

Aus dem Zinnsalz wird die freie Base durch Alkalien als Oel abgeschieden, das rasch verharzt. Besser gelingt die Isolirung durch die theoretische Menge von saurem kohlenurem Kali und Arbeiten in völliger Dunkelheit. So gewinnt man ein hellgelbes Oel, dessen Studium mich jetzt beschäftigt. Aufbewahren konnte ich es bislang noch nicht unverändert, da es sich, selbst bei Anwendung grösster Vorsicht, stets über Nacht in einen spröden Firniß verwandelte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

304. Traugott Sandmeyer: Ueberführung der drei Nitraniline in die Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit machte ich Mittheilung über ein neues Verfahren zur Darstellung von Benzonitril aus Anilin (diese Berichte XVII, 2653), das sich besonders durch die niedere Temperatur, bei der die Umsetzung erfolgt, auszeichnete und mich hoffen liess, auf gleiche Weise auch zu nitrirten und carboxylirten Nitrilen zu gelangen, die sonst, nach den bis dahin bekannten Methoden, welche in der Hitze verlaufen, nicht zu erhalten waren.

In erster Linie versuchte ich die drei Nitraniline in Nitrobenzonitrile überzuführen, um nach Verseifung derselben und Reduction der erhaltenen Nitrobenzoësäuren zugleich Ausgangsmaterial zur Gewinnung einer neuen Classe von Körpern, der Cyanbenzoësäuren, zu bekommen.

Paranitrobenzoësäure aus Paranitranilin.

13.8 g fein gepulvertes Paranitranilin vom Schmelzpunkt 146° wurden in einem Kolben mit 500 g Wasser und 20.6 g concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.17) übergossen und zu dieser Mischung 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser gelöst zugesetzt. Das Paranitranilin löste sich in der verdünnten Salzsäure nur zum Theil, weshalb man nach Zusatz des Nitrits unter häufigem Durchschütteln des Kolbeninhaltes so lange warten musste (etwa eine Stunde), bis die Krystalle des Nitranilins vollständig verschwunden waren und sich unter Entfärbung der braunen Lösung die gebildete Diazoverbindung in reichlicher Menge in gelben Flocken abschied. Die Diazotirung wird befördert durch gelindes.

Erwärmen auf circa 25° C. Unterdessen wurde in einem zweiten, doppelt so grossen Kolben die schon früher angegebene Cuprocyanalkaliumlösung durch Eintragen von 28 g 96procentigem Cyankalium in die fast siedende Lösung von 25 g Kupfervitriol in 150 g Wasser dargestellt. Diese Methode ist mit einem Verlust von Cyangas verbunden, was beim Arbeiten im Kleinen nicht in Betracht kommt, für grössere Mengen würde es sich indessen vielleicht empfehlen, den Kupfervitriol unter Zusatz von schwefliger Säure mit nur so viel Cyankalium zu versetzen, dass alles Kupfer als Cyanür ausgefällt wird, dieses dann abzufiltriren, auszuwaschen und in der nöthigen Menge Cyankalium wieder aufzulösen.

In diese auf etwa 90° erhitzte und fortwährend in Bewegung gehaltene Lösung wurde nun die oben beschriebene, die Diazverbindung enthaltende Flüssigkeit in kleinen Portionen eingegossen. Jeder Zusatz derselben verursachte unter stürmischer Stickstoffentwicklung einen voluminösen Niederschlag, der aber beim Umschütteln wieder zusammenfiel. Zum Schluss wurde der ganze Inhalt des Kolbens einige Minuten aufgeköcht, hierauf gut abgekühlt und das ausgeschiedene Nitrobenzonitril abfiltrirt. Dasselbe war stark mit Kupfercyanür verunreinigt und liess sich von demselben nicht vollständig durch Umkrystallisiren, wohl aber durch Sublimation trennen, wodurch ich es in schwach gelblichen, langen, federförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 146° erhielt, also fast übereinstimmend mit dem von Fricke beobachteten Schmelzpunkt (147°).

Zur Darstellung von Nitrobenzoësäure fand ich es vortheilhafter, das erhaltene Rohproduct ohne Reinigung direct zu verseifen, durch halbstündiges Kochen desselben mit 15 g Natron gelöst in 80 g Wasser am Rückflusskühler. Es zeigte sich hier die durchweg beobachtete Thatsache, dass substituirte Nitrile viel leichter und schneller sich verseifen, als Benzonitril, und zwar schon mit wässriger Natronlauge. Alkoholische Natron- oder Kalilauge darf man überhaupt bei Nitronitrilen gar nicht anwenden, indem sie reducirend auf dieselben einwirkt und sich braunroth färbt. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Abdestilliren des Alkohols und Ansäuern, erhielt ich so aus Metanitrobenzonitril einen vollständig amorphen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag, wahrscheinlich von Azobenzoësäure.

Während der Verseifung des Paranitrobenzonitrils zeigten sich im Kühler krystallinisch erstarrende Oeltropfen, die sich als Parachlornitrobenzol erwiesen, welche Nebenreaction sich durch Bildung von etwas Kupferchlorür leicht erklärt.

Der nach dem Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit concentrirter Salzsäure die Nitrobenzoësäure ausgefällt und an der Pumpe nach vollständigem Erkalten abgesogen.

Die noch kupfercyanürhaltige Säure wurde in siedendem, stark wässerigen Alkohol gelöst und filtrirt. Durch Umkrystallisiren gewann ich Blätter von reiner Paranitrobenzoëssäure, deren Gewicht 10.5 g betrug, gleich 63 pCt. der theoretischen Ausbeute oder 76 pCt. des Ausgangsmaterials.

Metanitrobenzoëssäure aus Metanitrilanilin.

In gleicher Weise wurden 13.8 g Metanitrilanilin in Metanitrobenzotrinitril übergeführt, nur mit dem Unterschied, dass ersteres in der verdünnten Salzsäure durch Erwärmen gelöst und dann unter guter Abkühlung die Nitrillösung vorsichtig zugesetzt wurde, während man Obacht gab, dass der zum Theil sich ausscheidende Diazokörper sich nicht zu harzigen Klumpen zusammenballte. Das erhaltene Nitril zeigte eigenthümlicher Weise dies Zurückhalten von Kupfercyanür nicht, sodass ich durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser dasselbe ganz frei von Kupfer und unter Zuhülfenahme von Thierkohle in weissen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 115° erhielt (vergl. Fricke, diese Berichte VII, 1321). Trotzdem fand ich es ebenfalls zweckmässiger, das Rohproduct der Verseifung zu unterwerfen, in welchem Fall kupferhaltige, in der Hitze flüssige, beim Erkalten fest werdende Harze zurückblieben, die nicht in Lösung gingen.

Nach dem Verdünnen mit Wasser, Filtriren, Ausfällen mit Salzsäure und Absaugen an der Pumpe wurde die rohe Metanitrobenzoëssäure zur Trennung vom Kupfercyanür aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Ein Theil derselben schied sich beim Erkalten in Oeltropfen ab, die bald erstarrten. Die Mutterlaugen wurden noch mit Aether ausgeschüttelt und so im Ganzen aus 13.8 g Nitrilanilin 10 g reiner Säure vom Schmelzpunkt 138° erhalten.

Orthonitrobenzoëssäure aus Orthonitrilanilin.

13 g Orthonitrilanilin vom Schmelzpunkt 65° wurden ganz wie Paranitrilanilin diazotirt, da es sich, wie das letztere, in der verdünnten Salzsäure nicht ganz auflöste. Die Einwirkung der salpetrigen Säure musste ebenfalls durch schwaches Erwärmen unterstützt werden, doch schied sich nach Beendigung derselben ausser wenigen harzigen Flocken aus der milchig getrübbten Lösung nichts ab.

Das gleich den vorhergehenden dargestellte Nitril liess sich wieder, wie in der Parareihe, durch Umkrystallisiren nicht von hartnäckig begleitendem Kupfercyanür trennen, wohl aber durch Sublimation. Das Sublimat, einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, schied sich in langen, haarfeinen, gelben Nadeln ab vom Schmelz-

punkt 109°, entsprechend dem von Baerthlein beobachteten Schmelzpunkt. Nach dem Verseifen des Rohproductes wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt, abfiltrirt, der Rückstand auf dem Filter mehrmals mit kochendem Wasser ausgelaugt und die Auszüge auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei sich die Säure als ein braunes, bald erstarrendes Oel abschied. Das nach dem Ausfällen erhaltene Filtrat wurde mit Aether extrahirt und so zusammen 8 g einer noch braun gefärbten und zu niedrig schmelzenden Säure erhalten. Bei der verhältnissmässig leichten Löslichkeit der Orthonitrobenzoësäure sah ich davon ab, die Säure durch Umkrystallisiren zu reinigen, und zog es vor, dieselbe durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Anthranilsäure überzuführen, welche der Reinigung durch das Kupfersalz leicht zugänglich ist. Bei dieser Reduction ging mir eigenthümlicher Weise fast die Hälfte der angewandten synthetischen Nitrobenzoësäure in Salicylsäure über. Ob eine solche Verseifung der Anthranilsäure schon beobachtet wurde, ist mir nicht bekannt. Da dadurch meine Ausbeute an solcher zu sehr vermindert wurde, ich aber wünschte, dieselbe noch weiter in Phtalsäure zu verwandeln, so musste ich mich nach einer anderen Darstellungsart umsehen, und wählte die folgende: Hübner hat bekanntlich gezeigt, dass Metabrombenzoësäure nitirt in zwei Bromnitrobenzoësäuren übergeht, die beide bei energischer Reduction Anthranilsäure geben. Indem ich nun, vom Metanitrilanin ausgehend, mir Bromanilin und aus diesem Brombenzoësäure darstellte, erhielt ich zugleich ein weiteres Beispiel der allgemeinen Anwendbarkeit der neuen Nitrilsynthese, sowie meiner Methode zur Ersetzung der Amidogruppe durch Brom.

Metabrombenzoësäure aus Metanitrilanin.

In einem Zweiliterkolben mit Steigrohr und Scheidetrichter wurden 36 g Kupfervitriol, 180 g Bromkalium, 900 g Wasser und 66 g Schwefelsäure (spec. Gew. 1.8) mit einigen breiten Kupferblechstreifen bis zur annähernden Entfärbung gekocht, dann die Kupferstreifen herausgenommen, abgespült und 42 g rohes Metanitrilanin eingetragen, wieder fast zum Kochen erhitzt und aus dem Scheidetrichter unter Schütteln eine Lösung von 22 g Natriumnitrit in 180 g Wasser tropfenweise zugesetzt. Nach dem Erkalten wurde das am Boden als dunkel gefärbtes Oel angesammelte und nach einiger Zeit zu einem Kuchen erstarrte Metanitrobrombenzol herausgenommen, mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Reductionsgemisch mit Natronlauge übersättigt und so lange destillirt, als das Wasser milchig getrübt übergang. Das Destillat, aus einem Oel und einer wässerigen Lösung desselben bestehend, ergab mit Salzsäure versetzt und eingedampft 30 g salzsaures Metabromanilin. 20 g desselben wurden in 500 g Wasser, das mit

10 g concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.17) versetzt war, gelöst und mit 7 g Natriumnitrit in 40 g Wasser diazotirt; die Diazoverbindung lieferte, in der beschriebenen Weise in das Nitril und die Säure übergeführt, 9.8 g noch etwas gelb gefärbte Brombenzoësäure, die durch einmalige Sublimation in weissen, glänzenden, breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten wurde. Die nicht sublimirte Säure wurde nitrit und die Nitrosäuren mit möglichst wenig Zinn und Salzsäure in die beiden Bromamidobenzoësäuren übergeführt. Um das Brom zu eliminiren, benutzte Hübner Natriumamalgam; statt dessen wandte ich mit gutem Erfolg Zinkstaub an. Zu diesem Zwecke wurde die bei der Reduction erhaltene saure Lösung mit überschüssiger Natronlauge versetzt, Zinkstaub hinzugefügt und kurze Zeit gekocht. In erster Linie wurde das Zink metallisch ausgefällt, nachher das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Indem ich nun mit Wasser verdünnte, filtrirte und mit Essigsäure ansäuerte, erhielt ich direct ein in Wasser fast unlösliches Zinksalz der Anthranilsäure als weissen Niederschlag, der gut ausgewaschen, mit Wasser aufgeschlämmt in der Wärme der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wurde. Beim Eindampfen der vom Schwefelzink abfiltrirten Lösung hinterblieb reine Anthranilsäure, die durch Beobachtung ihrer charakteristischen Eigenschaften identificirt wurde.

Göttingen, Mai 1885.

305. Traugott Sandmeyer: Ueberführung der drei Amido- benzoësäuren in die Phtalsäuren.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Nach Reduction der synthetisch erhaltenen Para- und Metanitrobenzoësäuren (s. die vorstehende Abhandlung) in den Besitz aller drei Amidobenzoësäuren gelangt, habe ich in denselben wieder in der beschriebenen Art Amid gegen Cyan ausgetauscht. Die angewandten Verhältnisse waren folgende: 1. Für das Diazobenzoësäurechlorid: 12 g salzsaure Amidobenzoësäure, 7.2 g concentrirte Salzsäure (specifisches Gewicht 1.17) 120 g Wasser, 5 g Natriumnitrit in 40 g Wasser. Bei der Diazotirung findet keine Abscheidung statt. 2. Für die Kupferlösung: 12 g Kupfersulfat, 20 g Cyankalium, 100 g Wasser. Beim Eingiessen der ersten in die heisse zweite Lösung fand lebhafte Stickstoffentwicklung, aber anfänglich keine Abscheidung des Nitrils statt, weil dasselbe, da es zugleich Säure ist, an Kali gebunden blieb; erst