

Aehnlich verhalten sich die die Derivate des 1, 4-Amidonaphtol-äthers, auch sie liefern violettstichige Farbstoffe.

Die Derivate des technisch nicht zugänglichen 1, 2-Amidonaphtol-äthers hingegen liefern prachtvoll rothe leuchtende Ponceau sowohl mit R-Salz als mit 1, 4-Naphtolsulfosäure.

#### 145. Charles Turner: Zur Darstellung des Orthonitranilins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]  
(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Darstellung des Orthonitranilins und des aus demselben meist bereiteten Orthophenylendiamins ist bis jetzt noch eine ziemlich unbequeme Operation.

Die Nitrirung des Acetanilids<sup>1)</sup> oder des Benzanilids<sup>2)</sup> liefert nur geringe Ausbeute, da in beiden Fällen die isomere Paraverbindung in vorwiegender Menge entsteht; die Methoden von V. Merz und O. Ris<sup>3)</sup> Erhitzen des Orthonitrophenols mit concentrirter Ammoniaklösung und von R. Nietzki und Benckiser<sup>4)</sup> Abspaltung der Sulfogruppe in der Orthonitranilinsulfosäure durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure sind insoweit unangenehm, als sie Arbeiten unter Druck verlangen, was immerhin unbequem ist und Operationen mit grösseren Substanzmengen erschwert.

Die Methode von R. Nietzki und Benckiser ist in ihrer Ausführung einer bedeutenden Vereinfachung fähig, indem sich die Sulfogruppe der Orthonitranilinsulfosäure ohne Erhitzen unter Druck abspalten lässt. Diese Beobachtung ist übrigens keine neue und schon Herr Professor R. Nietzki<sup>5)</sup> hatte gefunden, dass die erwähnte Hydrolyse mit Schwefelsäure im offenen Gefäss ausführbar sei, die Methode aber nicht weiter ausgearbeitet.

Auch von anderer Seite scheint dies Verfahren bekannt zu sein — immerhin glaube ich aber denjenigen, die Orthonitranilin in

<sup>1)</sup> Noelting und Collin, diese Berichte XVII, 262.

<sup>2)</sup> H. Hübner, Ann. Chem. Pharm. 208, 292; E. Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 221, 6.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1750.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVIII, 295.

<sup>5)</sup> Nach gütiger Privatmittheilung.

grösseren Quantitäten darstellen wollen, angenehm zu sein, indem ich meine Untersuchungen veröffentliche.

Zunächst war Herrn Dr. W. Herzberg im hiesigen Laboratorium die Hydrolyse der nach dem Verfahren von R. Nietzki und Zd. Lerch <sup>1)</sup> äusserst leicht und in beliebigen Quantitäten darstellbaren Orthonitranilinsulfosäure mit Phosphorsäure (gegen ca. 170° siedend) mit guter Ausbeute gelungen.

Auf seine Anregung hin untersuchte ich, ob man mit Schwefelsäure nicht zu demselben Resultat gelangen könne. Der Versuch bestätigte dies.

Zunächst wurde festgestellt, dass beim Erhitzen der Orthonitranilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewicht einer Schwefelsäure von ca. 67—68 pCt. und indem man nach eingetretener Lösung noch ca. 1/2 Stunde siedete, aus der schwefelsauren Lösung das Orthonitranilin mit befriedigender Ausbeute erhielt.

Zum Isoliren des Nitranilins ist das Neutralisiren unnöthig, denn schon beim Fällen mit Wasser wird dasselbe ausgeschieden und zwar kann man auf diese Weise fractionirt fällen und so die zuerst ausfallenden Unreinigkeiten abscheiden.

Weiter ist noch eine Vereinfachung des Verfahrens insoweit zulässig, als man überhaupt die Orthonitranilinsulfosäure gar nicht zu isoliren braucht, sondern dem Nitrirungsgemisch direct soviel Wasser zugeibt, dass eine Säure von 67,5 pCt. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht und unbekümmert um die entstehende Fällung von Orthonitranilinsulfosäure erhitzt.

Man sulfonirt <sup>2)</sup> 50 g Acetanilid mit 150 g 20 pCt. SO<sub>3</sub> haltender rauchender Schwefelsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit, was ungefähr eine halbe Stunde beansprucht, hierauf fügt man nach dem Abkühlen noch 100 g gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure (92 pCt.) zu.

Unter guter Kühlung wird nun mit der theoretischen Menge Salpetersäure (37 g von 63 pCt.), die mit demselben Volumen concentrirter Schwefelsäure verdünnt ist, nitrirt, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Temperatur möglichst bei 0° bleibt, und werden danu nach beendigter Nitrirung für je 50 g Acetanilid 140 ccm Wasser zugegeben, so dass nun eine Schwefelsäure von ca. 67.51 pCt. gebildet wird.

Ein Theil der Orthonitranilinsulfosäure fällt als gelber Niederschlag aus, man giesst in einen Rundkolben, der mit Rückflusskühler

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3220.

<sup>2)</sup> R. Nietzki und Zd. Lerch, diese Berichte XXI, 3220.

versehen ist und erwärmt zum Sieden. Der Niederschlag löst sich allmählich auf, nach eingetretener Lösung wird noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht.

Nach dem Erkalten wird unter Kühlung mit Wasser gefällt und zwar zunächst 2 Mal mit je  $\frac{1}{2}$  L Wasser und dann mit  $1\frac{1}{2}$  bis 2 L Wasser.

Die jedesmal entstehenden Niederschläge werden abfiltrirt, der erste ist sehr unrein, der zweite schon viel weniger, aus diesen beiden kann das Nitranilin durch Ausziehen mit Aether isolirt werden. Die dritte Fällung endlich stellt fast reines Nitranilin dar, welches durch einmaliges Umkrystallisiren rein wird. Diese letzte Portion bildet circa 60 pCt. der theoretischen Ausbeute an Nitranilin, die beiden ersten enthalten gegen 15 pCt., so dass die Ausbeute an Nitranilin gegen 70 pCt. der Theorie beträgt. Das Isoliren des noch zurück bleibenden in den Mutterlaugen durch Neutralisiren resp. Ausschütteln lohnt kaum.

Will man das Orthonitranilin vollständig rein haben, so kann man auch gleich die zur vollständigen Fällung nöthige Menge Wasser zusetzen und dann den Niederschlag mit gespanntem Dampf überreiben, in der Vorlage krystallisirt das Nitranilin in centimeterlangen Nadeln.

Zu den meisten Zwecken ist aber das durch Fällung erhaltene Nitranilin rein genug.

Bemerkenswerth ist, dass das Orthonitranilin von Schwefelammonium selbst bei stundenlangem Kochen nicht verändert wird, beim Abkühlen krystallisirt es unverändert wieder heraus.

Beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure entsteht zunächst ein schön krystallisirtes Chlorostannat, das man aus der concentrirten Lösung durch Sättigen mit Salzsäuregas abscheiden kann, und das sich aus Wasser durch Zusatz von Salzsäure leicht umkrystallisiren lässt. Aus demselben kann dann das Phenylendiamin in bekannter Weise isolirt werden.