

säure versetzte Lösung von Fisetin in Alkohol wurde nach und nach die dreissigfache Menge Natriumamalgam eingetragen, wobei die Lösung alsbald eine prachtvoll purpurrothe Färbung annahm. Die Reduction wurde einige Stunden auf dem Wasserbade unterhalten; alsdann destillirte ich den grössten Theil des Alkohols ab und schied durch Zusatz von Wasser das Reductionsproduct in braunen Flecken aus. Diese wurden vor der Pumpe abgesaugt und durch Waschen mit Wasser gereinigt. Dieser Körper löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol, giebt mit Bleizucker eine grüne Fällung und durch Zusatz von Aetzkali eine prachtvoll grüne, bald verschwindende Färbung.

Bis jetzt gelang es mir noch nicht, diesen Körper krystallisirt zu erhalten. Er oxydirt sich leicht an der Luft, besonders leicht in alkalischer Lösung unter Rückbildung von Fisetin.

Weitere Untersuchung des Fustintannids, des Fustins, des Fisetins und der daraus zu erhaltenden Derivate wird vorbehalten¹⁾.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

363. V. Merz und C. Ris: o- und p-Nitranilin aus den entsprechenden Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. o-Nitranilin.

Bildungsweisen des Orthonitranilins sind mehrere bekannt. Dieser Körper entsteht bei einer partiellen Reduction des Orthodinitrobenzols²⁾, auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf eben dieselbe Substanz³⁾, ferner auf das Orthobromnitrobenzol⁴⁾ und das Orthonitranisol⁵⁾. Noch am besten lässt er sich, nach Nietzki und Benkiser⁶⁾, aus dem sulfonirten, dann nitrirten Acetanilid mit Salzsäure darstellen.

¹⁾ Zum Schluss erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. G. Lunge, für den wissenschaftlichen Rath, an dem er es bei der Ausführung dieser Arbeit nie fehlen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

²⁾ Rinne u. Zincke, Diese Berichte VII, 1374.

³⁾ Laubenheimer, ibid. XI, 1155.

⁴⁾ Walker u. Zincke, ibid. V, 114.

⁵⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 278.

⁶⁾ Diese Berichte XVIII, 296.

Immerhin erheischt aber die Abspaltung der Sulfogruppe¹⁾ das Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr und zwar mit einem sehr grossen Ueberschuss an concentrirter Salzsäure (das zehnfache Gewicht). Und dadurch wird dieses Verfahren, wo es auf grössere Mengen des Ortho-nitranilins ankommt, doch etwas mühsam.

Nach Salkowski (l. c.) geht das *o*-Nitranisol mit viel überschüssigem wässerigem Ammoniak erst gegen 200° in *o*-Nitranilin über; nebenbei entsteht kohleartige Substanz.

Ob nun das wässerige Ammoniak beim Erhitzen unter Verschluss nicht auch auf das so leicht zugängliche *o*-Nitrophenol selbst einwirkt, scheint noch unerforscht zu sein.

Wir erhitzen zunächst 3 g *o*-Nitrophenol mit 20 ccm 35 procentigem Salmiakgeist 7 Stunden auf circa 190°. Druck fand sich im Versuchsrohr nicht vor. Dasselbe umschloss eine dunkelgelbrothe, fast schwarze Flüssigkeit mit einer dunklen, pulverigen Ausscheidung und feinen, offenbar helleren Krystallnadeln. Die abfiltrirten und oberflächlich abgewaschenen festen Theile wurden am Rückflusskühler mit Wasser erhitzt, wobei ein amorpher, kohleartiger Körper zurückblieb. Aus dem gelben, heissen Filtrat krystallisirten, büschlig geordnet, lange, licht orangefarbene Nadeln, welche direct und nach wiederholter Krystallisation bei 71° schmolzen. Die Krystalle lösten sich kaum in Lauge, leicht in concentrirten Säuren und destillirten mit Wasser leicht über.

Da Aether, wie ein Versuch zeigte, das Nitrophenol seiner Lösung in überschüssigem Ammoniak kaum spurweise entzieht, so wurden die verschiedenen Mutterlaugen zusammen mit Aether ausgeschüttelt und dieser, nach vorherigem Trocknen mit Chlorcalcium, abdestillirt. Die zurückgebliebene feste Substanz schoss aus warmem Wasser in Nadeln an, welche den oben beschriebenen Krystallen durchaus glichen, so auch bei 71° schmolzen.

Nach diesem Schmelzpunkt und den erwähnten Eigenschaften überhaupt musste *o*-Nitranilin vorliegen, was die Ermittlung des Stickstoffgehalts durchaus bestätigte.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	20.29	20.42 pCt.

¹⁾ Nietzki erwähnt l. c. beiläufig: »Die Abspaltung der Sulfogruppe wurde zuerst von Merz u. Weirh (Diese Berichte III, 196) an der α -Naphthalinsulfosäure beobachtet«.

Diese Angabe bedarf jedoch einer Modification, weil eine derartige Abspaltung schon vier Jahre früher (Zeitschr. für Chem. 1867, 434) nachgewiesen wurde — und zwar an der Benzolmonosulfosäure, Phenolmonosulfosäure und Phenoldisulfosäure.

Ausbeute an nahezu reinem *o*-Nitranilin 1.4 g, wovon 1.2 g erste Krystallisation aus Wasser und 0.2 g Aetherextract, d. s. zusammen 46 pCt. vom Gewicht des *o*-Nitrophenols.

Letzteres war ganz verschwunden. Durch überschüssige Salzsäure entstand im Filtrat vom festen Röhreninhalt zwar eine geringe, dunkle, pulverige Fällung, aber weder der charakteristische Geruch des *o*-Nitrophenols trat auf, noch liess sich solches durch Aether ausziehen.

Die in beträchtlicher Menge neben dem Nitranilin erhaltene kohleartige Substanz war vielleicht nur in Folge zu hoher Temperatur entstanden. Daher wurden bei einem zweiten Versuch 3 g *o*-Nitrophenol und wieder 20 ccm 35procentiges Ammoniak während 12 Stunden auf nur 140—150° erhitzt. Wirklich enthielt jetzt das Versuchsrohr feine Nadeln ohne beigemischte dunkle Substanz. Die Ausbeute an *o*-Nitranilin (Darstellungsverfahren wie früher) betrug aber nur 0,6 g, beziehungsweise 20 pCt. vom Gewicht des *o*-Nitrophenols. Noch intactes Nitrophenol war reichlich vorhanden.

Unter solchen Umständen erschien es zweckmässig, bei etwa 160 bis 170° zu operiren. Dies ist auch wohl die beste Temperatur. Dunkle, kohleartige Substanz trat zwar immer etwas auf, aber trotzdem liess sich das *o*-Nitranilin in genügender Ausbeute erhalten. Meistens übrigens wurde die Nitrobase (nahezu rein) in einer Operation durch erschöpfendes Ausschütteln des Rohrinhalts mit Aether u. s. w. gesondert, dann über Schwefelsäure und Paraffin bis zu constantem Gewicht gestellt. Diese Extraction gelingt, soweit ein Controllversuch zeigt, ohne vielen Verlust; auf 1 g in überschüssigem Salmiakgeist gelöste oder vertheilte Nitroverbindung wurden 0.95 g zurückerhalten. Beim Aesäthern entsteht übrigens gewöhnlich eine hartnäckige, sehr bemühende Emulsion; doch durch etwas zugefügten Weingeist wird sie gehoben.

Näheres über die mehrfach variirten Versuche kann aus nachstehender Tabelle, in welcher auch schon besprochene Resultate übersichtshalber mitaufgenommen sind, ersehen werden:

(Siehe die Tabelle auf Seite 1752.)

Zu Versuch III sei nachgetragen, dass in die Mutterlauge der nach 16 stündigem Erhitzen abgeschiedenen Nitrobase bis zur Sättigung wieder Ammoniakgas geleitet, dann das Erhitzen mit gleicher Zeitdauer wiederholt wurde. Die erste Operation ergab 1,8, die zweite 0,2 g *o*-Nitranilin.

Die Hauptreaction bei 160—170° vollzieht sich in den ersten 8 Stunden, und dürfte länger als 16 Stunden zu erhitzen in der Regel nicht entsprechenden Vortheil haben. Doch wurden bei Versuch IV 20 pCt. des angewandten Nitrophenols zurückerhalten; andere Male war die Menge augenscheinlich viel geringer.

Versuchsnummer	Stunden	Temp.	<i>o</i> -Nitrophenol	Ammoniak ccm Procentgehalt	<i>o</i> -Nitroanilin	Desgl. in Gewichts- procenten des <i>o</i> -Nitro- phenols
I	7	190°	3	20/35	1.4	46
II	12	140-150°	3	id	0.6	20
III	16	160-170°	3	id	2.0	67
IV	id	id	6	id	3.4	57
V	id	id	12	id	7.2	60
VI	id	id	12	id	8.0	67
VII	id	id	20	id	8.0	40
VIII	id	id	18	20/35	11.0	61
IX	8	id	6	20/35	2.5	41
X	16	id	6	20/26	3.6	60
XI	id	id	3	20/17	1.0	33
XII	id	id	6	id	2.2	37

Bei 6 und 12 g *o*-Nitrophenol auf 20 ccm 35proc. Ammoniak (IV, V und VI) fiel die relative Ausbeute an Nitrobase noch ungefähr ebenso aus wie mit nur 3 g, aber bei 20 g erfolgte starke Abnahme und entstand viel mehr kohleartige Substanz.

Ganz verwandter Art war das Resultat mit bloß 17proc. Ammoniak an Stelle des 35proc. (Versuch XII ergab 3.2 g kohleartige Substanz), wogegen 26proc. Ammoniak (X) noch wie das 35proc. wirkte.

Nicht unerwähnt bleibe, dass die Versuchsröhren, auch bei reichlich gebildeter dunkler Substanz, entweder gar keinen oder aber nur sehr geringen Druck enthielten.

Versuche, um das *o*-Nitranilin im offenen Gefäß durch Erhitzen von mit Kieselguhr vermischtem *o*-Nitrophenol im trockenen Ammoniak darzustellen, führten nicht zum Ziel. Der Kolben bedeckte sich im obern Theil sehr bald dicht mit dem scharlachrothen, blättrig kristallinischen Ammoniumsals des *o*-Nitrophenols.¹⁾ Nitranilin war nicht nachzuweisen.

¹⁾ Dieser Körper scheint noch unbekannt zu sein. Eine Stickstoffbestimmung ergab 17.66, statt für die Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NO_2 \\ O \\ NH_4 \end{array} \right.$ berechneter 17.95 pCt. Das sehr veränderliche Salz verliert sein Ammoniak über Schwefelsäure, schon an der Luft und im Contact mit Wasser.

Gleich erfolglos wurde versucht, aus dem *o*-Nitrophenol in kochender Cumollösung mit Ammoniak *o*-Nitrilanilin zu erhalten. Auch hier machte sich die grosse Flüchtigkeit des Nitrophenols beziehungsweise dessen Ammoniumsalzes störend geltend.

Da das *o*-Nitrilanilin ein sehr geschätztes Ausgangsmaterial zu manchen andern Körpern bildet, so war im Hinblick auf die eventuelle Darstellung beträchtlicher Mengen, also im Autoclaven, von Interesse, auszumitteln, wie sich das *o*-Nitrophenol in concentrirter ammoniakalischer Lösung zu Metallen, vor allem auch zu Eisen und Kupfer verhält.

1.85 g feines Eisendrahtnetz wurden mit 3 g *o*-Nitrophenol und 15 ccm 35 proc. Ammoniak 8 Stunden, andererseits 4.25 g kleine Eisennägel mit 6 g der Nitroverbindung und 20 ccm obigen Ammoniaks 16 Stunden auf 160—170° erhitzt, aber das Gewicht des Eisens blieb unverändert, und liess sich irgendwelche Beeinflussung der Nitrilanilinbildung überhaupt nicht erkennen.

2.8 g Kupferdrahtnetz verloren dagegen bei 8stündigem Erhitzen mit 3 g *o*-Nitrophenol und 15 ccm 35 proc. Ammoniak 0.8 g; auch hatte sich der Rohrinhalt stark verschmiert. Nitrophenol war nicht mehr vorhanden, aber trotzdem nur sehr wenig Nitrilanilin mit Aether ausziehen.

Noch schädlicher als Kupfer wirkte, wie vorauszusehen, das Zink.

Nach diesen Erfahrungen muss sich das *o*-Nitrophenol im eisernen Autoclaven auf Nitrilanilin verarbeiten lassen. Gleiche Brauchbarkeit besitzt ohne Zweifel ein im Innern complet emaillirter Autoclav. Autoclaventheile aus Kupfer, aus einer kupfer- oder zinkhaltigen Legirung sind, innerhalb des Bereichs vom Nitrophenol und Ammoniak, als nicht statthaft zu erachten.

B. *p*-Nitrilanilin.

Nach Salkowski wirkt Ammoniak auf das *p*-Nitranisol leichter ein als auf die isomere Orthoverbindung. Bezüglich der entsprechenden Nitrophenole gilt das Gegentheil.

Beim 16stündigen Erhitzen von 3 g *p*-Nitrophenol mit 20 ccm 35 proc. Ammoniak auf 140—150° trat keine Reaction ein. Als die Temperatur mit gleicher Zeitdauer auf 160—170° erhöht wurde, fanden sich im Versuchsrohr neben dunkelgelber Lösung und wenig schwarzem Pulver hellgelbe, lange Nadeln, welche sich nicht in Lauge, aber leicht in Säuren lösten und nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt des *p*-Nitrilanilins, 145°, zeigten.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Nitrobase u. s. w., schliesslich Krystallisation aus Weingeist, erhielten wir schwach hell-

gelbliche Nadelchen vom Schmelzpunkt 208°. Nach Rudnew¹⁾ schmilzt das *p*-Nitracetanilid bei 207°.

Ohne Zweifel war also aus dem *p*-Nitrophenol *p*-Nitrilanin entstanden.

Durch Aetherextraction wurde aus den verschiedenen Mutterlaugen von der Darstellung des *p*-Nitrilanins eine neue Partie desselben erhalten. Gesamtausbeute gut 0.5 g beziehungsweise 17 pCt. vom Gewicht des *p*-Nitrophenols.

Letzterer Körper kam in den mit Aether extrahirten ammoniakalischen Lösungen reichlich noch vor.

Mit Rücksicht hierauf wurde der obige Versuch c. p. bei 190 bis 200° wiederholt. Das Versuchsrohr umschloss jetzt ausser dunkler Flüssigkeit reichlich schwarzes Pulver und sehr viele Krystallnadeln. Nach oben mitgetheiltem Verfahren wurden 1.7 g *p*-Nitrilanin isolirt. Nitrophenol fand sich nicht mehr vor.

Bei Anwendung von 6 g *p*-Nitrophenol auf 20 ccm 35proc. Ammoniak, übrigens gleicher Temperatur und Versuchsdauer, bildete sich ein förmlicher Brei aus Krystallnadeln.

Ausbeute an Nitrilanin 3.5 g gleich 58 Gewichtsprocent des *p*-Nitrophenols. Bei vorerwähntem Versuch waren es 57 pCt.

Nitrophenol wiederum ganz verschwunden.

Da sich das *p*-Nitrilanin auch auf anderem Wege gleich bequem oder bequemer darstellen lässt, so ist auf eine weitere Verfolgung der Ausbeuteversuche verzichtet worden.

Dagegen soll das Verhalten noch anderer als der hier besprochenen Nitrophenole zu Ammoniak ermittelt werden.

Wie sich übrigens zeigte, reagiren das *o*- und *p*-Nitrophenol auch leicht mit dem Phenylhydrazin²⁾ unter stromweiser Gasentwicklung und Bildung farbloser, krystallisirter Verbindungen.

Zürich, Juni 1886. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1871, 202.

²⁾ Auf meinen Wunsch hat Herr Andrew Barr die Untersuchung dieser chemischen Prozesse übernommen. V. Merz.