

Die Säure krystallisiert aus Benzol in farblosen Blättern, die unter vorhergehendem Sintern bei 142—143° schmelzen.

0.1810 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₆H₈O₃. Ber. C 56.22, H 6.31.

Gef. » 56.08, » 6.14.

In Wasser ist die Säure mäßig löslich, die Lösung zeigt dieselbe charakteristische Rotfärbung mit Eisenchlorid und Violettfärbung mit Natriumnitrit wie die Tetronsäure.

An Stelle des Malonesters sollen Acetessigester, Cyanessigester etc. zur Untersuchung herangezogen werden.

Berlin, den 11. März 1907.

153. Friedrich Leuchs: Zur Kenntnis des *o*-Nitranilins.

[Mitteilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. März 1907.)

Seit längerer Zeit bin ich damit beschäftigt, die Reduktion des *o*-Nitranilins zu studieren. Der Hauptzweck meiner Untersuchungen, zu welchen mich Hr. Prof. Dr. O. Piloty veranlaßt hat, ist, festzustellen, einerseits, ob das *o*-Nitrosoanilin einer ähnlichen Blausäure-Addition fähig ist, wie sie Piloty und Schwerin bei dem Amidin der Nitrosoisobuttersäure¹⁾ beobachtet haben, und ob man von einem solchen Additionsprodukt zu einem aromatischen Analogon des Porphyraxids²⁾ gelangen kann; andererseits interessierte mich die Frage, ob das *o*-Nitrosoanilin ähnliche Metallverbindungen zu liefern imstande ist, wie das strukturverwandte Nitrosoisobutyramidin³⁾.

Ich war bereits vor Weihnachten im Besitz des *o*-Nitrosoacetanilids, als die Publikation von Brand und Stohr über einen verwandten Gegenstand erschien, welche die Beschreibung des *o*-Nitrosoacetanilids enthält⁴⁾.

Besondere Umstände verzögerten meine Arbeit, und es soll auch diese Mitteilung nur eine vorläufige über meine bisherigen Ergebnisse sein. Meine Darstellung der Nitrosoverbindung unterscheidet sich vollkommen von jener der genannten Herren. Während letztere durch

¹⁾ Diese Berichte **34**, 1872 [1901]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 1283 [1903].

³⁾ Über Metall-Isobutyradine und ihre Salze. Inauguraldissertation W. Schlenk, 1905.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4058 [1906].

elektrochemische Reduktion des *o*-Nitroacetanilids zur Hydroxylaminverbindung kamen und diese mit Eisenchlorid oder Kupfersulfat zum *o*-Nitrosoacetanilid oxydierten, reduzierte ich das *o*-Nitroacetanilid zur Amidoverbindung und gelangte durch Oxydation derselben mittels Caroscher Säure zum Nitrosokörper. Mit Rücksicht auf die frühere Publikation der HHrn. Brand und Stohr verzichte ich auf die Untersuchung des *o*-Nitrosoacetanilids in anderer als der oben angegebenen speziellen, dem Arbeitsgebiet der genannten Herren fernliegenden Richtung und glaube somit dem berechtigten Wunsch der Herren, sie in ihrem Arbeitsgebiet nicht zu stören, gerecht zu werden.

Darstellung des *o*-Nitroso-acetanilids.

a) Herstellung des monoacetylierten *o*-Phenylendiamins.

Die Reduktion des *o*-Nitroacetanilids mittels Eisenfeile in essigsaurer Lösung führte (besonders hinsichtlich der Ausbeute) zu durchaus nicht befriedigenden Ergebnissen. Ich versuchte deshalb die Reduktion der Verbindung in alkoholischer Lösung mittels Zinn und Salzsäure und darauffolgendes Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff. Doch auch dieser Weg zeigte sich nicht geeignet, das monoacetylierte Phenylendiamin in nennenswerten Mengen zu erhalten. Im folgenden sei deshalb eine Methode beschrieben, die mich zu befriedigenden Resultaten führte.

Man löst ca. 20 g reines *o*-Nitroacetanilid in 80—90 ccm kalter, konzentrierter Salzsäure auf und trägt unter kräftigem Schütteln oder Umrühren, wobei man mittels Kältemischung kühlt, Zinn (am besten in Form von Stanniol) nach und nach ein. Die Temperatur wird anfangs zwischen 5° und 10° gehalten. Die Lösung wird nach einiger Zeit rotbraun, vielleicht durch Bildung eines primären Zwischenprodukts, des von Niementowsky¹⁾ bei einem ähnlichen Versuch beobachteten *o*-Azoacetanilids. Sobald sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag des Zinndoppelsalzes vom monoacetylierten Phenylendiamin auszuschcheiden beginnt, kann man die Temperatur auf höchstens 25° steigen lassen. Schon lange bevor die berechnete Menge Zinn eingetragen ist, wird die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nahezu farblos. Es empfiehlt sich trotzdem, mit dem Zusatz von Zinn noch fortzufahren, bis 34 g Stanniol angewendet sind. Hierauf läßt man längere Zeit in der Kältemischung stehen und saugt auf einer Nutsche das gebildete Zinndoppelsalz ab. Die Ausbeute an grauweißem Zinndoppelsalz ist befriedigend und beträgt 30 g. Das Doppelsalz wird auf Tonteller gepreßt und im evakuierten Exsiccator ge-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 742 [1906].

trocknet. Die Entfernung des Zinns führte ich auf elektrolytischen Wege aus.

Zu diesem Zweck löst man ca. 15 g des getrockneten und gepulverten Salzes in möglichst wenig Wasser auf (das Salz ist sehr leicht löslich), filtriert die Lösung, wenn nötig, und fällt das Zinn mit einem Strom von ungefähr 1.5 Ampère bei 6 Volt Spannung heraus. Als Kathode dient ein Kohlenstab, als Anode, die durch Diaphragma (Tonzelle) von der Lösung des Zinndoppelsalzes getrennt ist, ebenfalls ein Kohlenstab, falls Salzsäure als Anodenflüssigkeit, dagegen ein Platindraht, falls Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit verwendet wird. Da im ersten Fall leicht Chlor durch die Tonzelle hindurchdiffundieren kann, im zweiten leicht Sauerstoff oder Ozon, so dichtete ich den oberen Teil der Tonzelle mit Paraffin. Auf diese Weise gelang es, die oxydierende Wirkung des Chlors resp. Ozons zu vermeiden. Die Tonzelle verschloß ich durch einen mit Gasableitungsrohr versehenen Korkstopfen. Das Zinn fällt nahezu quantitativ aus.

Die salzsaure Lösung, aus der das Zinn entfernt ist, wird rasch mit Soda_3 in der Kälte neutralisiert und im Vakuum in einer Wasserstoffatmosphäre bei 35° zur Trockne abgedampft. Längeres Stehenlassen der salzsauren Lösung beeinträchtigt die Ausbeute. Überhaupt sind alle Operationen während dieser Phasen tunlichst rasch auszuführen. Die Verseifung eines erheblichen Teils des monoacetylierten Phenylendiamins durch die Salzsäure ist nicht zu vermeiden. Der trockne Salzurückstand, hauptsächlich bestehend aus Kochsalz und Monoacetylphenylendiamin neben Phenylendiamin, wurde mit Alkohol in der Wärme ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder im Vakuum bei gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff eingedampft und nun der resultierende Rückstand in heißem Benzol gelöst. Aus der erhaltenen Benzollösung krystallisiert monoacetyliertes Phenylendiamin heraus. Ausbeute ca. 50% der Theorie. Um reines monoacetyliertes Phenylendiamin zu erhalten, löst man in Äther auf, destilliert dann den überschüssigen Äther ab, wobei zuerst monoacetyliertes Phenylendiamin herausfällt, weil dasselbe in Äther viel schwerer löslich ist als das Phenylendiamin.

Das so gewonnene Acetyl-*o*-phenylendiamin krystallisiert in nadelförmigen Prismen und zeigt den Schmelzpunkt 132° . Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwieriger in Äther. Die Analyse ergab:

0.1584 g Sbst.: 0.3715 g CO_2 , 0.1015 g H_2O . — 0.1502 g Sbst.: 25.65 ccm N (17.5° , 722 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 64.00, H 6.66, N 18.66.

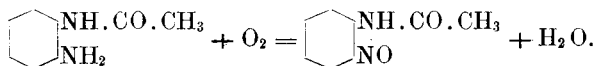
Gef » 63.96, » 7.11, » 18.76.

Bei dem Versuch, Chinoxaline herzustellen durch Einwirkung wasserfreier Oxalsäure auf Diacetylphenylendiamin, wollen bereits Manuelli und Galloni neben zwei anderen Körpern das Monoacetyl-

o-Phenylendiamin in sehr geringer Ausbeute erhalten haben¹⁾. Da der Schmelzpunkt ihrer Verbindung (145°) von demjenigen meiner zweifellos reinen Substanz ganz wesentlich abweicht, halte ich es für unwahrscheinlich, daß genannte Forscher den fraglichen Körper rein in Händen hatten.

b) Darstellung von *o*-Nitroso-acetanilid.

Man löst 4 g reines monoacetyliertes Phenylendiamin, wie oben dargestellt, in ca. 200—250 ccm Wasser auf, überschichtet mit Äther und fügt unter Umrühren eine nach ihrem Oxydationswert berechnete Menge²⁾ Caroscher Säure hinzu. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Die Flüssigkeit färbt sich zuerst gelblich, und der Äther nimmt sofort unter Grünfärbung die entsprechende Nitroverbindung auf. Man trennt nun die beiden Schichten und schüttelt noch mehrmals mit Äther aus, solange sich derselbe noch grünlich färbt. Die grünen, ätherischen Auszüge werden vereinigt und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleiben grüne Krystalle, die spurenweise von einer gelben Verbindung (nach Farbe und Krystallform *o*-Nitro-acetanilid) verunreinigt sind. Die Ausbeute beträgt 75—80%. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, in dem die Substanz sehr leicht löslich ist und beim Erkalten leicht wieder herausfällt, erhält man einen analysenreinen, prachtvoll grünen Körper vom Schmp. 107.5° mit Eigenschaften, wie sie bereits Brand und Stohr (l. c.) beschrieben haben. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0.20695 g Sbst.: 0.4453 g CO₂, 0.0962 H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 24.45 ccm N (11°, 713.5 mm).

C₈H₈N₂O₂. Ber. C 58.54, H 4.88, N 17.07.
Gef. » 58.68, » 5.16, » 16.99.

¹⁾ Gazz. Chim. **31**, 122, und Chem. Zentralbl. **1900**, I, 900.

²⁾ Bei der Darstellung und Bestimmung des Oxydationswertes der Caroschen Säure durch Titration mit Natriumthiosulfat habe ich mich der Vorschriften von Caro (diese Vorschriften siehe Friedländer, Fortschritte der Teerfabrikation 1897—1900, S. 46) und Baeyer (diese Berichte **34**, 853 [1901]) bedient, wobei ich nur den Oxydationswert der Säure selbst, nicht des beigemengten Persulfats, dessen Nichtumsetzung bei der Darstellung der Caroschen Säure möglichst vermieden werden muß, berücksichtigte.

Versuche, den Nitrosokörper mit Hilfe der Caroschen Säure direkt ohne vorherige Isolierung des Acetphenylendiamins herzustellen, glückten nicht.

Die Untersuchungen, mit dem *o*-Nitrosoacetanilid zu ähnlichen Metallsalzen zu kommen, wie sie Piloty und Schlenk mit dem Nitrosoisobutyramidin erhalten haben, sind im Gange. Auch wurde bereits festgestellt, daß das *o*-Nitrosoacetanilid gleich dem Nitrosoisobutyramidin mit Cyankalium reagiert.

Wenn man beispielsweise zu 4 g *o*-Nitrosoacetanilid in 6 ccm Alkohol, in der Wärme gelöst, eine ebenfalls warme Lösung von Cyankalium (5 g Cyankalium in 13 g Wasser) unter Umschütteln hinzufügt, tritt eine stürmische Reaktion ein, der Alkohol gerät ins Sieden, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Aus dieser dunkelbraunen Lösung gewinnt man nach dem Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad durch Neutralisation mit Schwefelsäure einen braunen Körper, den man auf Ton streicht und trocknet. Ausbeute an Rohprodukt (noch beigemengtes Kaliumsulfat enthaltend) 4.5 g. Mit Tierkohle aus Wasser mehrmals umkrystallisiert, erhält man fast weiße, radial stehende, prismatische Nadeln vom Schmp. 224°. Der Körper ist in Äther und Alkohol unlöslich, löslich in Eisessig, wenn auch schwierig. Die analytischen Resultate konnten wegen bisherigen Mangels an reichlicheren Substanzmengen noch nicht zu genügender Übereinstimmung gebracht werden. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß ein Anlagerungsprodukt der Blausäure, ähnlich dem Porphyrexin, vorliegt. Die Oxydation des Körpers mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung führt, ähnlich wie es beim Porphyrexin der Fall ist, zu einer intensiv kirschrot gefärbten Substanz, welche, wenn meine oben ausgesprochene Vermutung richtig ist, dem Porphyrexid entsprechen würde. Dieser kirschrote Körper ist aber so unbeständig, daß er bisher noch nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnte.

Ich hoffe, in Bälde nähere Mitteilungen über diesen Gegenstand machen zu können.