

Natronlauge Stickstoff und Kupferoxydul, mit Salzsäure oder 10-prozentiger Schwefelsäure Stickstoff, Stickoxydul und Kobaltosalz. Trocken aufbewahrt, ist diese Hydrazinverbindung ziemlich beständig; in der Hitze erfolgt unter starker Lichtentwicklung Verpuffung, was insofern bemerkenswert erscheint, als die vorhin beschriebenen Hydrazinkobaltinitrite ruhig zerfallen. Ähnliche dunkelpurpurne kristallisierte Produkte erhält man durch Zusatz der Natriumkobaltinitritlösung zu ammoniakalischen Hydrazinsalzlösungen in der Kälte, doch zerfallen diese Präparate meist schon vor dem Trocknen unter spontaner Erhitzung zu grüngelben Pulvern.

Wie der Vergleich der beiden Hydrazinkobaltinitrite lehrt, wirkt Hydrazin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung viel tiefergreifend auf das Kobaltinatriumnitrit ein als in schwach essigsaurer Flüssigkeit, doch bleiben trotz der weitgehenden Veränderung im Molekül sowohl die Wertigkeit als die Koordinationszahl des Zentralatoms erhalten. Das Kobalt bleibt dreiwertig, und die Zahl der damit komplex vereinten Gruppen ist nach wie vor gleich 6.

514. Otto N. Witt und Erhard Witte: Beiträge zur Kenntnis der Nitrierung des Anilins und seiner Abkömmlinge.

(Eingegangen am 15. August 1908.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Alfred Utermann¹⁾ die Nitrierung des Anilins einer erneuten Untersuchung unterworfen und dabei ein Verfahren angegeben, durch welches sich das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren vollständig umkehren läßt, so daß die sonst nur als Nebenprodukt entstehende Orthoverbindung mit etwa 75% der Gesamtausbeute zum Hauptprodukt wird. Es wurde dies durch Ausschließung jeglichen Überschusses an Mineralsäuren erreicht.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit haben wir es unternommen, die Erscheinungen zu studieren, welche unter gerade entgegengesetzten Verhältnissen, d. h. bei Gegenwart großer Mengen starker Mineralsäuren eintreten. Die auf diesem Wege erzielten Resultate bilden den Gegenstand der nachfolgenden Mitteilung, deren Veröffentlichung sich aus verschiedenen Gründen bis heute verzögert hat.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3901 [1906]. Es sei gestattet, bei dieser Gelegenheit einen Druckfehler zu berichtigen. Auf S. 3903, Z. 9 sind hinter »Acetanilid« die Worte »und 34 g Essigsäureanhydrid« einzuschreiben.

Da schon Hübner¹⁾ gezeigt hat, daß Anilinsulfat, in überschüssiger Schwefelsäure gelöst, bei der Nitrierung alle drei isomeren Nitraniline liefert, so schien es uns angezeigt, zur Erzielung möglichst durchsichtiger Versuchsergebnisse zunächst nicht vom Anilin selbst, sondern von seinen Nitroderivaten in reinem Zustande auszugehen und diese einer energischen Weiternitrierung in schwefelsaurer Lösung zu unterwerfen. Da wir bald erkannten, daß selbst die geringen Wassermengen, welche in der gewöhnlichen konzentrierten Schwefel- und Salpetersäure des Handels noch enthalten sind, für den Verlauf des Processes nicht gleichgültig sind, so haben wir die Schwefelsäure wasserfrei, in Form des sogenannten Monohydrates, H_2SO_4 , angewandt und ihr den gewünschten Gehalt an Salpetersäure durch Zusatz von scharf getrocknetem, feingemahlenem Kalisalpeter gegeben, wodurch gleichzeitig die Gegenwart von salpetriger Säure, bzw. Nitrosylsulfat ausgeschlossen wurde.

In einer großen Zahl von Versuchen in kleinem und später auch in größerem Maßstabe wurden die nachfolgenden Bedingungen als die günstigsten für die Erzielung eines glatten Verlaufes der Reaktion erkannt. Dabei mag sogleich gesagt werden, daß *o*- und *p*-Nitranilin sich gleich verhalten, wengleich das Orthoprodukt etwas energischer reagiert und daher etwas vorsichtiger behandelt werden muß. Die entsprechenden Produkte und Ausbeuten sind aber bei beiden Basen dieselben.

10 Tle. *o*- oder *p*-Nitranilin werden in 100 Tln. Schwefelsäure (Monohydrat) gelöst. Andererseits bereitet man sich eine Lösung von 15 Tln. scharf getrocknetem und feingemahlenem Kaliumnitrat in 100 Tln. derselben Schwefelsäure. Beide Lösungen werden gut gekühlt, und die erste wird langsam in die zweite eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Die Mischung bleibt über Nacht stehen und wird am folgenden Tage unter gutem Rühren in viel gehacktes Eis gegossen. Der ausgeschiedene, bräunlich gelbe Niederschlag wird gesammelt, gut ausgewaschen und aus Eisessig, zum Schluß aus Essigsäureanhydrid, umkrystallisiert. Er bildet dann prachtvolle, tief orangegelbe Krystalle mit blauem Flächenschiller vom Schmp. 188° . Er ist nichts anderes, als das wohlbekannte Pikramid, welches sich auf diese Weise bequem und in beliebigen Mengen gewinnen läßt. Die Ausbeuten sind gut und in erster Linie von der Vermeidung jeglicher Erwärmung des Reaktionsgemisches abhängig. Sie schwankten in unseren Versuchen zwischen 58% und 67% der Theorie und betrug fast immer dem Gewicht nach mehr als das angewandte Ausgangsmaterial.

¹⁾ Diese Berichte 26, 490 [1893].

Das beste Lösungsmittel des Pikramids ist Essigsäureanhydrid, in welchem es sich beim Sieden sehr reichlich löst und beim Erkalten sehr vollständig und schön krystallisiert ausscheidet. Man kann eine solche Lösung beliebig lange kochen, ohne daß eine Acetylierung eintritt. Es ist daher auch eine Acetylverbindung des Pikramids bis jetzt nicht beschrieben. Trotzdem läßt eine solche sich herstellen. Sie entsteht unter starker Erwärmung, wenn man ein Gemisch aus gleichen Teilen Pikramid und Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden scharf abgepreßt und aus mit etwas Essigsäure versetztem Wasser umkrystallisiert. Sie bilden dann farblose Nadeln, welche bei 230° unscharf schmelzen, nachdem schon bei 207° Zersetzung sich bemerkbar gemacht hat.

0.1414 g Sbst.: 25.6 ccm N (20°, 759.5 mm).

$C_8H_4N_4O_7$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.85.

Charakteristisch für das Pikramid ist die Fähigkeit, mit anderen Körpern der aromatischen Reihe schön krystallisierende und tiefgefärbte Molekularverbindungen zu liefern. Von diesen ist die zuerst von K. H. Mertens beschriebene ¹⁾, in derben Krystallen vom Schmp. 127° sehr leicht erhältliche Anilin-Verbindung deshalb wichtig, weil sie zur Reinigung von rohem Pikramid benutzt werden kann. Man löst es in siedendem Anilin, aus welchem sich beim Erkalten die Molekularverbindung vollständig abscheidet, während alle Verunreinigungen gelöst bleiben. Die abgeschiedenen schwarzen Krystalle werden mit Salzsäure zerlegt, wobei sie sofort reines Pikramid vom Schmp. 188° liefern.

Wir haben noch einige andre, bisher nicht beschriebene Verbindungen dargestellt, welche sich durch schöne Krystallisation und intensive Färbung auszeichnen. In jedem Falle wurde Pikramid mit dem andren Komponenten in molekularem Verhältnis in Eisessiglösung zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen krystallisiert dann die Molekularverbindung.

Pikramid + α -Naphthylamin. Dunkelrote, derbe Nadeln mit metallischem Schimmer.

0.1610 g Sbst.: 25.9 ccm N (18.5°, 771 mm).

$C_8H_4N_4O_6 + C_{10}H_9N$. Ber. N 18.86. Gef. N 18.91.

Pikramid + β -Naphthylamin. Bildet sich nur in geringen Mengen bei sehr langem Erhitzen des Reaktionsgemisches. Rote Krystalle.

0.1350 g Sbst.: 22 ccm N (19°, 761 mm).

$C_8H_4N_4O_6 + C_{10}H_9N$. Ber. N 18.86. Gef. N 18.88.

¹⁾ Diese Berichte 11, 844 [1878].

Pikramid + α -Naphthol. Die Verbindung entsteht sehr leicht und mit quantitativer Ausbeute. Prachtvolle scharlachrote Nadeln.

0.1506 g Subst.: 20 ccm N (20°, 756 mm).

$C_6H_4N_4O_6 + C_{10}H_8O$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.23.

Pikramid + β -Naphthol. Entsteht etwas schwieriger, aber mit guten Ausbeuten und bildet schöne rote Nadeln.

0.1100 g Subst.: 14.3 ccm N (18.5°, 764 mm).

$C_6H_4N_4O_6 + C_{10}H_8O$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.14.

Durch partielle Reduktion des Pikramids mit Hilfe von alkoholischem Schwefelammonium konnten wir das in schönen dunkelroten Nadeln mit blauem metallischem Flächenschiller krytallisierende, schon vor langer Zeit von Norton und Elliot¹⁾ beschriebene Dinitro-*o*-phenylendiamin darstellen, welches sich zwar nicht mit Benzil, wohl aber mit Phenanthrenchinon zu einem Azin vereinigt, woraus sich ohne weiteres seine Konstitution ergibt.

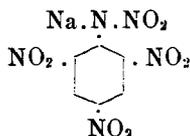
Wie bereits erwähnt, schwanken die Ausbeuten des beschriebenen Verfahrens der Pikramid-Darstellung zwischen 60 und 70% der Theorie. Das genügt, um das Verfahren als praktisch empfehlenswert erscheinen zu lassen, aber es macht die Frage nicht überflüssig, welcher Reaktion wohl die fehlenden 30—40% anheim gefallen sein mögen. Ein Teil wird, wie wir leicht feststellen konnten, durch das bei der Reaktion selbst gebildete Wasser hydrolytisch unter Bildung von Ammoniak und Pikrinsäure gespalten, was namentlich dann geschieht, wenn statt eines völlig wasserfreien Nitrierungsgemisches ein solches aus gewöhnlicher Schwefel- und Salpetersäure gewählt wird. Je geringer ferner die Menge des Säuregemisches im Vergleich zu dem angewandten Nitranilin ist, desto stärker wird die hydrolytische Wirkung des vorhandenen und gebildeten Wassers, woraus sich die Notwendigkeit der von uns angewandten reichlichen Säuremengen erklärt, ebenso wie die bekannte Tatsache, daß frühere Experimentatoren bei dem Versuch einer energischen Nitrierung von Anilin neben harzigen Produkten gewöhnlich reichliche Mengen von Pikrinsäure erhielten, welche als sekundäres Produkt aus zunächst entstandenem Pikramid gebildet war.

Aber die hydrolytische Spaltung allein ist bei angemessener Arbeitsweise für den Fehlbetrag an der Ausbeute nicht verantwortlich zu machen. Vielmehr fällt das gebildete Pikramid noch einer andren Reaktion anheim. Das Produkt derselben scheidet sich in Form gelblicher Flocken, mitunter auch als dicklicher Schaum aus, wenn man die von dem Rohpikramid abfiltrierten sauren Lösungen, welche eine

¹⁾ Diese Berichte 11, 327 [1878].

gelbe Farbe besitzen, 1—2 Tage ruhig stehen läßt. Der ausgeschiedene Körper unterscheidet sich vom Pikramid durch seine leichte Löslichkeit in Äther und anderen Solvenzien, er ist sehr veränderlich und stark explosiv. Das zunächst durch Verdunsten der ätherischen Lösung krystallinisch gewonnene Produkt wurde mit Soda verrieben und in Wasser aufgenommen. Die filtrierte Lösung des Natriumsalzes wurde mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine Abscheidung hellgelber Krystalle bewirkt wird, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, in Form prachtvoller gelber Nadeln rein erhalten werden. So gereinigt, ist die Substanz unzersetzt aufbewahrbar. Im Schmelzpunktsröhrchen tritt bei 203° heftige Zersetzung ein. Etwas größere Mengen verpuffen mit Flammerscheinung, wenn man sie erhitzt, aber nicht durch Stoß oder Schlag.

Die Elementaranalyse dieses Natriumsalzes ließ sich infolge seiner explosiven Eigenschaften nicht durchführen. Doch genügte die Bestimmung des Natriumgehaltes (welche allerdings häufig ebenfalls in einer Verpuffung ein vorzeitiges Ende nahm) durch Abrauchen mit Schwefelsäure, um die Substanz als das Natriumsalz der Trinitrophenyl-nitraminsäure (Trinitro-diazobenzolsäure)



zu charakterisieren.

0.4338 g Sbst.: 0.0998 g Na_2SO_4 . — 0.3606 g Sbst.: 0.0839 g Na_2SO_4 . — 0.3293 g Sbst.: 0.0783 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 7.69. Gef. Na 7.46, 7.55, 7.71.

In seinem ganzen Verhalten entspricht der Körper durchaus der Diazobenzolsäure und ihren Verwandten, doch ist es bemerkenswert, daß ihm die für die Mehrzahl dieser Körper charakteristische Empfindlichkeit gegen starke Mineralsäuren fehlt. Die unter ihrem Einfluß sich vollziehende Wanderung der Nitrogruppe aus dem Aminrest in den Benzolkern bleibt hier aus, weil alle Stellen, welche die wandernde Nitrogruppe aufsuchen könnte, bereits besetzt sind.

o- und p-Nitranilin werden bekanntlich als Gemisch durch Verseifung des nach irgend einer Methode nitrierten Acetanilids erhalten. Eine Trennung ist, wenn Pikramid hergestellt werden soll, nicht nötig, da diese beiden Nitraniline das gleiche Endprodukt bei der Weiternitrierung liefern. Aber auch die Isolierung und Verseifung der gemischten Mononitroacetanilide ist, wie wir gefunden haben, über-

flüssig, da in der angewandten starken Säure die Acetylgruppe gleichzeitig mit der Weinternitrierung abgespalten wird, offenbar durch die hydrolytische Wirkung des bei der Nitrierung gebildeten Wassers. Acetanilid liefert, nach der oben gegebenen Vorschrift behandelt, genau so wie die beiden Nitraniline Pikramid in gleich reichlicher Ausbeute, nämlich etwa 67% der Theorie.

Dagegen war beim *m*-Nitranilin eine Bildung von Pikramid nicht zu erwarten, wenn man nicht eine Wanderung der bereits vorhandenen Nitrogruppe im Molekül annehmen wollte, wozu keine Veranlassung vorlag.

Freies *m*-Nitranilin reagiert mit starker Salpeterschwefelsäure sehr heftig, und es gelang uns nicht, etwas anderes als harzige Schmierungen aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren. Dagegen läßt *m*-Nitracetanilid sich willig weiter nitrieren. Arbeitet man nach der oben gegebenen Vorschrift, so scheidet sich bei 24-stündigem Stehen ein Teil des entstandenen Produkts freiwillig aus, der Rest wird durch Eingießen in gestoßenes Eis gewonnen. Beide Ausscheidungen sind identisch und betragen zusammen dem Gewicht nach mehr, als das angewandte Ausgangsmaterial. Beim Umkrystallisieren aus Wasser werden fast farblose Nadeln vom Schmp. 144—145° erhalten, welche sich als ein Dinitro-acetanilid erweisen.

0.1804 g Subst.: 29.5 ccm N (18.5°, 757.5 mm).

$C_8H_7N_3O_5$. Ber. N 18.67. Gef. N 18.88.

Durch Schwefelsäure läßt dieser Körper sich verseifen und liefert dabei ein in citronengelben Nadeln krystallisierendes, bei 154° schmelzendes Dinitranilin.

Beide Körper sind bekannt. Sie sind von Wender¹⁾ beschrieben worden, welcher den Seitenketten die Stellung 1, 3, 4 zuschreibt.

Läßt man das Reaktionsgemisch mehrere Tage stehen, ehe man auf Eis gießt, so geht die Nitrierung weiter, indem gleichzeitig die Acetylgruppe abgespalten wird. Es entsteht ein Trinitro-anilin, welches sich in bräunlich gelben Krystallen schon aus der unverdünnten Säure abscheidet. Der Prozeß verläuft sehr langsam. Nach 72 Stunden war etwas über die Hälfte des Dinitracetanilids in dieser Weise umgewandelt, während die andre Hälfte noch unverändert war. Das entstandene Trinitranilin krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Nadeln.

0.1431 g Subst.: 31.0 ccm N (19°, 752 mm).

$C_6H_4N_4O_6$. Ber. N 24.56. Gef. N 24.74.

¹⁾ Wender, Gazz. chim. Ital. 19, 233.

Dieses Isomere des Pikramids ist bis jetzt nicht beschrieben. Zwei seiner Nitrogruppen muß es, gemäß seiner Entstehung aus dem 1.3.4-Dinitracetanilid in den Stellungen 3 und 4 zur Aminogruppe enthalten, der dritten wird man wohl mit ziemlicher Sicherheit die Stellung 6 zuschreiben dürfen.

Eine weitere Untersuchung dieses Trinitranilins lag nicht im Plane unserer Arbeit. Uns genügte der Nachweis, daß freies *m*-Nitrilanilin (oder dessen Sulfat) durch starke Nitriersäure verschmiert, und daß auch aus seinem Acetylderivat durch solche Säure kein Pikramid gebildet wird. Daraus ergibt sich, daß es aussichtslos ist, zum Zwecke der Bereitung von Pikramid direkt vom Anilin ausgehen zu wollen. Denn dieses wird in stark schwefelsaurer Lösung zu etwa 45% zu *m*-Nitrilanilin nitriert, welches beim weiteren Fortschreiten der Nitrierung nicht nur kein Pikramid liefert, sondern auch durch seine schmierigen Zersetzungsprodukte die Gewinnung des aus dem *o*- und *p*-Nitrilanilin entstandenen Pikramids vereitelt. Die bei früheren Versuchen einer energischen Behandlung von Anilin mit Salpeterschwefelsäure regelmäßig erhaltenen gelben Harze charakterisieren sich als ein derartiges Gemisch mit einem größeren oder geringeren Gehalt an sekundär aus Pikramid entstandener Pikrinsäure.

Als diese Arbeit schon vollständig abgeschlossen war, wurden wir auf eine zu derselben in Beziehung stehende Abhandlung von Haavard Martinsen¹⁾ aufmerksam. Der Verfasser hat das allmähliche Fortschreiten des Nitrierungsprozesses bei vielen Benzolderivaten von kinetischen Gesichtspunkten aus untersucht und auch das *p*-Nitrilanilin in den Kreis seiner Arbeit gezogen. Er verfuhr in der Weise, daß nach Ablauf einer bestimmten Zeit das Reaktionsgemisch verdünnt, mit Soda übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt wurde. In dem Ätherrückstand wurde durch Titrierung nach Limpricht der Grad der eingetretenen Nitrierung ermittelt, während in einer andren Probe des Reaktionsgemisches die noch unverbrauchte Salpetersäure bestimmt wurde. So gelang es nachzuweisen, daß das Pikramid einen wesentlichen Anteil des Reaktionsproduktes von Salpeterschwefelsäure auf *p*-Nitrilanilin bildet, wofür auch der Umstand sprach, daß der Schmelzpunkt des Ätherextraktes bei 172—183° lag und durch Umkrystallisieren auf 182—186° gebracht werden konnte. Der Verfasser fand auch, daß die Reaktion »scheinbar halt macht, wenn zwei Drittel umgesetzt sind«, was vollständig mit den von uns tatsächlich gewon-

¹⁾ Haavard Martinsen, Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung. Zeitschr. für physikal. Chem. 50, 418 [1905].

nenen Ausbeuten von 67% der Theorie übereinstimmt. Unrichtig aber ist es, das Manko durch die Annahme eines gleichzeitig verlaufenden Sulfierungsprozesses des *p*-Nitranilins zu erklären, wie Martinsen es tut. Er vergißt, daß bisher alle Versuche zur Sulfierung nitrierter Aminbasen ein negatives Resultat ergeben haben, obgleich bei dem Interesse, welches die Farbenindustrie an einer derartigen Reaktion hätte, viel Mühe auf solche Versuche verwendet worden ist.

Martinsen ist zu seiner Annahme dadurch veranlaßt worden, daß die aus dem Säuregemisch verschwundene, im Ätherextrakt aber nicht wiedergefundene Salpetersäure notwendigerweise in Form einer organischen Verbindung von der Soda zurückgehalten worden sein mußte. Das war auch tatsächlich geschehen, aber sie war in die Soda nicht in Form einer Nitranilinsulfosäure übergegangen, sondern in der Gestalt der jetzt von uns aufgefundenen Trinitrophenylnitraminsäure, deren Natriumsalz genau so wie das einer Sulfosäure beim Ausschütteln mit Äther in der alkalischen Lösung zurückgehalten wird. Auch die sekundär gebildete Pikrinsäure würde in gleicher Weise in die Sodalösung übergehen.

Wenn Martinsen ferner schlußfolgert: Pikramid muß mit Leichtigkeit durch direkte Nitrierung des Anilins in schwefelsaurer Lösung hergestellt werden können, so trifft dies ebenfalls nicht zu, weil bei einer derartigen Arbeitsweise, wie oben gezeigt, die zunächst eintretende Bildung von *m*-Nitranilin die Ausbeuten an Pikramid sehr verringern und seine Abscheidung erschweren würde.

Wenn man dagegen, wie wir es getan haben, die intermediäre Bildung des *m*-Nitranilins unterdrückt, indem man nicht vom Anilin, sondern vom Acetanilid ausgeht, so gelingt es, wie wir vorstehend gezeigt haben, die Annahme von Martinsen zu verwirklichen und die Herstellung des bisher ziemlich schwer zugänglichen Pikramids zu einer in beliebigem Maßstabe leicht durchführbaren Reaktion zu machen.

Technisch-chemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.