

ergiebt sich, wie erwähnt, mit Sicherheit aus ihrem Verhalten beim Erhitzen mit Wasser entziehenden Mitteln. Sie spaltet dabei ein Molekül Wasser ab und geht in Fluorenon über.

Man erhält aus diesem Grunde, wenn beim Verseifen des Acetyl-derivates das Kochen mit concentrirter Salzsäure lange Zeit fortgesetzt wird, nicht das 9-Dioxyfluoren, sondern das Fluorenon.

0.5 g vom Acetylderivat des  $\alpha$ -9-Acetoxyfluorens wurden mit 20 ccm rauchender Salzsäure 20 Stunden am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln gekocht. Nach dem Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser wird das Reactionsproduct abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es schmilzt bei  $84^{\circ}$ . Auch in allen übrigen Eigenschaften stimmt es vollkommen mit Fluorenon überein.

Beim Kochen des 9-Dioxyfluorens mit Essigsäureanhydrid tritt gleichfalls Bildung von Fluorenon ein. Wir erhielten durch 6 stündiges Erhitzen von 1 g 9-Dioxyfluoren mit 30 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler nach dem Zerstören des Essigsäureanhydrids mit Alkohol und Eindampfen der Flüssigkeit 0.6 g Fluorenon vom Schmp.  $84^{\circ}$ .

Versuche, aus dem 9-Dioxyfluoren ein Diacetyl- oder Dibenzoyl-Derivat, sowie den Dimethyläther herzustellen, waren bisher ohne Erfolg und sollen fortgesetzt werden.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie an der Techn. Hochschule.

#### 624. Otto N. Witt und Alfred Utermann: Ein neues Nitrirungsverfahren.

(Eingeg. am 14. November 1906, vorgetr. in d. Sitzung v. Hrn. O. N. Witt.)

Die Nitrirung aromatischer Verbindungen geschieht in fast allen bekannt gewordenen Fällen durch die Einwirkung von Salpetersäure unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser. Aber nur äusserst selten vollzieht sich dieser Vorgang ohne die Mitwirkung wasserentziehender Mittel. Sehr häufig wirkt ein weit über das theoretisch erforderliche Maass gesteigerter Ueberschuss der Salpetersäure selbst als solches, noch häufiger wird (namentlich beim Arbeiten im grossen Maassstabe) Schwefelsäure als wasserbindendes Mittel zugesetzt.

Für die Reaction selbst sind derartige Zusätze nicht gleichgültig. Es hat sich vielmehr in solchen Fällen, wo verschiedene Arten der Nitrirung auf eine und dieselbe Substanz angewandt und in ihrem Verlaufe genauer erforscht werden konnten, oft gezeigt, dass der Ort des Eintritts der Nitrogruppe in das Molekül der nitrirten Substanz

sich verschob, und insbesondere ist in Fällen, wo gleichzeitig mehrere Isomere gebildet werden, oft eine starke Aenderung des relativen Mengenverhältnisses, in welchem dieselben entstanden, beobachtet worden.

Besonders eingehend sind diese Verhältnisse bei der Nitrirung des Anilins erforscht worden. Dasselbe wird, zur Erzielung eines milden Verlaufes der Reaction gewöhnlich in Form seiner Säurederivate der Nitrirung unterworfen. Behandelt man das am häufigsten benutzte Acetanilid mit einem Ueberschuss von Salpetersäure, so entsteht in reichlicher Menge Paranitracetanilid, dem nur ganz geringe Mengen — etwa 6—8 pCt. — der Orthoverbindung beigemischt sind. Dies veranlasste Hübner<sup>1)</sup>, statt des Acetanilids das Benzanilid anzuwenden, und Lellmann<sup>2)</sup> konnte constatiren, dass es auf diese Weise gelingt, 25—30 pCt. des Anilins in die Orthoverbindung überzuführen. Hübner<sup>3)</sup> zeigte ferner, dass das Anilin selbst sich nitriren lässt, wenn man in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure arbeitet, und dass dabei alle drei Modificationen des Nitranilins, jedoch mit starkem Zurücktreten der Orthoverbindung, entstehen. Später bewies Nölting in einer ganzen Reihe von Fällen, dass nicht nur bei der Verwendung der Basen selbst, sondern auch bei Benutzung ihrer Acetylverbindungen die Anwendung reichlicher Mengen von Schwefelsäure als Lösungs- und Wasserentziehungs-Mittel eine Tendenz zum Eintritt der Nitrogruppe in die Metastellung zur Aminogruppe zu Stande kommen lässt.

Einen ganz besondern Fall der Nitrirung des Anilins haben wir endlich in der von Bamberger<sup>4)</sup> beobachteten intramolecularen Umlagerung der Diazobenzolsäure durch die Einwirkung von Salzsäure. Hierbei werden 50—60 pCt. Orthonitranilin gebildet, während von der Paraverbindung nicht mehr als 5—10 pCt. des Ausgangsmaterials entstehen.

Es schien uns von Interesse, die Nitrirung des Anilins bezw. des Acetanilids unter Bedingungen zu studiren, bei welchen die Gegenwart stärkerer Mineralsäuren thunlichst ausgeschlossen ist. Für diesen Zweck erschien die Verwendung des Essigsäureanhydrides als wasserentziehendes Mittel, diejenige des Eisessigs als Lösungsmittel sehr geeignet. Die Mitwirkung der in starker Salpetersäure nie ganz fehlenden salpetrigen Säure haben wir durch einen kleinen Zusatz von Harnstoff aufzuheben versucht, doch hat sich bei Parallelversuchen gezeigt, dass die dadurch bewirkte Veränderung nicht bedeutend ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 208, 292.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 221, 6.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 10, 1716 [1877]; Ann. d. Chem. 208, 299.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 26, 490 [1893].

Wir haben uns darauf beschränkt, die aus den Reaktionsgemischen durch Eiszusatz fällbaren Producte zu gewinnen und aufzuarbeiten. Da es sich um lauter Verbindungen handelt, welche in Wasser etwas löslich sind, so bleiben unsere Gesamtausbeuten etwas hinter der theoretischen zurück. Um diesen Ausfall möglichst gering zu machen, haben wir die Menge des als Lösungsmittel benutzten Eisessigs, sowie des zur Verdünnung benutzten Eises thunlichst reducirt. So sind wir schliesslich zu der nachfolgenden Vorschrift gelangt.

45 g Acetanild werden in 22 g Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheiden sich einige Krystalle aus, welche bei der Reaction wieder in Lösung gehen. Andererseits werden 23 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5 und 1 g Harnstoff in 23 g Eisessig heiss gelöst. Nach dem vollständigen Erkalten wird unter Kühlung das Säuregemisch allmählig zu der Acetanildlösung gefügt. Dann bleibt das Gemisch mindestens 24 Stunden stehen.

Das am nächsten oder nächstfolgenden Tage durch Zusatz von 360 g Eis ausgefällte Rohproduct ist ganz hell und wiegt durchschnittlich 52 g, was einer Ausbeute von 87 pCt. der Theorie entspricht. Bei grösseren Operationen können die schon während des Stehens aus dem Reaktionsgemisch abgeschiedenen Krystalle vor der Fällung mit Eis abfiltrirt werden. Sie enthalten die Hauptmenge des gebildeten *p*-Nitracetanilids.

Zum Zwecke der möglichst genauen Trennung der in dem Rohproduct enthaltenen Isomeren haben wir die sonst meist angewandte Destillation mit Wasserdampf als wenig geeignet erkannt. Das *o*-Nitranilin ist mit Dampf nicht so flüchtig, wie man meist annimmt, andererseits aber in Wasser recht löslich. Dadurch wird ein Ausschütteln der grossen, mit der Base übergehenden Wassermengen mit Aether nöthig, was weder bequem noch genau ist. Ausserdem aber leidet das bei der Destillation nicht übergehende Paraderivat, wie schon Lellmann (a. a. O.) gefunden hat, sehr durch das andauernde Kochen. Wir haben daher einen anderen Weg eingeschlagen, der leicht und sicher zum Ziele führt.

Durch kaustische Alkalien werden die Nitracetanilide bekanntlich leicht verseift, aber die Schnelligkeit, mit welcher die Hydrolyse eintritt, ist eine Function der Temperatur. Bei 0° wirkt eine Kalilauge von etwa 10 pCt. Gehalt selbst im Verlauf einer Stunde uoch nicht merklich spaltend. Aber in einer solchen Kalilauge ist *o*-Nitracetanilid sehr leicht mit rothgelber Farbe löslich, *p*-Nitracetanilid dagegen fast garnicht. Das Rohproduct wird daher mit einem auf 0° abgekühlten Gemisch aus 1 Vol. Kalilauge von 50 pCt., 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol angerieben, der entstandene Brei abgesaugt und das Unlösliche auf dem Filter mit demselben Gemisch und schliesslich

mit Wasser nachgewaschen. Das so rein erhaltene *p*-Nitracetanilid wird aus Wasser umkrystallisirt. Es hat sofort den richtigen Schmelzpunkt.

In den Filtraten tritt beim Stehen durch Erwärmung auf Zimmer-temperatur allmählich Verseifung ein, welche sich im Laufe von 24 Stunden vollendet. Das in grossen orangegelben Krystallen abge-schiedene *o*-Nitranilin ist vollkommen rein und braucht blos abfiltrirt und mit Wasser gewaschen zu werden. Zur Berechnung der Aus-beute haben wir die erhaltenen Mengen auf *o*-Nitracetanilid zurück-gerechnet.

Im allgemeinen entstehen bei diesem Verfahren auf 1 Theil der Para- nicht weniger als 3 Theile der Ortho-Verbindung. Beispielsweise wurden bei einem genau nach obiger Vorschrift ausgeführten Ver-such 10.8 g *p*- und 32.8 g *o*-Nitracetanilid erhalten.

Angesichts dieses von den Ergebnissen anderer Nitrirungsmethoden so stark abweichenden Resultates liegt die Frage nahe, ob nicht bei unserem Verfahren intermediär ein Nitramin gebildet wird, welches erst nachträglich durch intramoleculare Umlagerung die im Kern nitrirte Substanz erzeugt, wobei dann, wie Bamberger es schon an dem nicht acetylrten Nitramin beobachtet hat, die Orthostellung be-vorzugt werden würde.

Jedenfalls haben wir in unserem Verfahren eine sehr bequeme Methode zur Gewinnung von *o*-Nitranilin in grösseren Mengen. Dieses Verfahren ist bequemer und billiger, als die von Nietzki und Benckiser<sup>1)</sup> für die Darstellung dieses früher so schwer zugänglichen Productes ausgearbeitete und mit einigen Modificationen gelegentlich auch im Grossen benutzte Methode.

Zum Schluss mag noch angeführt werden, dass sich in der Litteratur einige uns zunächst entgangene Angaben finden, welche in ge-wisser Beziehung zu den vorstehend beschriebenen Versuchen stehen. Die Verwendung eines Gemisches von Salpetersäure, Eisessig und Essigsäure-Anhydrid als Nitrirungsmittel ist nicht ganz neu, sondern schon von K. J. P. Orton<sup>2)</sup> zur Einführung der Nitrogruppe in den Aminrest hochsubstituirtter Aniline (Tribrom- und Trichlor-Anilin) benutzt worden. Ferner hat Amé Pictet<sup>3)</sup> durch Destillation eines Gemisches von Essigsäureanhydrid mit Salpetersäure eine Verbindung erhalten, welche in ihrer Wirkung unserem Nitrirungsgemisch ganz ähnlich sein sollte. Merkwürdiger Weise aber erhielt er, als er diesen Körper auf Acetanilid einwirken liess<sup>4)</sup>, wesentlich *p*-Nitracetanilid neben nur geringen Mengen der *o* Verbindung. Hier hatte sich also

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 294 [1885].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 806.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2526 [1902].

<sup>4)</sup> Chem. Centralbl. 1903, II, 1109.

der Vorgang genau so abgespielt, wie bei der längst bekannten Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Acetanilid.

Endlich hat Carl Schwalbe<sup>1)</sup>, veranlasst durch die Pictet'sche Arbeit, die Erfahrungen veröffentlicht, welche er bei der Behandlung von Benzylidenanilin mit Eisessig, Salpetersäure und einem sehr grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid machte. Unter diesen Umständen erhielt er 15 pCt. an *o*-Nitranilin, während bei der Nitrierung des gleichen Rohmaterials in schwefelsaurer Lösung ausschliesslich *p*-Nitranilin gewonnen wird.

Technisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 625. Otto Dimroth:

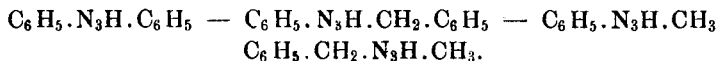
#### Ueber das Diazoamino-methan (Dimethyl-triazen).

(V. Mittheilung über Synthesen mit Aziden.)

[Aus dem chemischen Laborat. der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. November 1906.)

Vor einiger Zeit habe ich Versuche angekündigt<sup>2)</sup>, welche zur Darstellung des Dimethyl-triazens,  $\text{CH}_3\text{.N:N.NH.CH}_3$ , führen sollten. Ich bin nun in der Lage, über die Darstellung und das Verhalten dieses Stoffes zu berichten. Was mich veranlasste, nach diesem Körper zu suchen, war einerseits das Interesse, den einfachsten Repräsentanten der wichtigen Klasse der Diazoaminoverbindungen kennen zu lernen, dann aber auch der besondere Reiz, den das Fahren nach Verbindungen, die an der Grenze der Existenzfähigkeit stehen, stets ausübt. Denn man durfte erwarten, dass das Diazoaminomethan eine Verbindung von der grössten Labilität sein würde. Dieser Schluss ergab sich nothwendig aus der stetigen Abnahme der Beständigkeit der Diazoaminoverbindungen in folgender Reihenfolge:



Schon die Darstellung des Benzylmethyltriazens hatte wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereitet; der Ersatz von Benzyl durch eine zweite Methylgruppe musste, da Phenylmethyltriazen viel reactionsfähiger ist als Phenylbenzyltriazen, die Stabilität noch bedeutend herunterdrücken.

Zu der grossen Zersetzlichkeit des Diazoaminomethans kamen, wie sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, noch physikalische

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3301 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 688 [1905].