

401. E. Bruns: Ueber Darstellung der drei Nitraniline.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Nitrirung des Anilins liefert bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen sehr verschiedene Resultate. Bei Anwendung wässriger Salpetersäure entsteht vorwiegend *m*-Nitranilin, beim Nitriren in concentrirter Schwefelsäure bildet sich ein Gemenge der drei Nitraniline¹⁾, aus Acetanilid¹⁾ und Benzylidenanilin²⁾ fast ausschliesslich die Paraverbindung, Benzanilid¹⁾ mit rauchender Salpetersäure nitriert giebt *o*- und *p*- neben wenig *m*-Verbindung.

Zur Trennung der isomeren Nitraniline benutzt Hübner die Flüchtigkeit der *o*- und *m*-Verbindung mit Wasserdampf (*p*-Nitranilin bleibt zurück), doch hat man bisher, soweit mir bekannt, von diesem Verfahren kaum praktischen Gebrauch gemacht und benutzt zur Darstellung der einzelnen isomeren Nitraniline stets specielle Methoden, so für *o*-Nitranilin die Nitrirung der Acetsulfanilsäure, für *m*-Nitranilin die partielle Reduction des Dinitrobenzols.

Wie mir Prof. Friedlaender mittheilte, lässt sich die verschiedene Basicität der 3 Nitraniline zu einer scharfen Trennung derselben benutzen, so dass man, wenn es sich um Darstellung der drei Verbindungen neben einander handelt, zweckmässig in folgender Weise verfahren kann.

Anilin wird in der 6—8fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Schwefelsäure versetzt ist, nitriert. Hauptbedingung für den glatten Verlauf der Nitrirung ist niedrige Temperatur und gutes Rühren. Man führt deshalb die Operation am besten in einem Eisen- oder Nickeltiegel aus (der hierbei nicht leidet), kühlt durch eine Kältemischung und verwendet ein Gattermann'sches Flügelrührwerk aus Glas oder Nickel (Desaga), das vor dem Witt'schen den Vorzug viel grösserer Wirksamkeit und geringerer Kostspieligkeit besitzt. Steigt die Temperatur während des Nitrirens auch nur vorübergehend über 0⁰, so färbt sich die Lösung braun unter Harzbildung.

Nach beendeter Nitrirung wird auf Eis gegossen und mit Eiswasser versetzt, so lange noch ein Niederschlag von *o*-Nitranilin entsteht, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigt. Das Filtrat vom *o*-Nitranilin wird hierauf mit gepulverter Soda neutralisirt, wobei sich, wenn die

¹⁾ Hübner, Ann. d. Chem. 208, 291. Noelting und Collin, diese Berichte 17, 262.

²⁾ Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., D. R.-P. 72173.

Nitrirungstemperatur zu hoch gestiegen war, zunächst etwas braunes Harz abscheidet, von dem man abfiltrirt. Es fällt dann bei weiterem Neutralisiren zuerst ein gelbbrauner, aus reinem *p*-Nitranilin bestehender Niederschlag aus, während sich *m*-Nitranilin erst zum Schluss als rein gelber Niederschlag abscheidet. Der Farbenumschlag von Braun zu Gelb ist so scharf, dass er bei vorsichtigem Neutralisiren garnicht übersehen werden kann. Beide Nitraniline sind nach einmaligem Umkrystallisiren rein und zeigen den Schmelzpunkt 147° resp. 110°.

Arbeitet man nach obigen Angaben, so bildet sich *o*-Nitranilin nur zu etwa 10—15 pCt. Die Gewinnung desselben ist daher nur bei Verarbeitung grösserer Quantitäten lohnend. *m*- und *p*-Nitranilin entstehen in annähernd gleicher Menge; ich erhielt von den reinen Verbindungen in ziemlich gleichmässiger Ausbeute je 45—50 pCt. des angewandten Anilins.

Wie ich mich überzeugte, ist die Trennung aromatischer Nitrobasen auf Grund ihrer verschiedenen Basicität durch fractionirte Neutralisation ihrer sauren Lösung noch in vielen anderen Fällen ausführbar, so bei Nitrotoluidinen und -xylidinen, bei *p*- und *m*-Nitrodimethylanilin u. a. m.

402. O. Wallach:

Ueber Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Göttingen].

(Eingegangen am 29. Juli.)

An anderer Stelle¹⁾ habe ich die Beobachtung mitgetheilt, dass die beiden Ketone, $C_{10}H_{16}O$, das Hydrocarvon und das Thujon bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in zwei isomere Verbindungen, das Carvenon und das Isothujon, übergehen, die sich in ihren physikalischen Eigenschaften ungemein ähneln und in jeder Hinsicht das chemische Verhalten von Ketonen mit einer Aethylenbindung aufweisen, während der für ihre Molekularrefraction gefundene Werth auf einen Alkohol mit zwei Aethylenbindungen stimmt.

Diese beiden so ähnlichen Verbindungen gingen bei der Reduction beide in gesättigte Alkohole, $C_{10}H_{20}O$, von Terpeneol-artigem Geruch über und aus diesen liessen sich die isomeren Menthone, $C_{10}H_{18}O$, leicht herstellen.

Diese gesättigten Ketone zeigten wieder eine normale Molekularrefraction. Während die isomeren Ausgangsverbindungen, das Car-

¹⁾ Ann. d. Chem. 286, 102, 107, 133.