Kaliumsalz dargestellt. Lässt man die saure Lösung vor dem Absättigen mit Kalk einige Zeit stehen, so spaltet sich die Acetylgruppe vollständig ab, und ein späteres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ist überflüssig.

Die Ausbeute an krystallisirtem Kalisalz betrug ca. 25 g aus 20 g Acetanilid.

Das Salz zeigt genau die Eigenschaften des aus Sulfanilsäure erhaltenen Produkts, und gab wie dieses beim Erhitzen mit Salzsäure Orthonitroanilin.

Die Abspaltung der Sulfogruppe mit Salzsäure scheint hier fast theoretisch glatt zu verlaufen.

Wir erhielten aus 2 g des Kaliumsalzes 0.8 g fast reines Orthonitranilin, während die Theorie 1.06 g verlangt.

Da das Orthonitranilin bisher zu den schwierig zu beschaffenden Produkten gehört, so dürfte sich die obige Methode, obwohl das Arbeiten mit Salzsäure in geschlossenen Räumen etwas umständlich ist, zu seiner Darstellung eignen.

Kocht man das orthonitranilinsulfosaure Kali längere Zeit mit Kalilauge, so entweicht Ammoniak, und es entsteht ein leicht lösliches, in langen Nadeln krystallisirendes Kalisalz, welches wahrscheinlich das Salz einer Orthonitrophenolsulfosäure ist.

Wir beabsichtigen demnächst das Verhalten der acetylrirten Naphtylaminsulfosäure in obiger Richtung zu studiren.

Basel, Universitätslaboratorium.