

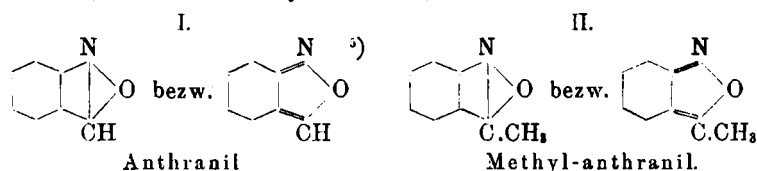
68. Eug. Bamberger: Weiteres über Anthranil und Methyl-anthranil.

(XX. Mitteilung über Anthranil.)¹⁾

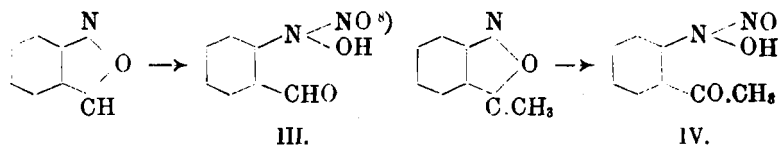
(Eingegangen am 8. März 1915.)

Die folgenden, im Herbst 1910 begonnenen und 1913 abgeschlossenen Versuche sind aus dem Wunsch hervorgegangen, die Stützen des üblichen Anthranil-Symbols noch tragfähiger zu machen. Dies Ziel ist — wenn auch auf andere Weise als ursprünglich geplant war — erreicht worden.

Man erinnere sich: die wichtigste Grundlage der Formel des Anthranils²⁾ bildet seine Beziehung zu dem als *Iz*-Methyl-benz- β,γ -isoxazol³⁾ erkannten Methyl-anthranil⁴⁾:



Daß diese Stoffe im Verhältnis der Homologie stehen, wurde durch eine längere Versuchsreihe⁵⁾ festgestellt, unter anderm auch — worauf es hier ankommt — durch den Nachweis, daß sie sich (zwar nicht quantitativ, aber qualitativ) gleichartig gegen salpetrige Säure verhalten. Anthranil wird durch dieses Agens in *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin, *Iz*-Methyl-anthranil in *o*-Aceto-nitroso-phenylhydroxylamin⁷⁾ verwandelt:



¹⁾ 17. Mitteilung J. pr. [2] 81, 254 [1910]. — 19. Mitteilung B. 44, 1966 [1911].

²⁾ B. 42, 1647 [1909].

³⁾ Nomenklatur *ibid.* 1674.

⁴⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1611 [1903].

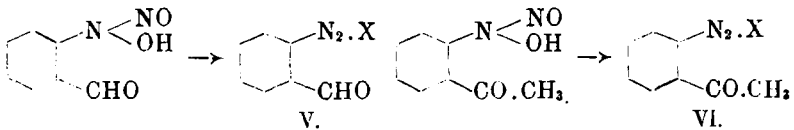
⁵⁾ B. 42, 1664 [1909].

⁶⁾ B. 42, 1665, 1688, 1695, 1701—1704 und 1707 [1909]; 43, 122, 3324 [1910]; J. pr. [2] 81, 261, 1262 [1910].

⁷⁾ Die sonstigen (Haupt-)Produkte spielen bei der vorliegenden Betrachtung keine Rolle.

⁸⁾ Von der Tautomerie $R.N \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{matrix} \rightleftharpoons R.N : \underset{\text{O}}{\text{N}}.OH$ kann hier abgesehen werden.

Auch diese Nitrosamine kennzeichnen sich als Homologe, und zwar bei der Reduktion; sie sind zu den um ein Sauerstoffatom ärmeren Diazoniumverbindungen reduzierbar, ersteres zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds, letzteres zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons¹⁾:



Das Nitrosamin des *o*-Hydroxylamino-benzaldehyds (III.) kann unschwer in kristallisierter Form isoliert werden²⁾; dasjenige des *o*-Hydroxylamino-acetophenons (IV.) wurde zwar sicher, aber nur durch Farbreaktionen seiner Lösung charakterisiert³⁾. Alle Versuche, es in reinem Zustand darzustellen, schienen daran zu scheitern, daß das zur Nitrosierung des Methyl-anthranils benutzte Gemisch von Natriumnitrit und Salzsäure teilweise chlorierend wirkt und einen erheblichen

Teil des Methyl-anthranils in sein Dichlorid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NCl}_2 \\ \text{O} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ ⁴⁾, verwandelt.

Ich hoffte, wenn ich die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzte, die Chloraddition vermeiden und zum reinen *o*-Aceto-phenylhydroxylamin-nitrosamin (IV.) gelangen zu können. Diese Erwartung hat sich nicht erfüllt — wohl deswegen, weil das gesuchte Nitrosamin zu rasch zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons (VI.) reduziert wird. Die

Nitrosierung des Methyl-anthranils

nimmt bei Benutzung verdünnter Schwefelsäure⁵⁾ einen unvermuteten Verlauf. Zwar entsteht eine Substanz von der Zusammensetzung des

¹⁾ B. 42, 1681--1684, 1692, 1695, 1708 [1909]; 43, 3326 [1910]. Eventuell spontan B. 28, 246 [1895].

²⁾ Von G. Heller als »Anthranil-nitrosamin« beschrieben (J. pr. [2] 77, 145, 161, 168 [1908]), von Bamberger und Lublin als $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array} \\ \text{CHO} \end{array}$ erkannt (B. 42, 1676, 1639, [1909]).

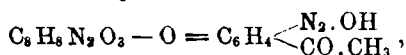
³⁾ l. c. 1695; s. a. Bamberger und Fodor, B. 43, 3324, Note 5 [1910] und Bamberger, J. pr. [2] 81, 260 [1910]. Siehe auch S. 541 unten.

⁴⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1611, 1621 [1903]; s. a. Heller, J. pr. [2] 80, 326 [1909]; Bamberger, ibid. 81, 261 [1910]. Zugleich entsteht viel vom Diazoniumsalz, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N}_2 \cdot \text{X} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$.

⁵⁾ Vermutlich entsteht auch mit Salzsäure von entsprechender Konzentration die nämliche Substanz; der betreffende Versuch wurde nicht ausgeführt.

gesuchten Nitrosamins¹⁾, $C_8H_8N_2O_2$, aber von wesentlich anderen Eigenschaften, als von solchem zu erwarten ist. Das vorläufig als S bezeichnete, leicht in Ätzlauge, Ammoniak und Soda lösliche Nitrosierungsprodukt verhält sich folgendermaßen:

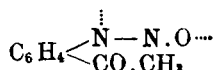
1. S wird durch salpetrige Säure und andere Reduktionsmittel (sogar schon beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren²⁾), wie das isomere *o*-Aceto-nitroso-phenylhydroxylamin (IV.), zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons desoxydiert:



das in Form des β -Naphthol-Azofarbstoffes³⁾ und durch Umwandlung in *o*-Oxy-acetophenon identifiziert wurde.

Dementsprechend färbt S die eisessigsäure Lösung von α -Naphthylamin nach Zusatz einiger Stäubchen Zinkstaub oder beim Rühren mit einem Zinkstab violett.

Diese Reaktionen weisen auf die Atomgruppierung:



2. Die Ketonnatur von S erhellt aus dem Verhalten gegen Phenylhydrazin, mit dem es sich zu einem Hydrazon von der Formel $C_8H_8N_2O_2 (:N \cdot NH \cdot C_6H_5)$ kondensiert. Das entsprechende *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_8H_8N_2O_2 (:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)$, bildet zwei, durch die Farbe und gewisse Löslichkeitsverhältnisse unterschiedene Arten von Metallsalzen⁴⁾.

3. Erhitzt man S mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so lagert es sich⁵⁾ in ein Gemisch zweier, durch Dampf trennbarer Isomere um. Beide sind ungleich beständiger als S, beide gelb und beide diazotierbar. Im Gegensatz zu S sind sie nicht sauer, sondern schwach basisch. Das in vorherrschender Menge entstehende und daher etwas genauer erforschte, dampfflüchtige Umlagerungsprodukt ist zweifellos ein Keton; es vereinigt sich mit Semicarbazid zu einem (in einer goldgelben und einer scharlachroten Form existierenden) Semicarbazon von der Formel $C_8H_8N_2O_2 (:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)$. Der che-

¹⁾ Wahrscheinlich entsteht auch dieses; vergl. S. 542 oben.

²⁾ In diesem Fall nur zum sehr geringen Teil; s. unter 3. und dortige Note.

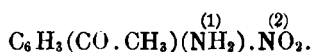
³⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1621 [1903].

⁴⁾ Siehe experiment. Teil S. 559 und 560.

⁵⁾ Indem zugleich ein wenig Diazoniumsalz entsteht; vergl. S. 566 unter »Resultat«.

mische, physikalische und auch färberische Charakter des Ketons erinnert in so auffallender Weise an *o*-Nitranilin, daß sich dem Experimentator die Überzeugung aufdrängt, er habe es mit einem Abkömmling dieses Körpers zu tun. Darin wird er durch die Beobachtung bestärkt, daß bei der Reduktion des flüchtigen Umlagerungsprodukts eine Base mit der typischen Farbreaktion der *o*-Diamine erhalten wird.

So ergibt sich für das Keton die Formel eines Aceto-nitranilins:



Von dem gleichzeitig auftretenden, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Isomeren konnte nicht genug für eine Analyse beschafft werden; Entstehungsweise und Eigenschaften, besonders das Verhalten bei der Reduktion, weisen aber mit ziemlicher Bestimmtheit darauf hin, daß es das dem flüchtigen Keton isomere *p*-Nitranilin-Derivat von der Formel $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)^{(1)}(\text{NH}_2)^{(4)} \cdot \text{NO}_2$ ist.

4. Bei der Behandlung von S mit Chlorkalk wird ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Das Substitutionsprodukt zeigt gegenüber Jodkalium-Stärkelösung den Charakter eines Chlorimids; es ist daher als $\text{C}_6\text{H}_6(\text{NCl})\text{NO}_3$ oder genauer — bei Berücksichtigung der Reaktionen 1, 2 und 3 — als $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NCl})(\text{NO}_2)(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ zu formulieren.

Das Chlorimid ist in noch viel höherem Grad als die Säure S durch Umlagerungsfähigkeit ausgezeichnet. Schon bei kurzem Erwärmen mit Wasser, unter Umständen sogar ohne äußeren Anstoß (beim Aufbewahren), isomerisiert es sich zu einer gelben, schwach basischen, diazotierbaren, dampfflüchtigen Substanz, welche — wie das unter 3. angeführte Keton — eine unverkennbare Familienähnlichkeit mit *o*-Nitranilin zeigt und wohl zweifellos als gechlortes

Aceto-*o*-nitranilin, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)^{(1)}(\text{NH}_2)^{(2)} \cdot \text{NO}_2$, anzusprechen ist. Eine zweite, zugleich (in winziger Menge) entstehende Base ist wahrscheinlich das isomere $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)^{(1)}(\text{NH}_2)^{(4)} \cdot \text{NO}_2$.

5. Übergießt man S mit ätherischer Diazomethanlösung, so findet lebhaft Gasentwicklung statt¹⁾.

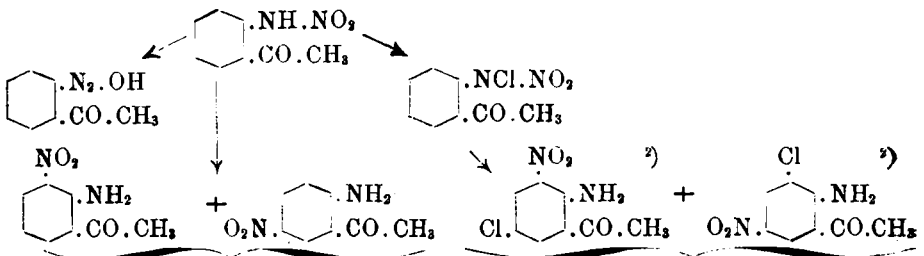
Aus der Gesamtheit der bisher angeführten Reaktionen und aus der Bildungsweise (Nitrosierung von Methyl-anthranil) ergibt sich mit

¹⁾ Der Versuch wurde nur mit einer winzigen Menge von S ausgeführt. Über die Reaktion s. A. Angeli, G. 28, 11 [1898]. — R. Scholl, A. 345, 370 [1906] und 338, 6.

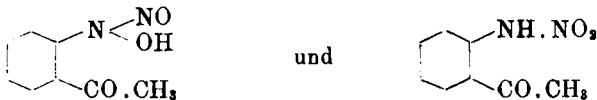
zwingender Notwendigkeit, daß die Säure S zur Klasse der Arylnitramine gehört, und zwar als



aufzufassen ist. Ihre bis ins kleinste zu verfolgende Ähnlichkeit mit Phenylnitramin wird jedem, der die Chemie dieses Körpers kennt, auch ohne besonderen Hinweis auffallen. Die Fähigkeit, so leicht zu einem Diazoniumsalz¹⁾ reduzierbar zu sein, sich zu Nitranilinen umzulagern, ferner ein Chlorimid zu bilden, das seinerseits die ausgesprochene Neigung hat, sich zu (gechlortem) Nitranilin zu isomerisieren — alle diese Eigenschaften teilt die Säure S mit dem Phenylnitramin. Auch der physikalische Charakter beider Stoffe zeigt bemerkenswerte Übereinstimmung. Formuliert man S als *o*-Aceto-phenylnitramin, so erscheint sein Chemismus fast selbstverständlich:



Aus Methyl-anthranil und salpetriger Säure können also die beiden Isomeren



o-Aceto-nitroso-phenylhydroxylamin *o*-Aceto-phenylnitramin erhalten werden — das erstere freilich in so geringer Menge, daß es nur in gelöster Form nachweisbar ist³⁾. Ich vermute indes, daß auch dieses bei der Nitrosierung des Methyl-anthranils in nicht ganz unerheblicher Menge erzeugt wird und sich der Darstellung in reinem Zustand nur infolge allzu raschen Übergangs in das Diazoniumsalz

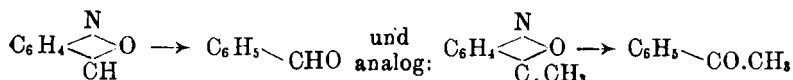
¹⁾ Siehe außer meinen älteren Untersuchungen auch Orton und Pearson, Soc. 98, 731 [1907] und Backer, »Die Nitramine« (Stuttgart 1912), S. 51.

²⁾ Die Stellung des Chloratoms ist nicht bestimmt; die in obigen Formeln angenommene gründet sich auf die Analogie mit dem Chlorimid des Phenylnitramins (E. Bamberger, B. 27, 377 [1894]).

³⁾ Bamberger und Lublin, B. 42, 1695 [1909]; s. a. S. 538, Note 3.

des *o*-Amino-acetophenons¹⁾ entzieht; von letzterem wurden beträchtliche Quantitäten in Form des β -Naphthol-Farbstoffes isoliert¹⁾.

Von den zahlreichen, im experimentellen Teil beschriebenen Nebenprodukten erwähne ich hier den Stammkörper des Methyl-anthranils, das Acetophenon, da seine Auffindung die Frage nach der Homologie von Anthranil und Methyl-anthranil ein wenig berührt. Wird doch, wie erinnerlich, aus Anthranil (und alkoholischem Hydroxylamin) Benzaldehyd in Form seines Oxims erhalten, indem das fünfgliedrige Ringsystem unter Einbuße seines Stickstoffatoms zerstört wird²⁾:



Anthranil und salpetrige Säure.

Der Verlauf dieser Reaktion ist in ihren wesentlichen Zügen bereits früher klargelegt worden; nur ein Nebenprodukt³⁾ bedarf noch

¹⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1615, 1621 [1903]. — Bamberger und Lublin, B. 42, 1686, 1696, 1708 [1909] und dortige Zitate.

²⁾ Bamberger und Demuth, B. 34, 4024 [1901]; s. a. Auwers, B. 29, 1259 [1896].

³⁾ Außer dem B. 42, 1698, s. a. 1684 [1909], erwähnten Diazoniumsalz das sich mit β -Naphthol zu dem »beständigen Farbstoff F« vereinigt. — Nachträglich: Dieses Diazoniumsalz läßt sich am besten, wie ich 1908 mit meinem damaligen Privatassistenten Dr. A. Fodor feststellte, unter Anwendung von Bromwasserstoff darstellen:

Man löst 2.5 g Anthranil in 30 ccm rauchendem (66-proz.) Bromwasserstoff (Kahlbaum) und diazotiert nach Bamberger und Lublin (B. 42, 1690 [1909]). Alsdann verdünnt man, unbekümmert um den krystallinischen Bodensatz (BrNa?), allmählich mit 100 g Eiswasser, was Trübung der Lösung und Abscheidung eines rotbraunen, harzigen Stoffes zur Folge hat. Man beseitigt letzteren durch Ausschütteln mit Äther und wiederholt dies Verfahren (mit je 100 ccm) sehr häufig, bis die ätherische Schicht farblos ist; sie hinterläßt allerdings auch dann noch etwas rotbraunes Harz. Beim Eingießen der wäßrigen Diazoniumlösung in eine β -Naphthollösung (aus 2.5 g Naphthol, 20 g NaOH und 500 g Wasser) fällt ein schöner, roter Farbstoff (2.8 g) aus, der abgesaugt, mit alkalischem Wasser ausgewaschen, mit verdünnter Natronlauge einige Zeit gekocht, wieder filtriert und (wie oben) ausgewaschen wird. Durch Umlösen aus kochendem Eisessig kann er leicht in schön krystallisierter Form und vom konstanten Schmp.-(kor.) 270° erhalten werden.

Welche Vorgänge beim Kochen mit Eisessig stattfinden (Anhydrierung, Acetylierung usw.?) kann ich nicht sagen, wie mir denn überhaupt eine eingehende Untersuchung nicht mehr möglich war.

der Aufklärung — jene Säure, die im Waschwasser des *o*-Aldehydophenylhydroxylamin-nitrosamins, $C_6H_4 \begin{matrix} N(NO).OH \\ \text{CHO} \end{matrix}$ ¹⁾, aufgefunden wurde. Sie ist, wie ich bisher vermutet und inzwischen sicher festgestellt habe, identisch mit einer Säure »M«, welche den bei der Zersetzung des *rohen* *o*-Aldehyd-nitroso-phenylhydroxylamins entstehenden *o*-Nitroso-benzaldehyd ²⁾ begleitet und mittels Sodalösung von ihm getrennt wurde. Obwohl im Verlauf vieler Versuche jedes Stäubchen gesammelt wurde, stand mir so wenig ³⁾ von diesem kostbaren Präparat zur Verfügung, daß seine chemische Natur schwerlich enträtselt worden wäre, hätte nicht das Studium der Nitrosierung des Methylanthranils unerwarteterweise auch auf die Säure »M« ein Streiflicht geworfen.

Sie ist von ausgesprochener Acidität, (teilweise) unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig und dem Phenylnitramin sowie dem *o*-Acetophenylnitramin so außerordentlich ähnlich, daß alle für dieses angegebenen Reaktionen (abgesehen von einer *scheinbaren*, noch zu besprechenden Ausnahme) Wort für Wort auch für »M« gelten. Wie Aceto-Phenylnitramin zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, wird »M« zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds reduziert; auch hier kann die Reaktion nicht nur durch spezifische Reduktionsmittel (salpetrige Säure, Zinkstaub), sondern auch durch Wasserstoffionen bewirkt werden. »M« kondensiert sich wie Aceto-phenylnitramin mit Phenylhydrazin und *p*-Nitro-phenylhydrazin zu Hydrazonen, die denen des Aceto-phenylnitramins überraschend ähnlich sind und lagert sich — wiederum wie Aceto-phenylnitramin — unter der Einwirkung von Mineralsäuren in eine gelbe, schwach basische, mit Dampf flüchtige Substanz vom Charakter des *o*-Nitranylins um. Endlich ist auch »M« zur Bildung eines Chlorimids befähigt, welches sich, wie dasjenige des *o*-Aceto-phenylnitramins, äußerst leicht zu einer (gechlorten) Base von den typischen Eigenschaften des *o*-Nitranylins isomerisieren zu können scheint.

Die auch in den feinsten Details hervortretende Übereinstimmung im Verhalten des Aceto-phenylnitramins und der Säure »M«, welche übrigens auch mit Diazomethan unter starker Gasentwicklung reagiert ⁴⁾, läßt keinen Zweifel, daß beide im Verhältnis der Homologie

¹⁾ Bamberger und Fodor, B. **43**, 3325 [1910].

²⁾ *ibid.* 3327.

³⁾ Vergl. S. 574, Note 4.

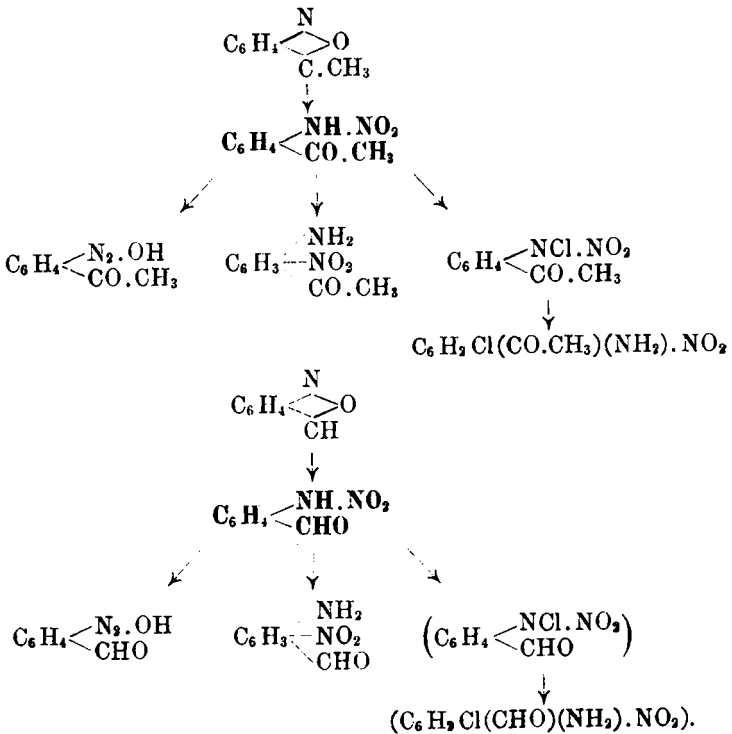
⁴⁾ Vergl. die Fußnote auf S. 540.

stehen. Ist jenes *o*-Aceto-phenylnitramin, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, so kann diese nichts anderes sein, als:



So erklärt sich, daß nur »M« imstande ist, Silbernitrat zu reduzieren.

Die Gleichartigkeit des Reaktionsbildes erhellt aus folgender Übersicht des Verhaltens der aus Methyl-anthranil bezw. Anthranil mittels salpetriger Säure dargestellten Säuren ²⁾:



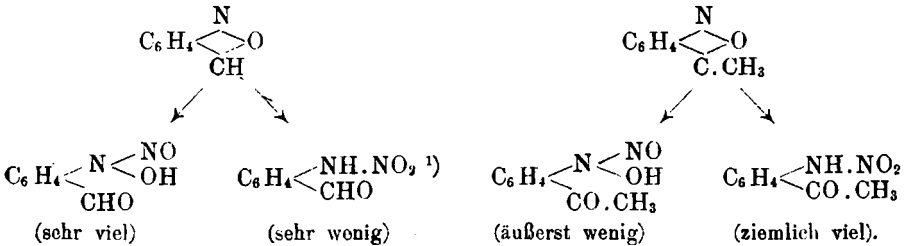
Die Homologie der Nitrosierungsprodukte des Anthranils und des Methyl-anthranils ist eine weitere Bestätigung der Homologie dieser

Basen und damit eine neue Stütze der Anthranilformel: $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{matrix}$.

¹⁾ In äußerst geringer Menge entsteht dies auch aus Anthranil, Natriumnitrit und 20-prozentiger Schwefelsäure; vergl. S. 575, Note 6.

²⁾ Verschiedene Versuche zur Synthese derselben sind bisher fehlgeschlagen.

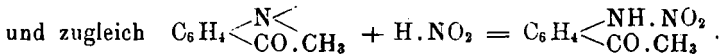
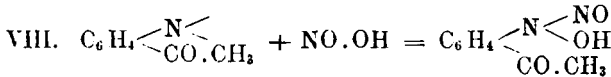
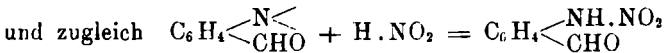
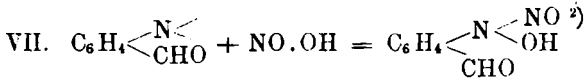
Im übrigen läßt sich das experimentelle Ergebnis vorliegender Untersuchung dahin zusammenfassen, daß aus Anthranil und aus Methyl-anthranil unter der Einwirkung salpetriger Säure nicht nur, was schon bekannt war, Nitroso-arylhydroxylamine (»Isonitramine«), sondern auch Arylnitramine entstehen:



Arylnitramine sind bisher aus Arylhydroxylaminen, zu denen ja die Anthranile ihrem Wesen nach gehören, nicht erhalten worden.

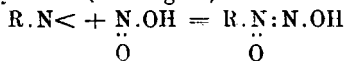
Schließlich noch ein Wort über die Frage: Wie entstehen die Nitramine aus Anthranilen? Ich glaube, eine befriedigende Antwort auch hier in der Annahme zu finden, daß sich das fünfgliedrige Ring-system der Anthranile (Benzisoxazole) unter Bildung der Molreste

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CHO} \end{array} \right\rangle$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right\rangle$ öffnet, um mit den Elementen der salpetrigen Säure auf zweierlei Art zusammenzutreten:



¹⁾ Ich werde demnächst mit Dr. Landau zeigen, daß auch aus Phenylhydroxylamin und salpetriger Säure neben dem Isonitramin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle$, etwas Phenylnitramin entsteht und bei dieser Gelegenheit die Bedeutung der Reaktion für die Chemie der Nitrimine erörtern.

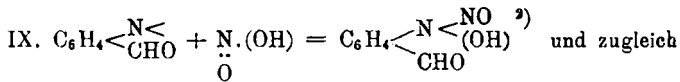
²⁾ Die Reaktion läßt sich natürlich auch mit der tautomeren Form des Nitroso-phenylhydroxylamins (A. Angeli) darstellen:



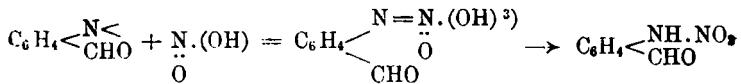
(Bamberger und Lublin, B. 42, 1680, Note 1 [1909]).

Die salpetrige Säure wirkt im vorliegenden Fall, wenn diese Auffassung zutrifft, gleichzeitig im Sinn der Formeln $\text{NO}\cdot\text{OH}$ und $\text{H}\cdot\text{NO}_2$. Daß sie auch als Nitrowasserstoff reagieren kann, ist längst bekannt¹⁾.

Die Reaktionsverhältnisse lassen sich indes auch sachgemäß beschreiben, ohne daß man die Tautomerie der salpetrigen Säure heranzieht; man braucht nur die Tautomerieformeln der Nitramine $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{R}\cdot\text{N}:\text{NO}\cdot\text{OH}$ in die zweite Hälfte der Gleichungen VII (oder VIII) einzustellen:

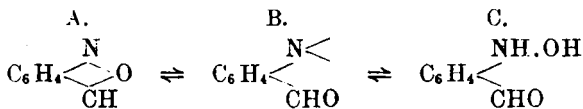


o-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin



o-Aldehydophenyl-nitramin.

An diesen Betrachtungen über die Bildungsart der Nitramine aus Anthranilen wird prinzipiell nichts geändert, wenn man an der früher aufgestellten Hypothese⁴⁾ festhält, daß in einer Anthranillösung ein doppeltes Gleichgewicht besteht:



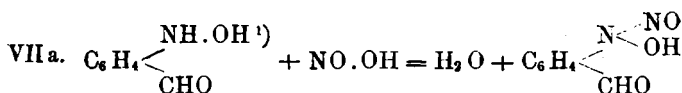
in welchem die Konzentration der Stoffe von B und C äußerst gering, praktisch gleich Null ist. Man hat alsdann nur die Gleichung VII (S. 545) durch die folgende zu ersetzen:

¹⁾ Vergl. z. B. Victor Meyers Synthesen der Nitro-paraffine; ferner Ringschließungen unter Abspaltung einer Nitrogruppe aus dem Benzolkern vom gleichen Autor, B. 22, 319 [1889]; 23, 714 [1890]; A. 264, 129; fernerkehrmann, B. 32, 2601 [1899]; Reich und Gaigalian, B. 46, 2380 [1913] und dortige Zitate; Möhlau, Beyschlag und Köhres, B. 45, 131 [1912];kehrmann und Ringer, B. 46, 3015 [1913].

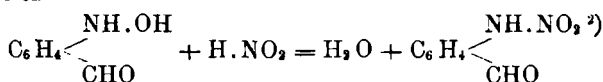
²⁾ Vergl. Fußnote 2 auf S. 545.

³⁾ Wenn ich mich recht erinnere, ist vor wenigen Jahren festgestellt worden, daß sich salpetrige Säure als solche an eine ungesättigte Molekel addieren kann. Leider konnte ich die betreffende Literaturstelle nicht mehr auffinden.

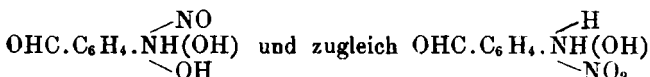
⁴⁾ B. 42, 1657 [1909].



und zugleich



In diese Gleichungen lassen sich selbstverständlich hypothetische Additionsprodukte als Zwischenglieder einschalten:

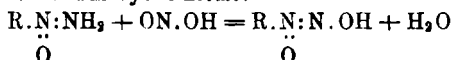


Experimenteller Teil.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit und Schwefelsäure auf Methyl-anthranil.

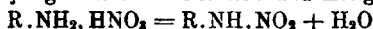
Die ersten, mit Methyl-anthranil, Schwefelsäure und Natriumnitrit angestellten Versuche verliefen in qualitativer und quantitativer Beziehung unbefriedigend. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer braun-gelben, mit viel Harz durchsetzten und nur wenige Krystalle enthaltenden Emulsion, aus der kaum 10% (nicht einmal ganz reinen) *o*-Acetophenylnitramins herausgearbeitet werden konnten. Durch systematische

¹⁾ Die Gleichung ist auch anwendbar, wenn man statt des Arylhydroxylamins das tautomere Aminoxyd einsetzt:



Über Anilinoxyd als tautomeres Phenylhydroxylamin siehe Bamberger und Tschirner, B. 32, 343 [1899]. Siehe auch Fromm, A. 396, 85 [1913]. In einer Kontroverse mit Wolfenstein (B. 32, 1159 [1899]) hätte ich auch anführen können, daß ich diese Tautomeriefrage schon ein Jahr vor Erscheinen der Wolfensteinschen Arbeit erörtert habe — nämlich in der Dissertation meines Schülers E. Hindermann (S. 18) (erschieden in Zürich, April 1897). Die dort vertretene Ansicht ist als »Privatmitteilung von Prof. Bamberger« angeführt.

²⁾ Die Bildung der Nitramine aus Arylhydroxylaminen und salpetriger Säure erinnert an diejenige aus Amin-Nitraten und Essigsäureanhydrid:



(E. Bamberger, B. 28, 400 [1895]; E. Bamberger und Kirpal, ibidem 535. Siehe auch E. Bamberger und E. Hoff, A. 311, 99 [1900]), bei der möglicherweise ein dem obigen analoges Additionsprodukt $\text{R.NH}_2 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{array}$ eine Rolle spielt. Ich sehe von der üblichen Formulierung des Nitrats ab, da es fraglich ist, ob es sich um eine Ionenreaktion handelt.

Abänderung der Versuchsbedingungen (Konzentration der Schwefelsäure, Menge des Nitrits sowie Geschwindigkeit und Zeitabstände bei Zusatz des Nitrits usw.) gelang es schließlich, das Methyl-anthranil in ein nur ganz schwach gefärbtes, völlig harzfreies Krystallmagma zu verwandeln, aus dem sich auf mühelose Art 25—26 % analysenreines *o*-Aceto-phenylnitramin gewinnen ließen.

Eine weitere, erhebliche Verbesserung dieses Resultats dürfte durch die Natur der Reaktion ausgeschlossen sein, da der das Nitramin erzeugende Stoff — die salpetrige Säure — es auch wieder zerstört, indem er es zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons reduziert (s. später). Eine Steigerung der Nitritmenge über eine gewisse Grenze hinaus vermindert daher die Ausbeute an Aceto-phenylnitramin und erhöht diejenige an Diazosalz. Das Entstehen freier salpetriger Säure ganz zu vermeiden, scheint unmöglich: man kann sie aber durch ununterbrochenes Absaugen sehr rasch aus dem Reaktionsbereich entfernen. Bei Befolgung der nachstehenden, auf Grund zahlreicher Versuche¹⁾ ausgearbeiteten Vorschrift wird jeder das folgende Resultat unschwer reproduzieren können:

2 g Methyl-anthranil — wesentlich mehr auf einmal zu verarbeiten, scheint nicht ratsam — werden in dem aus einer früheren Mitteilung²⁾ bekannten, in diesem Fall 12.5 cm hohen Glasbecher unter Anwendung einer schnell arbeitenden Turbine mit 40 g 14.4-prozentiger Schwefelsäure³⁾ ($D = 1.1$) 3—4 Minuten lang fein emulsiert. Man läßt nun die in einer Bürette befindliche Lösung von 1.33 g scharf getrocknetem Natriumnitrit in 2.3 ccm Wasser in gleichen Abständen von je 20 Sekunden innerhalb 40 Minuten zutropfen und turbiniert nachher noch einige Minuten, so daß die Operation im ganzen etwa $\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch nimmt. Die Tropfengröße, die selbstverständlich von Bedeutung ist, betrug $\frac{1}{34}$ ccm⁴⁾. Wesentlich ist, daß die dauernd von Eis und wenig Wasser umgebene Flüssigkeit in lebhafter und ununterbrochener Bewegung gehalten wird. Während des ganzen Vorgangs wird mittels eines mit der Wasserstrahl-Pumpe ver-

¹⁾ Die Säure ist im ganzen 49-mal dargestellt worden.

²⁾ Bamberger und Lublin, B. 42, 1690 [1909].

³⁾ Sie darf um einige Procente stärker sein. Solche von 31.2 %, äquivalent der früher benutzten Salzsäure von 23 %, ist viel zu konzentriert.

⁴⁾ Pipette mit Gummischlauch und Quetschbahn ist weniger zweckmäßig, da die Einhaltung gleicher Zeitabstände Schwierigkeiten machte. Die Tropfengröße betrug in diesem Fall $\frac{1}{23}$ ccm, Zeitabstand je 50 Sekunden, Gesamtdauer etwa 1 Stunde, Zeit des Zutropfens 50 Minuten.

bundenen, nahe an der Oberfläche mündenden Glasrohrs ein rascher Luftstrom über die Flüssigkeit gesaugt. Die Innentemperatur stieg nie über $1-1\frac{1}{2}^{\circ}$. Die ersten Tropfen erzeugen eine erst gelbliche, dann eigelbe, schließlich cadmiumgelbe Trübung. Nachdem die Hälfte bis Dreiviertel des Nitrits zugefügt ist, scheidet sich an der Wand, am Boden und am Rührer eine hell goldgelbe Salbe ab, die im weiteren Verlauf krystallinisch erstarrt. Man spült die Bürette zweimal je mit 0.5—1 ccm Wasser aus. Zum Schluß ist die Flüssigkeit klar und durchsichtig, ihre Farbe schwach gelblich. Wenn man die Krystalle absaugt, mit Eiswasser und einige Male (mit wenig stark gekühltem) Äther wäscht, so hinterbleibt reines, farbloses *o*-Aceto-phenylnitramin.

Ich fand es zweckmäßig, die stets auf etwa 0° gehaltene Lösung, in der nach hinreichend langem Turbinieren mit Jodkalium-StärkeLösung meist keine salpetrige Säure nachweisbar ist, nicht zu filtrieren, sondern sofort mit Ammoniumsulfat zu sättigen und dreimal mit je 40 ccm gekühltem Äther durchzuschütteln, wobei die Krystalle des Aceto-phenylnitramins vollständig in Lösung gehen. Die ätherischen Auszüge werden mehrere Male mit 0.5 ccm Eiswasser gewaschen, bis sie frei von Diazoniumsalz sind (mit α -Naphtholat nicht mehr »kuppeln«).

Nachdem so 5 Portionen Methyl-anthranil möglichst rasch nach einander verarbeitet sind, werden sowohl die ätherischen als die wäßrigen Schichten vereinigt und letztere noch viermal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt, der dem übrigen Äther hinzugefügt wird; die wäßrige Lösung W bleibt bis zu weiterer Behandlung im Eisschrank (siehe S. 551). Das ätherische Extrakt wird mit je 25 ccm Ammoniak ($D = 0.914$) viermal ausgezogen (Ätherschicht A, S. 550.) Die hell bräunlich-gelbe, ammoniakalische Lösung wird dreimal mit je 3—4 ccm Äther gewaschen (der Waschäther kommt zum übrigen Äther) und bei gewöhnlicher Temperatur im Luftschacht auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingedunstet. Nachdem die hellgelbe, am Rand ausgeschiedene Krystallkruste — freies, infolge der Dissoziation des Ammoniumsalmes entstandenes Aceto-phenylnitramin — mit einigen Tropfen Ammoniak in Lösung gebracht ist, wird die Flüssigkeit von einem minimalen, auf der Oberfläche bemerkbaren Firnis durch ein Naßfilter abgegossen und unter Kühlung mit Eiswasser *tropfenweis* und *unter Umrühren* mit doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Sobald der infolge lokaler Übersäuerung abgeschiedene Niederschlag sich bei sorgfältigem Verreiben mit dem Glasstab nicht mehr völlig löst, setzt man die Fällung unter Anwendung einiger Tropfen $\frac{1}{2}$ -Schwefelsäure fort, saugt die schwach strohgelben Krystalle bei 0° ab und wäscht sie mit Eiswasser, bis der Ablauf mit Chlorbarium keine Trübung mehr gibt (S. 0.15 g;

Schmp. 101—103°; Sintern 96°.)¹⁾ Der Rest — die Hauptmenge — wird aus dem Filtrat in gleicher Weise gefällt, die fast farblosen Krystalle wiederum abgesaugt und die anhaftende Schwefelsäure mit Eiswasser entfernt. (S₁. 2.35 g; Schmp. 103—104°²⁾; beginnendes Sintern 99.5°.)

Aus der mit Kochsalz versetzten Mutterlauge lassen sich durch Ausäthern usw. noch geringe Mengen von annähernd gleichem Reinheitsgrad gewinnen.

Ätherextrakt A (S. 549) ergibt, wenn man ihn nochmals mit 50 ccm Ammoniak ausschüttelt (Äther A₁) und die wäßrige Lösung in oben angegebener Weise der fraktionierten Fällung mit Schwefelsäure unterwirft, zwei weitere Partien ziemlich reinen Aceto-phenylnitramins (P. 0.02 g, Schmp. 96°, beg. Sintern 91°; dann Q. 0.07 g, Schmp. 99—101°, beg. Sintern 97°). Der in den beiden Filtraten (von S₁ und Q) verbleibende Rest, durch Ausäthern gesammelt und durch Umkrystallisieren des etwas Öl enthaltenden Ätherrückstandes aus heißem Wasser gereinigt, beträgt 0.04 g, Schmp. 100—102°. Gesamt-ausbeute 2.63 g, wovon 2.35 g ganz und das übrige fast rein.

Es kam vor, daß sich die etwas unreinen Anteile nicht vollständig in Äther lösten; in diesem Fall filtrierte man die wenigen bräunlichen Flöckchen und entfernte den größten Teil des Äthers durch Destillation, den Rest durch Eindunsten; der Rückstand war alsdann rein. Die Eigenschaften des Aceto-phenylnitramins werden später behandelt (S. 554).

Extrakt A₁ (s. o.) enthält außer neutralen noch geringe Mengen *schwach saurer Stoffe*, die beim Ausschütteln mit *n*-Natronlauge in diese übergehen und durch Säuren in Form ferrihydroxydähnlicher, in Wasser sehr wenig löslicher, amorpher Flocken gefällt werden (0.02 g). Man wäscht die nun völlig von Säuren befreite, ätherische Lösung zur Entfernung der Lauge mehrere Male mit Wasser, zuletzt unter Zusatz weniger Tropfen ganz verdünnter Essigsäure, trocknet mit Natriumsulfat und erhält als Rückstand ein dunkel rotbraunes Öl im Gewicht von 2.95 g, das zur Hauptsache aus unverändertem Methyl-anthranil besteht. Es wird mit strömendem Dampf behandelt und die Destillation unterbrochen, sobald einige Tropfen des Kondensats mit Quecksilberchlorid keine Fällung mehr geben. Im Kolben bleiben 0.38 g harziger, zum größten Teil in Wasser löslicher Stoffe. Das regenerierte Methyl-anthranil (1.98 g) kann über die Sublimatverbindung gereinigt und

¹⁾ Dies fraktionierte Ausfällen eignet sich auch zur Reinigung ganz unreiner (braun gefärbter, viel niedriger schmelzender) Säure; die zuerst ausfallenden Anteile sind die unreinsten. Das Trennungverfahren muß in solchen Fällen wiederholt werden.

²⁾ Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe beziehen sich stets auf »abgekürzte« (Zinckesche) Thermometer.

zum gleichen Zweck wieder verwendet werden. Über das darin enthaltene *Acetophenon* s. S. 552.

Die inzwischen im Eisschrank aufbewahrte Diazoniumlösung W (S. 549) wird in dünnem Strahl unter Umrühren in die gekühlte Lösung von 8.3 g β -Naphthol und 34 g Natriumhydroxyd in 400 g Wasser gegossen, der ausfallende, bordeauxrote Azofarbstoff, nachdem er abgesaugt, mit alkalischem und dann mit reinem Wasser gewaschen ist, mit 40 ccm *n*-Salzsäure¹⁾ verrieben, wieder filtriert und der trockne Rückstand (8.2 g; Schmp. 190°) durch einmalige, fast verlustlose Krystallisation aus Eisessig auf den konstanten Schmelzpunkt von 198.5—199° gebracht. Die roten Krystalle sind das von Bamherger und Elger²⁾ beschriebene *o*-Aceto-phenyl-azo- β -naphthol.

Nebenprodukte.

Eine krystallisierte Base.

Das Filtrat des eben erwähnten Azofarbstoffs wird nach einem Tag von einer inzwischen abgeschiedenen, geringen Trübung filtriert, mit Ätznatron gesättigt und fünfmal mit je 40 ccm Äther extrahiert. Der Auszug setzt an der Wandung bei 24-stündigem Stehen über Ätznatron gut ausgebildete, fast farblose Nadeln und über dem Trockenmittel harzige, braune Brocken ab. Man entfernt den Äther, nimmt den Rückstand (etwa 0.3 g) mit 2*n*-Schwefelsäure auf, alkalisiert die von einem schmierigen Produkt filtrierte Lösung und kocht, unbekümmert um die ausgefallenen Flocken, am absteigenden Kühler. Das an der Luft eingedunstete Destillat hinterläßt wenige, farblose, glasglänzende (nach einigen Tagen an der Luft ihren Glanz verlierende) lange Nadeln einer in kaltem Wasser schwer, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslichen Base.

Neutrale, farbige Stoffe.

Beim vierten³⁾ Versuch bestand der Ansatz aus 2 g Methyl-anthranil, 40 g Schwefelsäure von 31.2 % und 1.5 g Natriumnitrit, gelöst in 3 g Wasser. Temperatur — 3°. Die Nitritlösung tropfte in ca. 5 Minuten ein; die sich schon durch den Geruch verratende salpetrige Säure wurde nicht durch Absaugen entfernt. Das von Diazoniumsalzen und Säuren (nach der Vorschrift auf S. 548) befreite, mit Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt setzte innerhalb 24 Stunden dunkelbraunrote, flache, atlasglänzende, in konzentrierter Schwefelsäure mit brandroter Farbe lösliche Nadeln ab, die mit wenig Wasser vom Natriumsulfat befreit und aus kochendem Eisessig umkrystallisiert wurden. Ob ihr bei etwa 240° (unkorr.) liegender Schmelzpunkt konstant war, ließ sich bei der äußerst geringen Menge nicht feststellen.

¹⁾ Welche geringe Mengen der S. 563 erwähnten, dampfflüchtigen, in Nadeln krystallisierenden Base aufzunehmen scheint.

²⁾ B. 36, 1621 [1903].

³⁾ s. S. 548 Note 1.

Das Filtrat der Nadeln schied innerhalb mehrerer Tage noch einige mg schwarzgrüner Nadeln und, als ein großer Teil des Äthers abdestilliert war, nach einem Tag schokoladebraune Krystalle (0.12 g) ab, die aus erkaltendem Eisessig in feinen, ziegelroten Nadeln anschießen, von englischer Schwefelsäure brandrot gelöst werden, ziemlich scharf bei 217—218° (unkorr.) schmelzen und, einige Grade höher erhitzt, aufschäumen. Auch hier verbot sich nähere Untersuchung wegen Mangel an Substanz. Möglicherweise liegt in einem der farbigen Nebenprodukte das noch unbekannte *o*-Azo-acetophenon, $C_6H_4 < \overset{N}{\parallel} CO \cdot CH_3 \quad H_3C \cdot OC \overset{N}{\parallel} > C_6H_4$, vor (? ?).

Acetophenon.

Das zurückgewonnene und durch Dampfdestillation gereinigte Methyl-anthranil (S. 550 unten und S. 551 oben) enthält Acetophenon. Es wurde in Alkohol gelöst, als Methylanthranil-Sublimat gefällt, letzteres durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und dann nach Zusatz von Chlorkalium mit einem Dampfstrom in reines Methyl-anthranil zurückverwandelt. Zu dieser Operation dienten unter anderm auch die aus den 10 ersten Versuchen¹⁾ regenerierten und dann vereinigten Präparate von Methyl-anthranil. Die äußerst geringen Mengen von Acetophenon — schon am Geruch deutlich erkennbar — sammelten sich in den letzten alkoholischen Mutterlaugen des Quecksilbersalzes an. Man ließ den Alkohol verdunsten, destillierte den Rückstand mit Dampf, isolierte durch Extraktion mit Äther einige Tropfen Öl und versetzte seine alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin. Nach einigem Stehen krystallisierten weiße, seideglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 105°, welche die dem Acetophenon-phenylhydrazon zukommende Eigenschaft zeigten, sich an der Luft allmählich in ein braunes, später fest werdendes Öl zu verwandeln. Der direkte Vergleich mit einem Kontrollpräparat ließ keinen Zweifel, daß das Phenylhydrazon des Acetophenons vorlag.

Acetophenon konnte des öfteren — in Form seines Phenylhydrazons — auch aus der wäßrigen Diazoniumlösung W (S. 551) isoliert werden; in solchen Fällen mag es durch die zersetzende Wirkung der Ätzlauge auf das Diazosalz entstanden sein. Die Diazoniumlösung wurde, nachdem sie (in einem speziellen

¹⁾ Die einzelnen Ansätze, zu denen insgesamt 13 g reines Methyl-anthranil verwendet wurden, unterschieden sich von den oben (S. 548) beschriebenen und zum Teil auch unter einander sowohl in Bezug auf die Menge und Konzentration der Schwefelsäure, die von 31.2% (Versuch 1—7) bis 22.8 bzw. 14.2% (Versuch 8 und 9) variierte, als auch in Bezug auf Menge und Geschwindigkeit des Zusatzes von Nitrit, das teils fest, teils in gelöster Form verwendet wurde. In der großen Mehrzahl der Fälle war das Rohprodukt mehr oder minder harzig. Kein einziger verlief so günstig wie der im Text beschriebene. Die Art der Verarbeitung war stets die gleiche.

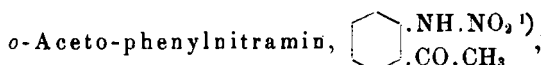
Fall¹⁾ innerhalb 2—3 Stunden einige Milligramm einer hellziegelroten, in Alkalien mit blauer Farbe löslichen Substanz (s. u.) abgeschieden hatte, filtriert, in α -Naphtholat gegossen und das sehr stark alkalische Filtrat des Azofarbstoffs erschöpfend ausgeäthert. Das Extrakt hinterließ 0.35 g rotbraunes, mit einigen Krystallen durchsetztes Öl, aus dem durch Dampfdestillation usw. 0.12 g leicht beweglicher Öltröpfchen erhalten wurden. Sie ließen sich in ein bei 105° schmelzendes Phenylhydrazon verwandeln, das wiederum mit dem des Acetophenons identifiziert wurde.

Säure mit Indicator-Eigenschaften.

Aus Methyl-anthranil, Schwefelsäure und Natriumnitrit entsteht unter gewissen Umständen außer dem ziemlich stark (pseudo-)sauren Aceto-phenyl-nitramin und einer (vielleicht auch mehreren) amorphen, braunen Säure eine krystallisierbare, hellrote Substanz — leider auch sie in so geringer Menge, daß von näherer Untersuchung Abstand genommen werden mußte. Sie wurde aufgefunden, als die nach vollendeter Reaktion (aus 2 g Methyl-anthranil) erhaltenen Krystalle des Nitramins (s. S. 549) erst dreimal und dann ein viertes Mal mit Äther durchgeschüttelt wurden. Dies letzte Extrakt hinterließ einen spärlichen, gelbbraunen, mit tiefblauer Farbe in Ätzelauge und Ammoniak löslichen Rückstand. Eine damit offenbar identische Säure von gleichen Eigenschaften schied sich bei einer Reihe von Versuchen²⁾ in Form mikroskopischer, orange- bis goldgelber Nadelchen zwischen der ätherischen und der wäßrigen Schicht aus, als nach beendeter Turbinierung mit Äther geschüttelt wurde. Man saugte ab und wusch den Rückstand wiederholt mit Eiswasser und mit Äther. Bisweilen krystallisierte bei 24-stündigem Stehen der Diazoniumlösung im Eisschrank noch mehr. Die Säure ist nicht nur in Äther, sondern auch in kochendem Alkohol schwer löslich. Natronlauge und Ammoniak nehmen sie mit einer, an Schweizers Reagens erinnernden, dunkelblauen Farbe auf, die nach kurzem Stehen graublau, violettblau, violettrot und nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde violettstichig braun wird. Säuert man die frisch bereitete, noch rein blaue alkalische Lösung an, so fällt die Säure anscheinend unverändert in hellroten Flocken wieder aus.

¹⁾ 11. Versuch: 6.68 g Methyl-anthranil, 135 g Schwefelsäure von 17 %, 3.67 g Natriumnitrit in 6.1 g Wasser. Dauer des Nitrit-Zusatzes 3 Stdn. 35 Min. Zeitabstand zwischen 2 Tropfen 1—1.5 Min.; zum Schluß $\frac{3}{4}$ Min. Salpetrige Säure am Ende deutlich riechbar. Reaktionsprodukt dunkel rotbraunes Öl, dunkelbraunes Harz und wenig orange-gelbe Krystalle.

²⁾ Nr. 6: 1.5 g Methyl-anthranil, 30 g Schwefelsäure von 31.2 %, 0.5 g Nitrit in 2 g Wasser. Nitrit-Zusatz in 12 Minuten. Nachturbinieren: 13 Minuten. Nr. 7: ebenso, aber 0.75 g Nitrit in 1.5 g Wasser. Nitrit-Zusatz in 10 Minuten. Nachturbinieren 20 Minuten. Nr. 8: 1.5 g Methyl-anthranil, 30 g Schwefelsäure von 22.8 %, 0.9 g Nitrit in 1.5 g H₂O. Nitrit-Zusatz in 30 Minuten. Nachturbinieren 12 Minuten.



krystallisiert aus erkaltendem Wasser in farblosen, seideglänzenden, bei langsamer Ausscheidung stark lichtbrechenden Nadeln oder Prismen, aus verdunstendem Tetrachlorkohlenstoff in intensiv glitzernden Prismen. Kleine Mengen²⁾ (0.01—0.02 g) lassen sich bei raschem Arbeiten zweckmäßig aus kochendem Wasser umkrystallisieren; größere Mengen verharzen dabei leicht zum Teil, da die Säure — zumal die nicht ganz reine — durch heißes Wasser allmählich etwas zersetzt wird³⁾. 0.15 g eines reinen Präparates hatten sich nach 25 Minuten langer Behandlung mit 18 ccm siedendem Wasser mit bräunlicher Farbe unter Hinterlassung von ganz wenig Harz gelöst; die aus dem Filtrat zuerst erscheinenden, kaum wägbaren Nadeln waren etwas bräunlich, die folgenden zwar nur hellgelb, schmolzen aber 1½—2° zu niedrig. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch Alkohol besonders Kohlenstofftetrachlorid; auch behutsames Anspritzen der Acetonlösung mit Eiswasser ist empfehlenswert. Die Säure sintert und erweicht bei 102° und schmilzt⁴⁾ bei 103—104° (Vorbad 80°). Sie rötet Lackmus und Methyloorange, bläut Kongo, ist aber ohne Wirkung auf Tropäolin. Die Affinitätsgröße dürfte der der Essigsäure nahestehen.

Löslichkeit. Wasser: kochend ziemlich leicht, kalt sehr schwer. — Alkohol: kochend sehr leicht, bei 0° schwer. — Aceton: schon kalt spielend. — Tetrachlorkohlenstoff: heiß sehr leicht, kalt mäßig leicht. — Äther: ziemlich leicht. — Gasolin: warm mäßig leicht, kalt sehr schwer; bildet gern übersättigte Lösungen, aus denen es erst beim Reiben in ganz kleinen Wäzchen krystallisiert.

Ätzalkalien, Ammoniak und Soda nehmen die Säure leicht auf. Sie läßt sich — vor Licht geschützt — sehr lange (jedenfalls 4½ Jahre) unzersetzt aufbewahren. In dieser Beziehung und auch betreffs der

1) Reinigung der Rohsäure durch fraktioniertes Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelsäure s. S. 549.

2) Auch kleinere Mengen Phenylnitramin lassen sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. Bamberger und Storch B. 27, 477 [1894].

3) Als 2.75 g mit 100 ccm Wasser und der Rückstand mit weiteren Wassermengen ausgekocht wurde, bis das letzte Filtrat beim Abkühlen keine Krystalle mehr ausschied, blieben auf dem Filter große Mengen schwarzes, bei 100° zähflüssiges Harz zurück, so daß nur etwa 0.8 g reine Säure erhalten wurden. Allerdings war das Ausgangsmaterial etwas unrein (Schmp. 99—103°, beginnendes Sintern bei 95°).

4) Die Schmelzpunkte der reinen Stoffe beziehen sich auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer.

Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren ist sie beständiger als Phenylnitramin.

0.1486 g Sbst.: 0.2874 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.1223 g Sbst.: 0.2398 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.0905 g Sbst.: 12.75 ccm N (16°, 731 mm).

C₈H₈N₂O₃. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.55.
Gef. » 52.75, 53.47, » 4.82, 4.26, » 15.71.

o-Aceto-phenylnitramin ist zwar schwer, aber (teilweise) unzersetzt mit Dampf¹⁾ flüchtig: erhitzt man ein wenig etwa 1/2 Minute im Reagensglas mit Wasser am absteigenden Mikro-Kühler, so erhält man ein farbloses, auch beim Kochen nicht riechendes und auf Zusatz von Eisenchlorid sich nicht färbendes Destillat²⁾ (4–5 Tropfen), das durch salzsaures *p*-Nitrophenylhydrazin getrübt wird und beim Schütteln das unten zu beschreibende, gelbe, in Ätzlauge mit tieferer Farbe lösliche Hydrazon abscheidet. Nach dem Diazotieren rötet das Destillat α -Naphtholat sehr stark. Es ist also kein Zweifel, daß Aceto-phenylnitramin (zum Teil) als solches mit Dampf flüchtig ist. Beim Erkalten des Reagensrohrs krystallisiert fast alles unverändert aus.

Reaktionen des Aceto-phenylnitramins)³⁾:

1. Fügt man einige Milligramm zu einer kochenden, mit etwas Natronlauge versetzten, ammoniakalischen Silbernitratlösung, so tritt erst nach 1–2 Minuten eine schwach bräunliche Farbe und geringe Trübung auf; die Erscheinung ist kaum als Reduktion zu bezeichnen (Unterschied vom *o*-Aldehydo-phenylnitramin s. S. 579).

2. Aceto-phenylnitramin verändert eine eisessigsäure Lösung von α -Naphthylamin selbst innerhalb 20 Stunden nicht; gibt man aber ganz wenig Zinkstaub hinzu oder rührt man mit einem Zinkstab, so erscheint nach wenigen Sekunden ein intensives Rotviolett. Daß dies nicht etwa von abgespaltener salpetriger Säure herrührt, wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt. (Die eisessigsäure Lösung des Aceto-phenylnitramins wird, nach einer Stunde in Jodkalium-Stärke-

¹⁾ Auch Phenylnitramin ist, was nachträglich bemerkt sei, mit kochendem Wasser (zum Teil) als solches flüchtig, wie man durch einen Reagensrohrversuch mit wenigen Milligramm feststellen kann.

²⁾ Vergl. die Reaktionen des Aceto-phenylnitramins auf den folgenden Seiten.

³⁾ Sämtlich im Mikro-Reagensglas (Durchmesser 0.8 cm, Höhe 5.2 cm) mit einigen Milligramm ausgeführt; nur wenn gekocht und das Destillat gesammelt wurde, hatte das Reagensrohr die üblichen Abmessungen: 13 cm Höhe, 1.4 cm Durchmesser.

lösung gegossen, nicht blau. Essigsäures α -Naphthylamin wird bekanntlich durch salpetrige Säure sofort rotviolett.)

3. Erwärmt man die mit einigen Tropfen 2*n*-Schwefelsäure angesäuerte, wäßrige Lösung, so wird sie gelb; unterbricht man das Erwärmen bald, so färbt eine in α -Naphtholat gegossene Probe letzteres intensiv rot infolge der Bildung von Diazoniumsalz¹⁾. (Selbstreduktion wie bei Phenylnitramin.) Kocht man den Rest der schwefelsauren Lösung, so wird sie stärker gelb (wie bei Phenylnitramin) und riecht intensiv nach *o*-Oxy-acetophenon (phenolartig). Fängt man 6—7 Tropfen am absteigenden Mikro-Kühler auf, so erhält man ein klares, gelbes Destillat, das zwar den intensiven Geruch des genannten Ketons besitzt, aber dessen Eisenreaktion nicht in typischer Weise zeigt; statt des Violetts erscheint ein grünliches Hellbraun. Die Schwefelsäure erzeugt nämlich vorwiegend Aceto-*o*-nitranilin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{NO}_2$ ²⁾ (s. später), das dem Destillat die gelbe Farbe erteilt und, wie besonders festgestellt wurde, die Nuance der Eisenfärbung in der genannten Weise beeinflußt.

4. Die durch Schwefelsäure bewirkte Reduktion des *o*-Acetophenylnitramins zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, die bei 3. nur unter Zerstörung eines Teiles des Nitramins möglich ist und überdies von einer teilweisen Umlagerung in Nitroamino-acetophenon begleitet wird, läßt sich selbstredend sachgemäßer bewerkstelligen, wenn man ein spezifisches Reduktionsmittel anwendet. Auch in diesem Fall ist, wie beim Phenylnitramin, salpetrige Säure zweckmäßig.

Man gibt zur wäßrigen, mit etwas verdünnter Essigsäure oder Metaphosphorsäure versetzten Lösung des Aceto-phenylnitramins einige Tropfen 1-proz. Natriumnitrits; die Flüssigkeit enthält jetzt das Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, denn beim Eingießen einer Probe in β -Naphtholatlösung fällt der früher beschriebene³⁾ Azofarbstoff (Schmp. 198,5—199°) aus. Kocht man, so tritt zwar Gelbfärbung ein, das Destillat (6—7 Tropfen) aber ist farblos und zeigt den Geruch und die typischen Reaktionen des *o*-Oxy-acetophenons: Eisenchlorid färbt rein violett; Natronlauge erzeugt ein schwaches, bei starker Verdünnung kaum wahrnehmbares Citronengelb, das auf Zusatz von Mineralsäure verschwindet.

Übrigens kann man dasselbe Resultat auch unter Anwendung einiger Tropfen 2*n*-Schwefelsäure erzielen, wenn man eine größere Menge Aceto-phenylnitramin (reichliche Federmesserspitze) und über-

¹⁾ Vergl. S. 539 unter 1. ²⁾ und dessen Isomeres S. 563.

³⁾ Bamberger und Elger, B. 36, 1621 [1903].

schüssiges 10-proz. Natriumnitrit verwendet. Das Destillat (5—6 Tropfen) ist auch in diesem Fall farblos und mit Öltröpfchen von *o*-Oxy-acetophenon durchsetzt. Letzteres wurde durch Farbreaktionen nachgewiesen und überdies in Form des (in überschüssiger Lauge) schwer löslichen, in fast farblosen Nadeln krystallisierenden Natriumsalzes¹⁾ isoliert.

5. Daß die Reduktion des Aceto-phenylnitramins zu Diazoacetophenon nicht nur durch Schwefelsäure oder salpetrige Säure bewirkt werden kann, läßt sich leicht zeigen, wenn man seine gesättigte, mit Essigsäure angesäuerte Lösung ganz kurz mit *wenig* Zinkstaub schüttelt. Das Filtrat kuppelt mit α -Naphtholat rein rot. Säuert man mit Metaphosphorsäure an und erhitzt zum Kochen, so riecht man deutlich *o*-Oxy-acetophenon.

6. Die wäßrige Lösung des Aceto-phenylnitramins scheidet — bei sehr starker Verdünnung erst nach schwachem Erwärmen oder nach kurzem Stehen — auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin hellgelbe Krystallflocken ab, die auf Zusatz verdünnter Natronlauge sofort mit tieferer Farbe in Lösung gehen. (Sehr empfindliche Reaktion.) Das Rot vertieft sich in einigen Augenblicken und scheint sich beim Schütteln (mit Luft) wieder etwas aufzuhellen.

Salzsaures Phenylhydrazin fällt aus der wäßrigen Lösung der Säure das gleich zu beschreibende Phenylhydrazon nach einigem Stehen in hellgelben, seideglänzenden Nadelchen.

7. Das auch zum Nachweis kleiner Mengen geeignete Verhalten gegen Chlorkalk ist S. 569—573 beschrieben. (Vergl. auch S. 581.)



Silbersalz, $C_6H_4 \begin{matrix} N : N O \cdot OAg \\ \swarrow CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. Eine durch Auflösen von Aceto-phenylnitramin in der eben ausreichenden Menge verdünnten Ammoniaks hergestellte, neutral reagierende Lösung des Ammoniumsalzes scheidet auf Zusatz von Silbernitrat in reichlicher Menge eine voluminöse, weiße Fällung ab. Das trockne Salz verpufft, auf dem Platinblech erhitzt, heftig; im Porzellantiegel vorsichtig erhitzt, schmilzt es unter Schwärzung, verpufft aber auch dann bei stärkerem Erhitzen plötzlich unter Entwicklung starker, gelber Rauchwolken. Die Analyse wurde daher nach der Methode von Volhard-Thiele²⁾ ausgeführt.

¹⁾ Auch das nach Tahara (B. 25, 1309 [1892]) vergleichshalber dargestellte Salz hatte einen schwach gelblichen Schein.

²⁾ A. 270, 19.

0.1346 g Subst.: 0.0497 g Ag.

Ber. Ag 36.9. Gef. Ag 36.92.

Das Salz löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisiert, wenn zu langes Erhitzen vermieden wird, beim Erkalten unzersetzt und reichlich in weißen Nadeln aus.

Kupfersalz. Eine Lösung von Kupfervitriol fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes wenige, schwere, zu Boden fallende graue Flocken aus, aus deren Filtrat beim Abkühlen hell braungelbe, zollange, seideglänzende Nadeln krystallisieren; ihre Farbe hängt von der Schichtdicke ab, daher sie bei sehr raschem Erkalten fast farblos erscheinen.

Bleisalz. Scheidet sich aus der Ammoniumsalzlösung nach dem Zusatz einer Bleiacetatlösung sehr allmählich in weißen, seideglänzenden, büschelförmig angeordneten Nadeln ab.

Das Bariumsalz ist leicht löslich.

Phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramius.

0.36 g fein gepulvertes Nitramin werden unter schwachem Erwärmen in 4.2 ccm Eisessig gelöst, bald auf Zimmertemperatur gebracht und mit der Hälfte einer Lösung von 0.32 g Phenylhydrazin-hydrochlorid in 4.5 ccm Wasser versetzt, welcher zuvor 3 ccm gesättigtes Natriumacetat zugefügt sind. Da ein Teil des Nitramins infolge der Verdünnung ausfällt, erwärmt man ganz kurz auf 50–60° bis zu vollständiger Lösung. Das Hydrazon erscheint plötzlich in goldgelben, prächtigen Kryställchen. Man erhitzt nochmals ein wenig und gibt den Rest der Phenylhydrazinlösung im Verlauf einiger Minuten hinzu. Nach mehrstündigem Stehen wird auf 0° abgekühlt und der (keiner Reinigung bedürftige) Niederschlag im Gewicht von 0.51 g abgesaugt. Das Filtrat enthält noch winzige Mengen der gleichen Substanz, aber kein Diazoniumsalz.

Das Phenylhydrazon krystallisiert aus erkaltendem Alkohol in messing- bis tief goldgelben, bisweilen auch hell tombakbraunen, diamantglänzenden Blättchen oder bei langsamer Abkühlung in ganz flachen Tafeln. Es schmilzt bei 132.5° (Vorbad 120°), unmittelbar vorher dunkelnd und sinternd, und löst sich sehr leicht in heißem, ziemlich leicht in kaltem Benzol, schwer in kochendem, sehr schwer in kaltem Ligroin, ziemlich leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Äther und spielend in Aceton. Von kaltem Wasser wird es kaum, sehr leicht dagegen schon von ganz verdünnter Natronlauge¹⁾, Ammoniak und Soda²⁾ — und zwar ohne

¹⁾ Diese Lösung ist (wohl infolge einer minimalen Beimengung) äußerst schwach rosa.

²⁾ Die Krystalle lösen sich erst bei schwachem Erwärmen; das (z. B. aus alkalischer Lösung mit Schwefelsäure) frisch gefällte Hydrazon löst sich auch in verdünntester Sodalösung sofort farblos auf.

Farbe — aufgenommen; Mineralsäuren scheiden es in schwefelgelben Krystallflocken wieder ab.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief indigblauer, rauchende Salzsäure im ersten Augenblick mit blaugrüner, sogleich in tiefes Blau übergehender Farbe; das Blau wird nach wenigen Minuten schmutzig grünbraun und bald braunrot. Beim Verdünnen der braunroten Lösung mit Wasser fällt nichts aus.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. Edlbacher (Innsbruck).

2.86 mg Subst.: 0.539 ccm N (22°, 722 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 20.74. Gef. N 20.72.

p-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins.

Wenn man das Nitramin (0.15 g) in Eisessig (10 ccm) löst und dazu langsam und portionenweis die mäßig konzentrierte, wäßrige Lösung von *p*-Nitro-phenylhydrazin-Hydrochlorid gibt, scheidet sich sehr bald — eventuell erst nach Zusatz von etwas Wasser — ein schon bei ungefähr 150° schmelzendes Hydrazon aus, dem offensichtlich noch unverändertes Nitramin beige-mengt ist.

Ersteres erhält man sofort in reinem Zustand, wenn die Lösung von 0.3 g Aceto-phenylnitramin in 6 ccm Eisessig unter Umrühren in 350 ccm lauwarmes Wasser gegossen und die klare Lösung mit 0.36 g salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin (in 10 ccm Wasser) versetzt wird. Sehr rasch erfolgt Trübung und nach einigen Minuten Abscheidung voluminöser, das ganze Gefäß erfüllender, schwefelarsengelber, krystallinischer Flocken. Nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde wird mit Leitungswasser gekühlt, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. (0.37 g vom konstanten Schnmp. 173°). Aus dem sich bald trübenden Filtrat sondern sich im Verlauf einstündigen Stehens weitere 0.15 g vom Schnmp. 171° ab; sie sind orange-gelb und offenbar durch geringe Mengen jener Zersetzungsprodukte verunreinigt, die sich schon bei mehrstündigem Stehen wäßriger Lösungen von salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin abzuscheiden pflegen.

Als jene 0.37 g 4—5 Minuten mit Eisessig gekocht wurden, zersetzte sich die alsbald sehr dunkel werdende Lösung in solchem Grade, daß beim Erkalten nichts und beim Verdünnen mit viel Wasser nur ganz wenig schwarzes, harziges Pulver ausfiel. Sehr kleine Mengen lassen sich dagegen ohne Bedenken aus siedendem Eisessig umkrystallisieren.

Zum Zweck der Analyse wurde der etwas unreine Rest von 0.15 g aus Alkohol umgelöst und die beim Erkalten erscheinenden, bräunlich gelben Nadeln trotz ihres konstanten Schmelzpunkts durch Auflösen in wenig Aceton und Ausfällen mit Chloroform gereinigt.

Das *p*-Nitro-phenylhydrazon des Aceto-phenylnitramins schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 173° (Vorbad 150°) und bildet bräunlich gelbe oder auch dunkel goldgelbe, dendritisch verzweigte, stark glänzende Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer¹⁾.

¹⁾ Aus ganz langsam verdunstender alkoholischer Lösung.

In Eisessig und Alkohol ist es bei Siedetemperatur leicht, in der Kälte schwer, in Aceton schon bei Zimmertemperatur leicht, in Chloroform und Äther auch beim Kochen schwer löslich.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. Weil (München).

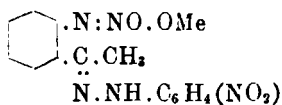
2.745 mg Sbst.: 0.549 ccm N (22°, 717 mm).

$C_{14}H_{13}N_5O_4$. Ber. N 22.22. Gef. N 21.24¹⁾.

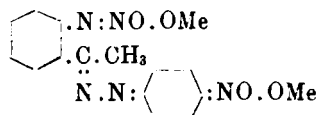
Sehr charakteristisch ist das Verhalten des (fein gepulverten) Hydrazons gegen Alkalien. 2*n*-Natronlauge löst es sofort und vollständig mit dunkel blutroter Farbe. Ammoniak (etwa 12-prozentiges) ebenfalls sehr leicht; die Farbe der Lösung ist nicht ganz so intensiv wie die der ätzalkalischen und vertieft sich bei Zusatz von (genügend) Natronlauge; sehr verdünntes Ammoniak löst wesentlich schwerer und mit hellerer Nuance. Suspendiert man ein wenig Hydrazon in Wasser und fügt etwas 2*n*-Soda hinzu, so gehen — wie man an der Orange-färbung der Flüssigkeit sieht — merkbare, aber geringe Mengen in Lösung; beim Erhitzen werden die Krystalle vollständig mit tief roter (auf Zusatz von Ätzlauge dunkel blutrot werdender) Farbe aufgenommen. Kühlt man ab, so hellt sich die Lösung wieder auf, und es erscheinen hell bräunlich kupferrote, an Helianthin erinnernde, stark bronzeglänzende, flache Nadeln eines Natriumsalzes, das sich sehr leicht in Wasser löst und aus dieser Lösung durch 2*n*-Soda-lösung (die zunächst schwach rot färbt) sehr bald in den erwähnten, charakteristisch glänzenden Flimmern ausgesalzen wird. Die hellgelbe, wäßrige Lösung des Salzes wird auf Zusatz von Natronlauge tief rot. Gibt man zur sodaalkalischen Suspension des Salzes (nicht zu wenig) Ammoniak, so entsteht eine rote, beim Hinzufügen von Ätzlauge dunkel blutrote, klare Lösung.

Daß das *p*-Nitro-phenylhydrazon — im Gegensatz zum Acetophenylnitramin selbst — so spärlich von Natriumcarbonat aufgenommen wird, liegt also nicht an unzureichender Acidität, sondern an der Schwerlöslichkeit des Salzes.

Die geschilderten Löslichkeits- und Farbenercheinungen beruhen vermutlich darauf, daß das Hydrazon ein Mono- und ein Dinatrium-salz bildet:



helianthinfarbig
wäßrige Lösung gelb



wäßrige Lösung
dunkelblutrot

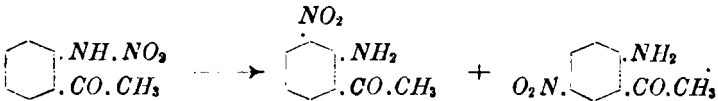
¹⁾ Die N-Bestimmung wurde mit Kupferoxyd aus Hammerschlag ausgeführt. Dr. Weil (München) teilte mir freundlichst mit, daß er mit solchem bei schwerverbrennlichen Stoffen häufig zu wenig Stickstoff gefunden habe.

und daß die Lösung des Mono-Salzes beim Erhitzen oder durch Zusatz von Ammoniak (oder in noch höherem Grad durch Ätzlauge) teilweise in diejenige des Di-Salzes übergeht.

Wenn mehr Substanz zur Verfügung gestanden hätte, wäre diese Vermutung auf ihre Richtigkeit geprüft worden.


Konzentrierte Schwefelsäure löst das Hydrazon mit gelber bis brauner Farbe.


Umlagerung von o-Aceto-phenylnitramin,



Die für die Umlagerung des Phenylnitramins in *o*- und *p*-Nitranilin verwendeten Methoden sind auch beim Aceto-phenylnitramin anwendbar, aber nicht empfehlenswert. Zwar bietet die Isomerisation keine Schwierigkeiten, wenn man sich, wie beim Phenylnitramin, einer Lösung von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig bedient, aber Harzbildung überwuchert in diesem Fall den Umlagerungsprozeß in unerwünschtem Maß. Bei Anwendung von ätherischem Chlorwasserstoff von -15° bis -8° fällt dieser Übelstand zwar fort, aber die Umlagerungsprodukte scheiden sich aus der ätherischen, das Salzsäuregas anfangs vollständig absorbierenden Lösung nicht, wie beim Phenylnitramin¹⁾, als Chlorhydrate ab und das dampfflüchtige Aceto-*o*-nitranilin, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (1) \cdot $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)$ (3) \cdot NH_2 (2) ist überdies von einer (ebenfalls flüchtigen) Substanz begleitet, deren Abtrennung nicht ohne wesentlichen Materialverlust möglich sein dürfte²⁾.

Am meisten bewährte sich für die gewünschte Umlagerung eine mäßig konzentrierte, wäßrige Schwefelsäure³⁾, obwohl auch sie die

¹⁾ Leitet man Salzsäuregas in die gekühlte Gasolinlösung von 

so scheiden sich sofort weiße Flocken von  NO_2 , HCl ab. Schmelz-

punkt der Base, roh: $112-113^\circ$; nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol $115-116^\circ$.

²⁾ Auch entsteht (in sehr geringer Menge) eine über 230° schmelzende, anscheinend krystallinische Säure.

³⁾ Diese 62-prozentige Säure eignet sich auch für die Umlagerung des Phenylnitramins, wie ein (flüchtiger) Versuch lehrte.

bei Umlagerung von Arylnitraminen häufiger beobachtete Neigung zur Bildung von Diazoniumsalzen nicht ganz zu hindern vermag.

0.5 g fein gepulvertes *o*-Aceto-phenylnitramin¹⁾ werden bei -15° bis -10° innerhalb 25 Minuten in 20 ccm 62-prozentige Schwefelsäure eingetragen, die sich in einem schmalen, hohen und dickwandigen Glasbecher befindet; man rührt andauernd in einem (am Ende mit Gummischlauch umwickelten) Glasstab²⁾. (Schutzbrille wegen etwaigen Spritzens!) Die geringen, in der hell-kaffeebraunen Lösung noch suspendierten Partikeln werden während weiterer 35 Minuten nach Möglichkeit herausgefischt, an der Wand zerdrückt, die alsdann tiefdunkelrote Flüssigkeit, deren Temperatur inzwischen bis auf -3° gestiegen ist, durch eine frische Kältemischung im Verlauf einer Stunde wieder auf etwa -12° gebracht und die Zerkleinerung der letzten, kaum wägbaren Kryställchen fortgesetzt, bis die Lösung ganz klar ist. Glasstabproben zeigten, daß sie salpetrige Säure gar nicht und Salpetersäure in kaum merkbaren Mengen enthält. Nach insgesamt 2 Stunden gießt man auf 120 g einer Mischung von Eis und Wasser, saugt die sogleich ausfallenden, harzfreien, dunkelgelben Krystallflocken ab, wäscht sie erst mit Eiswasser, bis der Ablauf keine Diazoniumsalze mehr aufweist (Filtrat F, hellrot, s. S. 565), dann nach einander mit etwas verdünntem Ammoniak, wenig schwacher Natronlauge und zum Schluß wieder mit Eiswasser; die ammoniakalische und ätzalkalische Lösung kommt zu den entsprechenden Lösungen S. 566.

Die Krystalle werden der abgestuften Dampfdestillation unterworfen³⁾. Zuerst gehen hellgelbe, rechtzeitig abzufiltrierende Nadeln vom Schmp. $92.5-93^{\circ}$ (0.07 g), später eine klare, goldgelbe Flüssigkeit über. Die Destillation wird fortgesetzt, bis das sehr reichliche Kondensat farblos ist, oder — besser gesagt — bei der Aufsicht nur noch einen schwach gelblichen Schein⁴⁾ zeigt; dies erfordert lange Zeit. Zur Isolierung des gelösten Aceto-*o*-nitranilins wird das Destillat in sehr geräumigen, flachen Schalen der freiwilligen Verdunstung überlassen und nach hinreichender Konzentrierung erschöpfend mit Äther ausgezogen. Der Verdunstungsrückstand des Extrakts besteht aus gelben Krystallen, die von etwas Öl durch Decken mit Alkohol, Absaugen und Streichen auf Ton befreit worden. Sie schmelzen nach ein- oder zweimaliger Krystallisation aus wenig kochendem Alkohol

¹⁾ fast rein; Schmp. $1.5-2^{\circ}$ zu tief.

²⁾ Mit einem (selbst breiten) Nickelspatel ließen sich die am Boden und an der Wandung befindlichen Kryställchen nicht so gut zerdrücken.

³⁾ Destillationsrückstand s. S. 563.

⁴⁾ der noch merkbar war und immer gleich blieb, nachdem schon 7-8 l überdestilliert waren. Er ging beim Schütteln mit Äther nicht in diesen über und war keinesfalls durch 2-Amino-5-nitro-acetophenon bedingt (s. S. 563), denn dies so leicht erkennbare Nitranilin war auch in den allerletzten Fraktionen des Dampfdestillats (selbst nach dem Ausäthern usw.) nicht nachweisbar.

bei 92.5–93° und sind, wie die zuvor erwähnten Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt, das noch unbekannte



Goldgelbe, glasglänzende, stark lichtbrechende, spröde Nadeln von mehreren Zentimetern Länge aus langsam erkaltendem Alkohol, bei rascher Abkühlung seideglänzende, etwas verfilzte Nadeln. Mit Dampf ziemlich leicht flüchtig¹⁾. Alkohol löst kochend sehr leicht, kalt ziemlich schwer; Wasser kochend mäßig leicht, kalt sehr schwer (bei raschem Erkalten stark verfilzte, seideglänzende Nadeln); Äther und besonders Essigester schon kalt leicht.

Konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt die Base leicht mit gelber Farbe auf und setzt sie beim Verdünnen mit Wasser zum großen Teil in hellgelben Flocken wieder ab (Hydrolyse). Die gelbe, angesäuerte Lösung entfärbt sich auf Zusatz von einprozentigem Natriumnitrit unter Bildung eines Diazoniumsalzes, das mit α -Naphtholat violettrot kuppelt.

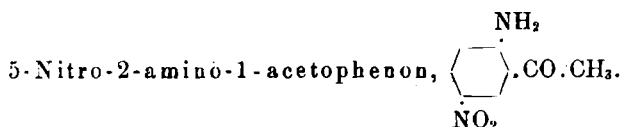
Die wäßrige Lösung färbt Seide in neutralem Bad hellgelb — ähnlich wie *o*-Nitranilin; wie bei diesem wird die Farbe durch kochendes, essigsäurehaltiges Wasser abgezogen.

Mikroanalyse (nach Pregl) von Dr. Edlbacher (Innsbruck).

3.56 mg Sbst.: 6.96 mg CO₂, 1.4 mg H₂O. — 5.155 mg Sbst.: 10.08 mg CO₂, 2.02 mg H₂O. — 5.63 mg Sbst.: 0.764 ccm N (16°, 723 mm).

C₈H₈N₂O₂. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.55.
Gef. » 53.32, 53.33, » 4.40, 4.28, » 15.25.

Kocht man Nitro-amino-acetophenon mit Zinkstaub und Schwefelsäure und fügt zum Filtrat ein wenig Eisenchlorid, so färbt es sich — je nach der Konzentration — sehr bald dunkel orangerot oder blutrot, ähnlich wie *o*-Phenylendiamin. Bei hinreichender Konzentration scheidet sich das Oxydationsprodukt nach einigem Stehen in dunkel rotbraunen Flocken ab. Beim Erhitzen der Lösung tritt — ganz wie nach entsprechender Behandlung von *o*-Nitranilin — ganz schwacher, aber deutlicher Chinongeruch auf.



Der Dampfdestillations-Rückstand (S. 562) wird kochend von etwas schwarzem Harz filtriert und eingeeengt, bis sich eine amorphe Haut

¹⁾ Die letzten Anteile gehen sehr langsam über.

und sehr wenige Kryställchen abscheiden. Behandlung mit (wohl zu viel) Tierkohle hatte zur Folge, daß die minimalen Mengen des in der rückständigen Lösung zweifellos vorhandenen Aceto-*p*-nitranilins durch Absorption verloren gingen. Um es zu isolieren, war ein zweiter¹⁾ Versuch notwendig. Das Aceto-*p*-nitranilin ließ sich in diesem Fall aus dem oben (S. 562) als F bezeichneten, wäßrigen Filtrat isolieren. Letzteres wurde sehr häufig mit Äther ausgezogen (die wäßrige Schicht kuppelt mit α -Naphtholat violettrot und enthält offenbar die Diazoniumsalze der beiden Nitro-amino-acetophenone und wohl auch das des *o*-Amino-acetophenons), das Extrakt nach einander mit Eiswasser (zur Entfernung der Diazokörper), Ammoniak und verdünnter Natronlauge (zur Beseitigung von schwächeren bzw. stärkeren Säuren) durchgeschüttelt, vom Lösungsmittel befreit und die isomeren Nitro-amino-acetophenone wiederum mit Wasserdampf getrennt. Das in der Überschrift Bezeichnete findet sich in dem orangefarbenen Kolbenrückstand, der, stark eingeeengt und kochend von etwas Harz filtriert, schließlich bei genügender Konzentration nach einigem Stehen braunrote Krystalle absondert; das Filtrat ergab noch winzige Mengen, als es nach teilweiser Verdunstung mit wenig Tierkohle aufgeköcht und einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Nachdem die siedende, wäßrige Lösung der braunroten Krystalle mit etwas Tierkohle (Merck) kurz aufgeköcht war, schieden sich aus dem erkalteten Filtrat seidenglänzende, strohgelbe Nadeln (wenige Milligramme) von 5-Nitro-2-amino-1-acetophenon ab, deren Schmelzpunkt sich auch bei nochmaliger Krystallisation aus heißem Wasser nicht änderte.

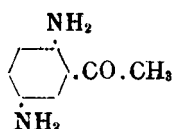
Da zu viel Substanz für Reaktionen verbraucht war, mußte von einer Analyse Abstand genommen werden. Die Struktur scheint mir gleichwohl kaum zweifelhaft.

Das Aceto-*p*-nitranilin beginnt bei etwa 146° zu sintern und verflüssigt sich bei 150—151° mit roter Farbe. In siedendem Wasser

¹⁾ 3 g Aceto-phenylnitramin (Schmp. 1.5—2° zu tief) in 2 Stunden in 20 ccm Schwefelsäure von 62% eingerührt; Temperatur -5—0°. Zum Schluß wurde zur Erzielung einer klaren Lösung noch 10 ccm Schwefelsäure zugefügt. Das Umlagerungsprodukt fiel diesmal nicht in gelben Krystallflocken, sondern als brauner, harziger, nur teilweise krystallinischer Niederschlag aus, aus dem (nach der im Text angegebenen Reinigung) unschwer das dampfflüchtige Aceto-*o*-nitranilin vom Schmp. 92.5—93° (s. S. 563) isoliert werden konnte, während das auch in diesem Fall nur in minimalen Mengen entstandene, im Dampfdestillationsrückstand verbleibende Aceto-*p*-nitranilin (1.5.2) abermals bei der nicht zu umgehenden Reinigung mit Tierkohle verschluckt wurde. Daß in diesem Versuch mehr Harz erzeugt wurde, mag daran liegen, daß die Lösung wegen Verwendung von weniger Schwefelsäure zu konzentriert war.

ist es ziemlich schwer, in kaltem äußerst schwer löslich; die gesättigte Lösung ist goldgelb. Äther löst ziemlich leicht, Alkohol kochend sehr leicht, kalt erheblich schwerer. Mit Wasserdampf ist es gar nicht flüchtig. Konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure nehmen es unschwer auf und setzen es beim Verdünnen mit Wasser größtenteils in hellgelben Krystallflocken wieder ab (Hydrolyse). Fügt man zu dieser Suspension etwas 1-proz. Natriumnitrit, so gehen die Flocken beim Schütteln rasch in Lösung und die nun ganz farblose Flüssigkeit, die ohne Zweifel das Diazoniumsalz des Aceto-*p*-nitranilins enthält, kuppelt mit α -Naphtholat auch bei äußerster Verdünnung rein und intensiv blau¹⁾ (Flockenabscheidung).

Kocht man die Base mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure bis zur Entfärbung und versetzt das erkaltete, offenbar:



enthaltende Filtrat mit wenig sehr verdünntem Eisenchlorid, so entsteht auch bei großer Verdünnung eine tiefblaue Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Grün umschlägt; zugleich tritt ziemlich intensiver Chinongeruch auf, der übrigens schon in der Kälte etwas bemerkbar ist. Die (auch auf Zusatz von Bichromatlösung oder Bromwasser eintretende) Bläuung ist so stark, daß sie den Nachweis des hier vorliegenden, leicht oxydablen *p*-Diamins mittels der sonst üblichen Reagenzien (Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff usw.) vereitelt.

Das hellrote Filtrat F²⁾ (S. 562) wird (viermal mit je 30 ccm) Äther extrahiert, bis dieser fast farblos ist (wäßrige Schicht W), das orangerote Extrakt erst einige Male mit Ammoniak³⁾, dann zweimal mit je 5 ccm 2*n*-Natronlauge⁴⁾ ausgezogen und vom Äther befreit. Aus dem Ätherrückstand (0.09 g) lassen sich noch geringe Mengen Nitro-amino-acetophenon (3), (2), (1) durch Dampfdestillation gewinnen⁵⁾.

¹⁾ Ein violetter Stich weist auf die Anwesenheit des dampfflüchtigen Isomeren (Schmp. 92.5—93°) s. S. 563.

²⁾ Das Folgende bezieht sich wieder auf den Hauptversuch S. 562.

³⁾ Extrakt, dunkelrot, schließlich fast farblos, wird mit dem Ammoniak-Waschwasser S. 562 vereinigt.

⁴⁾ Erst rötlich braun, später fast farblos — wird mit der Waschlauge S. 562 vereinigt.

⁵⁾ Das Folgende wurde, um mehr zu erhalten, mit dem vom »zweiten« Versuch (S. 564) herrührenden W ausgeführt.

Sämtliche, durch Ausschütteln ätherischer Lösungen erhaltenen Ammoniak-extrakte einerseits und Natronextrakte andererseits werden vereinigt. Erstere ergeben, nachdem sie nochmals durch Extraktion mit Äther gereinigt sind, neben Spuren eines in Ammoniak und Ätzlauge unlöslichen, dunkelbraunen Pulvers, sehr wenig einer in Ammoniak mit braunroter Farbe löslichen und beim Ansäuern in amorphen Flocken wieder ausfallenden Säure, der minimale Mengen von *o*-Aceto-phenylnitramin, an Reaktionen erkennbar, beigemischt sind.

Auch aus den Natronextrakten konnten nur einige Milligramm einer ebenfalls amorphen, braunen Säure erhalten werden.

Die mit α -Naphtholat schwach violett kuppelnde, wäßrige Schicht W (s. oben) wird unter äußerer und innerer Kühlung mit sehr konzentrierter Natronlauge alkalisiert, vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesaugt, dies mit Äther gewaschen, das Filtrat mit dem Waschäther vereinigt und die wäßrige Lösung noch dreimal mit 60–70 ccm Äther ausgeschüttelt (wäßrige Schicht W₁). Das getrocknete Extrakt hinterläßt ein rotbraunes Öl (0.21 g), das nach *o*-Amino-acetophenon und anscheinend auch nach Acetophenon riecht. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, durch ein kleines Naßfilter von wenig Unlöslichem befreit, zur Entfernung von nichtbasischen Stoffen mit etwas Äther durchgeschüttelt, alkalisiert und im Dampfstrom destilliert. Dabei gehen farblose, leicht bewegliche, in Mineralsäuren restlos lösliche und durch Alkalien wieder fallbare Öltröpfchen über, die sich durch sämtliche Reaktionen als *o*-Amino-acetophenon kennzeichnen. Es wurde sowohl in Form der Acetylverbindung (Schmp. 75.5–76°) als auch als *o*-Oxy-acetophenon identifiziert. Letzteres zeigte den bekannten Geruch und das charakteristische Verhalten gegen Eisenchlorid; zum Überfluß wurde es in Form des S. 557 erwähnten Natriumsalzes isoliert.

Ob *o*-Amino-acetophenon durch Hydrolyse von *o*-Aceto-phenylnitramin zugleich mit Salpetersäure gebildet wird (welche in diesem Fall, da sie nur eben nachweisbar ist, für Nitrierungs- oder Oxydationszwecke¹⁾ verbraucht werden müßte) oder ob es erst durch Einwirkung der Natronlauge auf die Diazoniumlösung entsteht, bleibe dahingestellt.

Ich überzeugte mich übrigens, daß auch bei Einwirkung 62-prozentiger Schwefelsäure auf Phenylnitramin unter den oben angegebenen Bedingungen neben *o*- und *p*-Nitranilin (sehr wenig) Anilin erzeugt wird.

Die wäßrige Schicht W₁ (s. o.) wurde mit Kohlendioxyd gesättigt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und dies wiederholt, bis keine organischen Stoffe mehr aufgenommen wurden. Die Natur der letzteren zu ermitteln, gelang nicht.

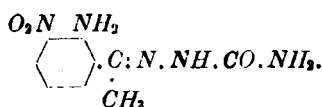
Resultat. Aus *o*-Aceto-phenylnitramin und 62-proz. Schwefelsäure wurden erhalten:

¹⁾ Diese Nebenreaktion wäre sehr gering, aber auch die Menge des *o*-Amino-acetophenons ist sehr gering (s. S. 562).

1. $C_6H_3(CO.CH_3)(NH_2)(NO_2)$ [1.2.3].
2. $C_6H_3(CO.CH_3)(NH_2)(NO_2)$ [1.2.5].
3. Diazoniumsalze (wahrscheinlich die von 1. und 2. und das von $o-C_6H_4(CO.CH_3)(NH_2)$ ¹⁾).
4. *o*-Amino-acetophenon (und Acetophenon??).
5. Wenig amorphe Säuren. Wenig unangegriffenes Aceto-phenyl-nitramin.

Quantitative Angaben sind wegen zu kleinen Versuchsmaßstabes nicht zu machen. Beim zweiten Versuch (S. 564) wurden aus 3 g Aceto-phenylnitramin 0.6—0.7 g von 1. und wenige Milligramm von 2. erhalten²⁾.

Semicarbazon des 3-Nitro-2-amino-1-acetophenons,



Unter den Bedingungen, unter welchen sich das Phenylhydrazon und das *p*-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins unschwer darstellen lassen (s. o.), sind die entsprechenden Abkömmlinge des Nitro-amino-acetophenons nicht isolierbar; natürlich soll nicht bestritten werden, daß auch sie unter geeigneteren Umständen zu erhalten sind.

Das entsprechende Semicarbazon entsteht zwar ziemlich rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch entzieht sich ein erheblicher Teil des Nitro-amino-acetophenons der Reaktion, wenn man nur die berechnete Menge Semicarbazid anwendet.

0.2 g des letzteren werden in 8 ccm Eisessig gelöst und eine ganz konzentrierte, mit 8—10 Tropfen gesättigtem Natriumacetat versetzte, wäßrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid hinzugefügt. Die ursprünglich goldgelbe Lösung färbt sich sogleich tiefer und scheidet innerhalb 24 Stunden (vielleicht schon früher) kompakte, goldgelbe³⁾ Prismen vom Schmp. 220° ab, welche abgesaugt und mit etwa 30-proz. Essigsäure gewaschen werden. Aus dem Filtrat krystallisieren beim Anspritzen mit Wasser weitere Mengen, die indes viel niedriger und unscharf schmelzen und unverändertes Ausgange-

¹⁾ Dies Diazoniumsalz aus $\text{C}_6\text{H}_4(NH_2)(CO.CH_3)$, die anderen aus 1. und 2.

+ HNO_3 entstanden; letztere nicht nachweisbar, weil zum Diazotieren verbraucht (s. S. 562).

²⁾ In Wirklichkeit mehr, aber es wurde viel durch Tierkohle adsorbiert.

³⁾ Bei einem Vorversuch, bei dem das Verhältnis von Eisessig zu Wasser wohl anders war, krystallisierte die gleich zu erwähnende rote Form aus.

material enthalten. Bei nochmaliger Behandlung ihrer eisessigsäuren Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat steigt auch ihr Schmelzpunkt auf 220°. Nach der gleichen Methode läßt sich die neuerdings erhaltene und die frühere Mutterlauge, nachdem die darin verbliebene Substanz mit Wasser ausgefällt ist, nachträglich in reines Semicarbazon verwandeln. Bei der Wiederholung wird es sich empfehlen, von vornherein einen beträchtlichen Überschuß von Semicarbazid zu verwenden.

Das Semicarbazon krystallisiert aus Eisessig in den schon erwähnten Formen oder bei rascherem Erkalten in hell goldgelben, seidenglänzenden Nadeln, die bei 223° — bereits etwas früher sinternd — mit roter Farbe schmelzen (Vorbild 205°). Wenn man sie von Zimmertemperatur an erhitzt, bemerkt man, daß sie sich bereits bei etwa 100° zu röten beginnen und bei 115—120° eine bei weiterem Erhitzen bleibende, scharlachrote Farbe annehmen. Die Erscheinung beruht darauf, daß das Semicarbazon in einer gelben und einer roten Form existiert, die sich wechselseitig in einander überführen lassen. Aus erkaltendem Eisessig, der kochend leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwer löst, erscheint es in goldgelben, glänzenden Prismen, aus Alkohol, der bei Siedetemperatur ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löst und bisweilen übersättigte Lösungen bildet, bei langsamer Abkühlung in dunkel orangeroten, glänzenden Nadelchen, bei raschem Erkalten als scharlachrotes, schweres, zu Boden sinkendes Krystallpulver. Aus kochendem Wasser, das nur spärliche Mengen aufnimmt, krystallisiert es beim Abkühlen reichlich (das Filtrat ist nur hellgelb) in seidenglänzenden, orangeroten Nadeln oder Wäzchen, denen öfters auch gelbe Nadeln beigemischt waren.

Die gelben Krystalle gehen nicht nur durch Erhitzen, sondern auch in Berührung mit Wasser oder verdünntem Alkohol in die roten über — z. B., wenn man sie in feinpulverigem Zustand auf einem Uhrglas an der Luft ausbreitet. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von äußeren Umständen ab und ist bisweilen so groß, daß die aus Eisessig erhaltenen gelben Prismen beim Auswaschen mit Wasser erst an einigen Punkten und innerhalb weniger Minuten durchweg orangerot werden.

Natronlauge, Soda und Ammoniak bewirken die Rötung sofort.

Die gelben Krystalle verwandeln sich augenblicklich in die roten, wenn man sie mit Ammoniakdämpfen behaucht — die roten äußerst rasch in die gelben, wenn man sie mit Eisessig oder wasserfreier Ameisensäure betupft.

Verdünnte Schwefelsäure verändert die Farbe der roten Krystalle nicht; beim Erwärmen lösen sie sich unter Rückbildung von Aceto-o-nitranilin (Hydrolyse), das übrigens nicht isoliert wurde.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Semicarbazon farblos auf; beim Verdünnen mit Wasser fallen gelbe Krystallflocken oder hellrote Nadelchen aus. Tritt das Wasser nur langsam hinzu, indem die schwefelsaure Lösung auf einem Uhrglas der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wird, so besteht die Abscheidung aus feinen, seidenglänzenden, goldgelben Nadeln. Ob hier das unveränderte Semicarbazon vorliegt, war wegen Substanzmangel nicht zu entscheiden.

Zum Zweck der Analyse wurde das aus Eisessig erhaltene Präparat fein gepulvert auf einem Uhrglas mit Wasser, dem zu besserer Benetzung einige Tropfen Alkohol zugesetzt waren, verrieben, die alsbald rot werdenden Nadeln so lange an der Luft belassen, bis sich ihre Farbe nicht mehr vertieft und über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. H. Weil in München.

6.274 mg Sbst.: 10.49 mg CO₂, 2.485 mg H₂O. — 3.75 mg Sbst.: 0.918 ccm N (19.5°, 717 mm). — 3.8 mg Sbst.: 0.8325 ccm N (24°, 703 mm).

C₉H₁₁N₅O₃. Ber. C 45.57, H 4.64, N 29.54.

Gef. » 45.58, » 4.40, » 26.32, 26.82¹⁾.

Chlorimid des Aceto-phenylnitramins, C₆H₄(CO.CH₃).NCl.NO₂.

0.08 g ganz reines Aceto-phenylnitramin werden in 10 ccm Eisessig gelöst, in 240 ccm lauwarmes Wasser gegossen, sogleich auf 0° abgekühlt und so lange tropfenweis mit frischer, stark verdünnter Chlorkalklösung versetzt, bis eben deutlicher Geruch nach Chlor auftritt. Die Lösung färbt sich schon nach Zusatz der ersten 8—9 Tropfen tief goldgelb, bleibt aber klar, um bei weiterem Zusatz plötzlich hell citronengelbe, voluminöse Krystallflocken abzuscheiden. Man saugt die dauernd auf 0° gehaltene Lösung sofort ab (hellgelbes Filtrat F), wäscht mit Eiswasser, dann mit normaler Soda, bis der Ablauf auf Lackmus alkalisch reagiert, zum Schluß wieder mit Eiswasser und streicht auf Ton. Hellgoldgelbe, ganz harzfreie, in Wasser sehr wenig lösliche Krystalle, deren Reaktionen unmittelbar nach dem Absaugen (mit äußerst geringen Substanzmengen) festgestellt wurden:

1. Sie riechen nicht nach Chlorkalk²⁾, weder beim Erwärmen für sich, noch mit Wasser.

2. Einige Körnchen mit neutraler Jodkalium-Stärkelösung verrieben, färben diese schon nach wenigen Sekunden tief blau³⁾.

¹⁾ Vergl. die Fußnote S. 560.

²⁾ Bei Verwendung etwas unreinen Nitramins und von etwas mehr Chlorkalk fiel das Chlorimid ölig aus und mußte mit Äther extrahiert werden. Der mit Eiswasser, Soda usw. gereinigte Rückstand roch deutlich Chlorkalk-ähnlich.

³⁾ Ich wiederholte die Reaktion in Zeitabständen von etwa je 4 Monaten. Sie wurde immer schwächer. Nach 2 Jahren schien die Umlagerung in Chlor-aceto-nitranilin zum größten Teil vollendet zu sein: eine kleine Probe bläute

3. Wenn man ein wenig der pulverisierten Krystalle auf den Boden eines ganz kleinen Reagensgläschens bringt und ein angefeuchtetes Jodkalium-Stärkepapier vorsichtig über die Oberfläche hängt, so wird dieses nicht blau, dagegen tritt nach kurzer Zeit schwache, beim Erwärmen intensive Bläuung ein, wenn die am Boden befindliche Substanz mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet wird.

4. Kocht man eine wäßrige Suspension der Krystalle 1—1½ Min., so entsteht eine klare Lösung, die nach dem Erkalten Jodkalium-Stärke nicht mehr bläut. Aus der abgekühlten Lösung krystallisieren goldgelbe Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser ein hell goldgelbes, wieder mit gelben Nadelchen durchsetztes Destillat (5—6 Tropfen) liefern. Durch das kochende Wasser ist das Chlorimid in die unten zu besprechenden Chlor-aceto-nitraniline umgelagert worden.

5. Die alkoholische Lösung der Krystalle färbt sich auf Zusatz einer sehr konzentrierten, wäßrigen Lösung von salzsaurem *p*-Phenylendiamin nach 10—20 Sekunden grün, dann olivgrün und in einigen Minuten rötlichbraun. Alkoholische Dimethylanilin-Lösung färbt nicht.

F (s. S. 569) wird sofort nach dem Filtrieren des Chlorimids, also fast noch bei 0° ausgeäthert, das Extrakt erst mit Eiswasser, dann bis zur alkalischen Reaktion mit normaler Soda von 0°, dann wieder mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther möglichst rasch im Schwimmexsiccator unter dauerndem Evakuieren in flacher Schale verdunstet, was etwa 20 Minuten beansprucht. Der bräunlich gelbe Rückstand — zum Teil unmittelbar, zum Teil beim Reiben mit dem Glasstab und teilweise auch dann erst nach Stunden krystallinisch erstarrend — ist ein wenig harzig, riecht nicht oder kaum nach Chlorkalk und bläut Jodkalium-Stärke stark, auch noch nach 6 Stdn., dagegen nicht mehr am andern Morgen, d. h. nach etwa 24 Stunden. Die Umlagerung vollzieht sich also bei dem

Jodkalium-Stärke-Lösung zwar deutlich, aber nicht mehr stark und erst nach 1—2 Minuten. Ich goß von den am Boden liegenden und trotz Verreibens großenteils ungelöst bleibenden Kryställchen ab, wusch anhaftende Jodkaliumlösung durch Dekantieren sehr gründlich aus und prüfte den Bodensatz von neuem. Er war tiefer gelb als das frische Chlorimid und färbte Jodkalium-Stärke-Lösung auch nach 24-stündigem Stehen nicht. Der Bodensatz war also frei von Chlorimid und dürfte zur Hauptsache aus Chlor-aceto-*o*-nitranilin bestanden haben (s. S. 572). Genauere Untersuchung war mir nicht mehr möglich.

unreineren, aus Filtrat F erhaltenen Präparat anscheinend außerordentlich viel schneller als beim reinen¹⁾).

Umlagerung des Aceto-phenylnitramin-chlorimids in Chlor-aceto-nitraniline,
 $C_6H_4(CO.CH_3).NCl.NO_2 \rightarrow C_6H_3Cl(CO.CH_3)(NH_2).NO_2.$

Bei mehrfach wiederholter Darstellung des Chlorimids gelang es nicht mehr, das Präparat mit den oben (S. 569) angegebenen Eigenschaften zu erhalten; die Krystallflocken waren stärker gelb und bläuten Jodkalium-Stärke-Lösung viel schwächer als das ältere Präparat bei den verschiedenen Versuchen in wechselndem Grad, in einem Fall garnicht. Bei kurzem Kochen mit Wasser gingen die unscharf (bei 90—105° oder noch höher) schmelzenden²⁾ Krystalle in Lösung und schieden sich beim Erkalten in gelben Nadeln aus, die als Chlor-aceto-o-nitranilin (s. unten) erkannt wurden. Aus dem Filtrat der unscharf schmelzenden Krystallflocken krystallisierten — oft schon vor Beendigung der Filtration — weitere Mengen dieser Base in fast reinem Zustand (Schmp. 136—138°) aus.

Unbeabsichtigterweise hatte sich die Umlagerung des Chlorimids bei diesen (1914 ausgeführten) Versuchen³⁾ offenbar schon während der Darstellung in mehr oder minder großem Betrag vollzogen.

Zur vollständigen Durchführung des Umlagerungsprozesses verfährt man folgendermaßen:

Die nach obiger Vorschrift (S. 569) bei 0°, später meist bei 6° dargestellten Krystallflocken⁴⁾ (0.14 g aus 0.2 g Chlorimid) werden

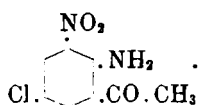
¹⁾ Ich stellte vergleichshalber März 1913 etwas Phenylnitramin-chlorimid (B. 27, 376 [1894]) dar, das sich seiner Unbeständigkeit wegen der Reinigung entzieht. Es wurde als dunkelbraunes, zum Teil mit Kryställchen durchsetztes (in wenigen Tagen fast völlig zu gelben, glänzenden Nadeln erstarrendes) Öl erhalten. Es roch diesmal nicht Chlorkalk-ähnlich, löste sich größtenteils mit gelber Farbe in heißem Wasser und krystallisierte beim Erkalten in gelben Nadeln wieder aus. Das Chlorimid hatte sich im vorliegenden Fall offenbar schon während der Aufarbeitung in Chlor-nitranilin (l. c. S. 377) umgelagert.

²⁾ Wechselnd je nach der Temperatur der Chlorierung, die einmal bei 17°, dreimal bei 6°, also höher lag als bei dem Versuch S. 569.

³⁾ Der S. 569 beschriebene Versuch wurde (wiederholt) im März 1913 ausgeführt. Aus dem im Text angeführten Grund konnte keine Analyse des Chlorimids ausgeführt werden.

⁴⁾ Die sich während oder bald nach der Filtration noch ausscheidenden Anteile (ca. 0.02 g) vom ungefähren Schmp. 137°, fast reines Chloraceto-o-nitranilin (s. o.), werden mit obigen Krystallflocken vereinigt. Das Filtrat enthält so wenig Substanz, daß es vernachlässigt wurde.

nach der Behandlung mit Soda (s. S. 569) so lange mit Wasser gekocht, bis eine Probe der bald klaren Lösung nach dem Erkalten Jodkalium-Stärkepapier nicht mehr bläut und dann mit strömendem Dampf behandelt, bis einige Tropfen des Destillats nach dem Diazotieren α -Naphtholat nicht mehr röten, was sehr lange Zeit in Anspruch nimmt (Destillationsrückstand = R). Zuerst gehen verhältnismäßig wenig feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 138° über, die man durch rechtzeitige Filtration entfernt, dann eine klare, gelbe, zum Schluß farblose Flüssigkeit. Man extrahiert letztere mit Äther, destilliert diesen ohne zu trocknen ab, bringt den Rückstand durch Umlösen aus heißem Alkohol ebenfalls auf den ungefähren Schmp. 137 — 138° und löst die vereinigten Krystalle aus kochendem Alkohol um. Das so erhaltene Präparat ist reines Chlor-aceto-*o*-nitranilin ¹⁾,



Es bildet (aus rasch erkaltendem Alkohol) hell orangegelbe, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 142 — 143° . Kochender Alkohol löst ziemlich leicht, kalter sehr schwer, Wasser in der Kälte äußerst schwer, siedend erheblich leichter, Äther, Benzol und besonders Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht. Alle diese Lösungen sind gelb. Die Dampflichkeit ergibt sich aus der Darstellungsweise.

Rauchende Salzsäure nimmt es, wenn auch schwer, mit goldgelber Farbe auf und setzt es beim Verdünnen mit Wasser in hellgelben Krystallflocken wieder ab (Hydrolyse).

Verreibt man fein gepulvertes Chlor-aceto-*o*-nitranilin mit angesäuertem Wasser und fügt etwas verdünnte Nitritlösung hinzu, so erhält man nach kurzem und schwachem Erwärmen eine farblose, klare Diazoniumlösung, die mit α -Naphtholat sehr intensiv blautichig rot (Fuchsin-ähnlich) kuppelt.

Reduziert man einige Kryställchen der Base mit Zinkstaub und kochender, verdünnter Salzsäure bis zur Entfärbung, so erhält man ein farbloses Filtrat, das, wenn nötig, durch Abkochen konzentriert, nach dem Erkalten auf Zusatz von Eisenchlorid rot wird und sehr dunkle, rotbraune Flocken abscheidet — ähnlich wie das oben (S. 563) beschriebene Reduktionsprodukt des Aceto-*o*-nitranilins ²⁾.

¹⁾ Vergl. S. 541, Fußnote 2.

²⁾ In α -Naphtholat gegossen, rötet sich das Zinkfiltrat. Ähnlich verhält sich *o*-Nitranilin, wenn man es in obiger Weise reduziert und dann diazotiert.

Mikro-Analyse (nach Pregl) des Chlor-aceto-*o*-nitranilins
(von Dr. H. Weil, München).

7.152 mg Sbst.: 4.735 mg AgCl.

Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.38.

Der Rückstand der Dampfdestillation R (s. S. 572) — auf dem Wasserbad eingeengt und siedend von einer minimalen pulverigen Ausscheidung filtriert — scheidet beim Erkalten sehr geringe, zur Analyse nicht ausreichende Mengen fast harzfreier Krystalle aus. Abgesaugt, mit Wasser gewaschen und einmal aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bilden sie schwach gelbliche, feine, seideglänzende Nadelchen, die sich in siedendem Wasser mäßig leicht, in kaltem äußerst schwer mit gelber Farbe lösen und in ihren Eigenschaften an *p*-Nitranilin erinnern. Aller Wahrscheinlichkeit nach stellen sie:

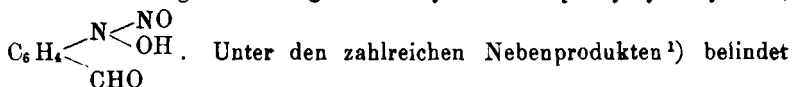


dar.

Diazotiert man sie nach obiger Vorschrift (s. S. 572), so entsteht eine farblose Diazoniumlösung, die mit α -Naphtholat ein höchst intensives Indigblau erzeugt. Eine kleine Probe der Krystalle gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und kochender verdünnter Schwefelsäure eine farblose Lösung, die sich (nach dem Erkalten) auf Zusatz von wenig stark verdünntem Eisenchlorid blau färbt; beim Kochen schlägt die Nuance unter Entwicklung sehr deutlichen Chinongeruchs in Grün und dann schmutziges Braunrot um. Wie man sieht, erinnert das dampfunflüchtige Umlagerungsprodukt des Aceto-phenylnitramin-chlorimids in auffallendster Weise an das oben (S. 564) beschriebene, ebenfalls dampfunflüchtige Umlagerungsprodukt des Aceto-phenylnitramins.

Ueber die Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure (23 %) auf Anthranil.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil entsteht in vorwiegender Menge *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin,



sich auch eine (ungereinigt) bei etwa 60° schmelzende Säure von bisher unbekannter Natur. Sie krystallisiert allmählich aus dem Wasch-

¹⁾ Bamberger und Lublin, B. 42, 1684 [1909]; Bamberger und Fodor, ibid. 43, 3325, 3326 [1910].

wasser des Nitrosamins in seideglänzenden, farblosen Nadeln aus, aber in so winziger Menge, daß sie früher nicht einmal bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert werden konnte. Inzwischen habe ich genügend gesammelt, um feststellen zu können, daß sie in reinem Zustande bei 69—70° schmilzt und identisch mit jener Säure »M« ist, die bei der Digestion des rohen *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins mit verdünnter Schwefelsäure neben *o*-Nitroso-benzaldehyd und Diazoniumsalzen aufgefunden wird¹⁾. Die Vermutung, daß die gleiche Säure auch aus dem ersten Filtrat²⁾ des *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins zu erhalten sei, erwies sich bei neuerdings vorgenommener Untersuchung als zutreffend. Man erhält die Säure aus dem Ätherextrakt »A«³⁾, wenn man es zur Entfernung etwa noch vorhandener Diazoniumsalze mit etwas Eiswasser wäscht, einige Male mit verdünntem Ammoniak durchschüttelt und den ammoniakalischen Auszug an der Luft verdunsten läßt. Der braune Rückstand wird mit ammoniakhaltigem Wasser verrieben und die von ziemlich viel braunem Pulver abfiltrierte Lösung mit Salzsäure gefällt (Filtrat = J). Der teilweise krystallinische, mit Wasser ausgewaschene, braune Niederschlag ist leicht zu reinigen, indem man ihn (portionenweis) in wenig kochendem Wasser löst, von viel braunschwarzem Harz durch ein Naßfilter trennt und das schwach gelbliche Filtrat jedesmal erkalten läßt. Es setzt alsdann seideglänzende, feine, konstant bei 69—70° schmelzende Nadeln ab, die an der Hand eines Vergleichspräparats mit obiger Säure »M« identifiziert wurden. Unter Berücksichtigung des aus dem Filtrat J durch Ätherextraktion gewinnbaren Anteils werden aus »A« annähernd 0.08 g in fast reinem Zustande erhalten. Die Gesamtausbeute an rohem M aus 3 g Anthranil beträgt nahezu 0.3 g⁴⁾, wovon 0.09 g bei 66—69° (aus S⁵⁾), 0.15 g bei 65—67° bezw.

¹⁾ Bamberger und Fodor, l. c. 3326, 3327, 3329, 3330.

²⁾ Bamberger und Lublin, B. 42, 1690, 1697 [1909].

³⁾ l. c. 1699. Aus diesem »A« wurde einmal ganz wenig einer in glänzenden, hellgelben, bei 130—131° (konstant?) schmelzenden Nadeln krystallisierenden Säure erhalten. A wurde mit Soda extrahiert, angesäuert und die harzig ausfallenden Säuren mit Dampf gebrochen destilliert. Die bei 130° schmelzende Säure fand sich in der zweiten Fraktion. Sie ist sehr leicht in heißem Wasser löslich.

⁴⁾ In anderen Fällen nur 0.2—0.25 g. Leider habe ich zur Zeit der 1909 mit Lublin veröffentlichten Versuche (B. 42, 1676 [1909]) noch nichts von diesem Umwandlungsprodukt des Anthranils gewußt, sonst hätte ich mehr sammeln und es genauer untersuchen können.

⁵⁾ Bamberger und Fodor, B. 43, 3329 [1910].

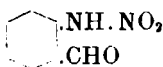
52—60° (aus L¹⁾), 0.08 g bei 69° (aus »A«) schmelzen. Bei der Reinigung geht verhältnismäßig viel verloren.

Da die Verarbeitung der aus Anthranil, Natriumnitrit und 23-prozentiger Salzsäure entstehenden Reaktionsprodukte eine ziemlich heikle Operation ist, vervollständige ich die früher²⁾ empfohlenen Maßregeln durch folgende Hinweise:

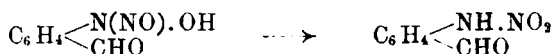
Es ist ratsam, während des Turbinierens³⁾ einen Luftstrom über die Oberfläche der Flüssigkeit zu saugen, um die salpetrige Säure, die sowohl auf *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin⁴⁾ als auf »M« (s. unten) zerstörend wirkt, dem Reaktionsbereich möglichst rasch zu entziehen⁵⁾.

Damit das rohe Nitrosamin sehr schnell mit Natronlauge verrieben werden kann, bringe man es sofort mit einem Hornspatel in eine Reibschale, in der sich die gekühlte Lauge befindet und spritze die letzten, am Filter haftenden Anteile mit wenig Eiswasser ab. Ein Teil der Lauge ist zum Auflösen etwa am Trichter sitzender Reste zurückzubehalten. Bei Nichtbeachtung dieser unscheinbaren Dinge kommt es vor, daß sich ein Teil des Nitrosamins zersetzt und alsdann nicht mehr vollständig von der Lauge aufgenommen wird.

»M« ist als das noch unbekannte *o*-Aldehydo-phenylnitramin,



erkannt worden⁶⁾. Vor der Beschreibung seiner Eigenschaften ist noch zu erörtern, ob es neben oder aus *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin entsteht. Da eine durch Wasserstoff-Ionen oder salpetrige Säure bewirkte Umlagerung im Sinne der Zeichen:



¹⁾ l. c. S. 3330. Das ätherische Extrakt von »L« habe ich diesmal mit Ammoniak durchgeschüttelt und aus dem mit Salzsäure angesäuerten Auszug M durch Abfiltrieren und den Rest durch Ausäthern gewonnen.

²⁾ B. 42, 1690 usw. [1909]. Das Auswaschen mit Salzsäure (S. 1690) ist für die Gewinnung von M unnötig. Ferner B. 43, 3325—3327 [1910].

³⁾ B. 42, 1690 [1909].

⁴⁾ ibid. 1695.

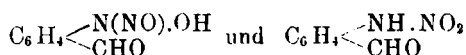
⁵⁾ Vergl. S. 549 der heutigen Mitteilung.

⁶⁾ Dasselbe entsteht in sehr geringer Menge (doch rein isolierbar) auch bei Behandlung von Anthranil mit Natriumnitrit und 20-prozentiger Schwefelsäure bei 0°. Zugleich entsteht dabei ein krystallisierter Stoff von neutralem Charakter, der vielleicht dem *o*-Nitroso-benzaldehyd nahesteht.

nicht ausgeschlossen ist, wurde das Kaliumsalz¹⁾ des *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamins öfter aus kochendem Alkohol umkristallisiert, die Mutterlaugen jedesmal mit Äther gefällt und die einzelnen Salzfraktionen nach den Angaben von Bamberger und Fodor²⁾ mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt³⁾. Unter diesen Umständen wird das *rohe* Nitrosamin, wie erinnerlich, unter Bildung von *o*-Nitroso-benzaldehyd:



zerstört und gleichzeitig (neben Diazoniumsalzen) *o*-Aldehydo-phenylnitramin (Säure »M«) erhalten. Der Beweis, daß das letztere neben — nicht aber aus — *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin erzeugt wird, konnte leider nicht sicher erbracht werden. Welche von den verschiedenen Fraktionen des Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin-Kaliums auch verwendet wurde, stets ließ sich, in mehr oder minder großem Betrag, neben dem aus dem Nitrosamin stammenden *o*-Nitrosobenzaldehyd auch *o*-Aldehydo-phenylnitramin isolieren. Gleichwohl vermute⁵⁾ ich, daß dies bereits in dem aus Anthranil und salpetriger Säure erhaltenen »Roh-Nitrosamin« präformiert ist und der Nachweis dieser Tatsache nur an der Schwierigkeit scheitert, die beiden Isomeren:



bezw. ihre Kaliumsalze⁶⁾ scharf von einander zu trennen. Die Menge des *o*-Aldehydo-phenylnitramins scheint besonders erheblich, wenn rohes, nicht über das Kaliumsalz gereinigtes Nitrosamin der Zersetzung mit Schwefelsäure unterworfen wird. Um die Reinheit der einzelnen

1) Bamberger und Lublin, B. 42, 1691 [1909]. Zur Umwandlung in das Kaliumsalz filtriere man die alkoholische Lösung nicht durch ein Faltenfilterchen, sondern sauge sie so rasch als möglich ab, da sonst teilweise Zersetzung eintreten kann. Die Ausbeute an rohem Kaliumsalz inklusive der aus der alkoholischen Mutterlauge mit Äther gefällten Teile schwankte zwischen 2 und 2.5 g (Durchschnitt 2.3 g) aus 3 g Anthranil.

2) B. 43, 3326 [1910].

3) Wobei die Entstehung von etwas HNO_2 (mit eingehängtem Jodkalium-Stärke-Papier nachweisbar) unvermeidlich ist.

4) Bei gewissen Isonitraminen wird die Gruppe $(\text{N}_2\text{O}_2\text{H})$ als $(\text{HNO})_2$ abgespalten. Siehe Cusmano, C. 1913, II, 501.

5) Ich spreche diese Vermutung mit größtem Vorbehalt aus.

6) Obwohl sich $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH}\cdot\text{NO}_2 \\ \diagdown \text{CHO} \end{array}$ leicht in alkoholischem Kali löst.

Kaliumsalz-Fractionen¹⁾ zu kontrollieren, wurde jedesmal eine Probe der wäßrigen Lösung mit Metaphosphorsäure gefällt und der Schmelzpunkt der ausgeschiedenen Säure bestimmt. Die Zahlen schwankten zwischen 48.5° und 54—55°²⁾ — wohl ein Zeichen, daß dem rohen, restlos in Alkalien und Ammoniak löslichen *o*-Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin von vornherein etwas *o*-Aldehydo-phenylnitramin beigemischt ist. Mischt man die reinsten, d. h. am häufigsten über das Kaliumsalz gereinigten Präparate des Nitrosamins mit reinem *o*-Aldehydo-phenylnitramin, so beträgt die Schmelzpunktsdepression nur einige Grade. Ein Mittel zum Nachweis geringer Mengen Nitramin im Nitrosamin war leider nicht zu finden; das Umgekehrte bietet (mittels der Äther-Eisen-Reaktion) keine Schwierigkeiten.

Der Charakteristik des *o*-Aldehydo-phenylnitramins sei noch die Bemerkung vorausgeschickt, daß sich bei der Einwirkung von Nitrit und 23-prozentiger Salzsäure auf Anthranil noch ein bisher unerwähntes *Nebenprodukt* bildet, dessen Untersuchung aus Mangel an Material unterbleiben mußte. Man erhält es, wenn man das alkoholische Filtrat des rohen Aldehydo-nitroso-phenylhydroxylamin-Kaliums³⁾ mit Äther fällt, absaugt und die Mutterlauge im Vakuum abdestilliert. Der mit etwas absolutem Alkohol gewaschene, rötlichbraune Rückstand gibt beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge an diese eine Säure ab, die beim Ansäuern der zuvor filtrierten Lösung in amorphen, schmutzig-braunen Flocken wieder ausfällt. Der in der Lauge unlösliche Teil — 0.28 g aus 16.3 g Anthranil (viermal je 3 g, einmal 4.3 g) — schmilzt direkt bei 106—107°, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol bei 108—109°⁴⁾ (0.18 g) zu einer braunen Flüssigkeit, krystallisiert aus Wasser in feinen, seidenglänzenden, verfilzten, fast⁵⁾ farblosen Nadeln und löst sich weder in Mineralsäuren, noch in Ätzlauge. In kochendem Alkohol ist er leicht, in kaltem schwer, in Wasser selbst bei Siedetemperatur schwer löslich. Salzsäures *p*-Nitro-phenylhydrazin fällt aus einer wäßrigen Lösung ein hellorange-

¹⁾ Das rohe Kaliumsalz (B. 42, 1691 [1909]) beginnt sich in der Regel schon nach wenigen Tagen etwas zu verändern; das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte blieb wochenlang (äußerlich) gleich aussehend. In einem Falle wurden bei der Zersetzung des rohen Kaliumsalzes mit Schwefelsäure außer *o*-Nitroso-benzaldehyd und *o*-Aldehydo-phenylnitramin auch die zugleich entstehenden Diazoniumsalze (B. 43, 3330 [1910]) in Form des Azofarbstoffs bezw. des Oxynaphthyl-oxindazols (l. c.) isoliert. Die beste Ausbeute an *o*-Nitroso-benzaldehyd betrug 0.41 g (Schmp. 109°) aus 1.75 g Kaliumsalz.

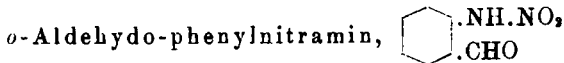
²⁾ Bamberger und Lublin haben (B. 42, 1692 [1909]) den Schmelzpunkt zu 52.5° angegeben; die ganz reine Säure dürfte einige Grad höher schmelzen.

³⁾ B. 42, 1691 [1909].

⁴⁾ Wegen Substanzmangel nicht bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert.

⁵⁾ Wenn rein, wohl ganz farblos.

bis goldgelbes Hydrazon, das auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge nur zum geringen Teil, bei nachfolgendem Zusatz von Alkohol leicht und vollständig mit tief violetter, fuchsinähnlicher Farbe in Lösung geht. Die wäßrige Lösung dieses Nebenprodukts riecht beim Kochen nicht stechend. Dadurch und auch im übrigen unterscheidet es sich von dem (nicht sehr viel höher schmelzenden) *o*-Nitroso-benzaldehyd. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheint es sich in eine Säure umzuwandeln.



Diese Säure ist so schwer zugänglich, daß sich ihre Untersuchung auf ein sehr bescheidenes Maß beschränken mußte.

Zur Reinigung des vom *o*-Nitroso-benzaldehyd mit verdünnter Sodalösung getrennten Rohprodukts¹⁾ empfiehlt es sich²⁾ — vorausgesetzt, daß nicht zu geringe Quantitäten (mindestens 0.1 g) zur Verfügung stehen —, seine ammoniakalische Lösung stufenweise erst mit $\frac{n}{2}$, dann mit 2*n*-Salzsäure zu fällen; die Verunreinigungen befinden sich in den ersten Niederschlägen. Zum Umkrystallisieren kleiner Mengen (6–8 mg) verwendete ich kochendes Wasser oder Tetrachlorkohlenstoff. Auch Anspritzen der Acetonlösung mit Wasser oder der ätherischen Lösung mit Gasolin erwies sich als zweckmäßig.

o-Aldehydo-phenylnitramin krystallisiert aus erkaltendem Wasser in farblosen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 69–70°. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und besonders Aceton; leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser; schwer in Gasolin; leicht in siedendem, schwer in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren eignet sich letzterer oder kochendes Wasser³⁾ oder sehr wenig heißer Alkohol.

Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung nehmen das Nitramin unschwer auf. Seine wäßrige Lösung rötet Lackmus und wird weder durch Eisenchlorid gefärbt, noch reduziert sie Fehlingsches Reagens. Silbernitrat fällt aus der zuvor neutralisierten Lösung ein weißes Salz.

Das Präparat ist jahrelang (im Dunkeln) haltbar.

Mikro-Analyse (nach Pregl) von Dr. Potschiwauscheg.

5.45 mg Sbst.: 10.12 mg CO₂, 1.8 mg H₂O. — 3.16 mg Sbst.: 0.485 ccm N (18°, 712 mm). — 7.73 mg Sbst.: 1.166 ccm N (18°, 712 mm).

C₇H₆N₂O₂. Ber. C 50.61, H 3.60, N 16.86.

Gef. » 50.64, » 3.69, » 16.87, 16.77.

¹⁾ B. 43, 3327, 3329 [1910].

²⁾ Das gilt speziell für die unreinen Anteile aus »L.« 5, S. 571, Note 3.

³⁾ Siehe die Einschränkung oben im Text.

Wie Phenylnitramin und *o*-Aceto-phenylnitramin ist auch *o*-Aldehydo-phenylnitramin (wenigstens zum Teil) unzersetzt, wenn auch schwer, mit Wasserdampf flüchtig. Kocht man seine wäßrige Lösung 1—1½ Minuten im Reagensglas, so erhält man, ohne daß Geruch nach Salicylaldehyd oder Gelbfärbung eintritt, ein farbloses Destillat (7—8 Tropfen), das alle unten für die Säure angegebenen, charakteristischen Reaktionen zeigt; die Hauptmenge krystallisiert aus der rückständigen Lösung unverändert aus.

Reaktionen des *o*-Aldehydo-phenylnitramins¹⁾.

1. Fügt man zur wäßrigen Lösung salzsaures *p*-Nitro-phenylhydrazin, so scheidet sich sofort in reichlicher Menge ein krystallinisches, schwefelarsen-gelbes Hydrazon aus, das auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Ätzlauge mit blautichig-roter, intensiver Farbe in Lösung geht und beim Ansäuern in gelben Krystallflocken wieder ausfällt. Bei sehr geringer Konzentration tritt nur eine Trübung ein, die sich erst beim Stehen, schneller beim Erwärmen zusammenballt.

Suspendiert man das frisch gefällte, noch filterfeuchte Nitro-phenylhydrazon in etwas Wasser und fügt einige Tropfen doppeltnormaler Soda hinzu, so löst es sich zum Teil mit orangeroter Farbe auf, die sich beim Erhitzen zu Dunkelrot vertieft. Beim Abkühlen hellt sich die Lösung wieder zu Orange auf und beim Reiben erscheinen glänzende, unter dem Mikroskop als goldgelbe Nadeln erkennbare Kryställchen. Die Erscheinungen sind also ganz ähnlich den beim *p*-Nitro-phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins (S. 560) beschriebenen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das (ungereinigte) *p*-Nitro-phenylhydrazon mit tieferer Farbe.

Phenylhydrazin-chlorhydrat fällt aus der wäßrigen Lösung des *o*-Aldehydo-phenylnitramins hell schwefelgelbe Krystallflocken, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit indigblauer Farbe lösen; beim Verdünnen mit Wasser wird diese Lösung gelb und erfüllt sich mit braunen Flocken. Ätzalkalisches Wasser löst das Phenylhydrazon sehr leicht farblos auf; beim Ansäuern fällt es wieder in gelben Krystallflocken aus (vergl. S. 559 das sich gleichartig verhaltende Phenylhydrazon des *o*-Aceto-phenylnitramins).

¹⁾ Über den Versuchsmaßstab vergl. die Fußnote 3 S. 555, ferner Fußnote 3 auf S. 543 und Note 4 auf S. 574.

2. Die wäßrige, mit Silbernitrat, Ammoniak und *einigen Tropfen Ätzlauge* versetzte Lösung wird schon nach *kurzem Kochen* (15—20 Sek.) schwarz. Durch dieses Reduktionsvermögen unterscheidet sich das Aldehydo-phenylnitramin vom Aceto-phenylnitramin (vergl. S. 555).

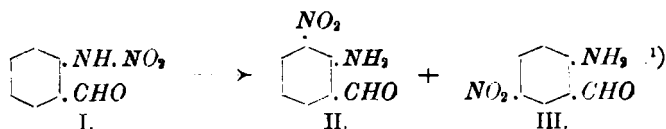
3. *Ganz wenig* Zinkstaub erzeugt in der eisessigsäuren, etwas α -Naphthylamin enthaltenden Lösung sehr bald ein tiefes Violett (empfindliche Reaktion).

Bei dem (ohne Zink) ausgeführten Blindversuch tritt auch nach 20 Stunden keine Veränderung ein; die Färbung ist also nicht durch Abspaltung von salpetriger Säure bedingt (vergl. S. 555).

4. Die Reduktion des Aldehydo-phenylnitramins zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds bzw. die Umwandlung des letzteren in Salicylaldehyd läßt sich hübsch beobachten, wenn man die wäßrige Lösung des Nitramins nach Zusatz von etwas Metaphosphorsäure oder verdünnter Essigsäure¹⁾ mit wenigen Tropfen einprozentiger Nitritlösung diazotiert. Nach kurzem und schwachem Erwärmen tritt, wenn man eine Probe in α -Naphtholat gießt, das für diazotierten *o*-Amino-benzaldehyd charakteristische, äußerst tiefe, bald verblassende Rot auf. Kocht man den Rest der Lösung, so erhält man ein farbloses Destillat, das rein und stark nach Salicylaldehyd riecht und dessen Eisenreaktion in typischer Weise zeigt. Bei Verwendung von relativ viel (7—8 mg) Nitramin ist das Destillat mit farblosen Öltröpfchen des genannten Aldehyds durchsetzt.

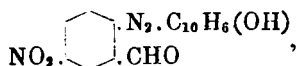
5. Die Reduktion des Nitramins zum Diazoniumsalz des *o*-Amino-benzaldehyds kann auch durch Zinkstaub bewirkt werden: schüttelt man die gesättigte, mit etwas Essigsäure angesäuerte Lösung des Aldehydo-phenylnitramins $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Min. mit *ganz wenig* Zinkstaub und gießt die filtrierte Lösung sofort in soviel alkalische α -Naphtholatlösung, daß alles Zinkhydroxyd verschwindet, so tritt ein sehr deutliches, bald verblassendes Rot auf.

¹⁾ Nimmt man statt dieser Säure verdünnte Schwefelsäure, die zugleich umlagernd wirkt (vergl. S. 581), so wird die Erscheinung in ganz ähnlicher Weise getrübt, wie dies S. 555 und 556 unter 3. bei den Reaktionen des Aceto-phenylnitramins geschildert ist. Der einzige Unterschied besteht darin daß im vorliegenden Fall die (nicht intensive) Kupplungsfarbe des intermediär erzeugten Farbstoffs verblaßt, was bei dem zitierten Aceto-phenylnitramin-Versuch selbstredend nicht der Fall ist. Erwärmt man $C_6H_5.NH.NO_2$ schwach mit verdünnter Schwefelsäure und gießt dann die gelbe Lösung in α -Naphtholat, so tritt intensives Violettrot auf — ganz ähnlich wie bei diazotiertem Nitranilin, siehe B. 26, 490 [1893].

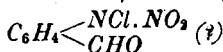
Umlagerung des *o*-Aldehydo-phenylnitramins,

Eine reichliche Federmesserspitze wird im Reagenrohr mit Wasser und einigen Tropfen doppelt normaler Schwefelsäure unter stetiger Erneuerung des übergehenden Wassers so lange am Mikrokühler gekocht, bis das Destillat farblos ist und nach dem Diazotieren mit α -Naphtholat nicht mehr kuppelt. Das (etwas Salicylaldehyd enthaltende) goldgelbe Destillat wird ausgeäthert, das Extrakt zur Trockne gebracht und der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisiert. Man erhält in winziger Menge goldgelbe Nadeln, die vermutlich als Aldehydo-*o*-nitranilin (II.) anzusprechen sind. Mit salzsäurehaltigem Wasser und äußerst verdünnter Nitritlösung kurze Zeit schwach erwärmt, ergeben sie eine farblose Diazoniumlösung, die mit α -Naphtholat eine intensive violette, äußerst rasch in Rotbraun übergehende Färbung erzeugt.

Der Rückstand der Dampfdestillation, kochend von einigen braunen Flocken abfiltriert, ist hell citronengelb und trübt sich beim Erkalten. Wahrscheinlich enthält er Aldehydo-*p*-nitranilin (III.). Durch kurzes und schwaches Erwärmen mit einigen Tropfen 1-proz. Nitritlösung bis zur Farblosigkeit diazotiert und in α -Naphtholat gegossen, gibt er ein dunkles Blau¹⁾, das äußerst rasch über eine lackmusartige Zwischenfarbe in Gelbbraun übergeht. Vermutlich entsteht ein Azofarbstoff



der sich von selbst zu einem nitrierten Oxynaphthyl-*Iz*-*C*-oxyindazol umlagert²⁾.

Einwirkung von Chlorkalk auf *o*-Aldehydo-phenylnitramin.

Zur wäßrigen, auf 0° abgekühlten und mit etwas 10-proz. Essigsäure angesäuerten Lösung des Nitramins (etwa 4–5 mg) wird tropfenweis frische, sehr verdünnte Chlorkalklösung hinzugesetzt. Fast sofort

¹⁾ Da ich nur mit Spuren nicht bis zur Konstanz des Schmelzpunktes gereinigter Kryställchen arbeiten konnte, sind die Angaben über die Färbungen mit Vorbehalt wiedergegeben.

²⁾ Vergl. E. Bamberger und Jarl Lublin, B. 42, 1693 [1909].

hellgelbe Emulsion, dann Flockenabscheidung. Sobald deutlicher Chlorgeruch auftritt, wird sofort ausgeäthert, das dunkel orange gelbe Extrakt mit wenig Eiswasser, dann mit normaler Soda, zum Schluß wieder mit Eiswasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, die Ätherlösung zum größten Teil abdestilliert, auf zwei Reagensgläser (a und b) verteilt und in diesen völlig verdunstet. Reaktion der rötlich-gelben Rückstände:

a) Mit etwas Wasser gut verrieben und mit neutraler Jodkalium-Stärkelösung versetzt: fast sofort tiefe Bläuung.

b) Mit Wasser eine Minute gekocht: goldgelbe, fast klare Lösung, beim Abkühlen starke Trübung. Jodkalium-Stärke-Lösung erzeugt keine Bläuung.

Die Erscheinungen sind den beim *o*-Aceto-phenylnitramin beschriebenen (S. 569—573) so ähnlich, daß die Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach bei beiden Nitraminen analog verläuft. Man wird annehmen dürfen, daß im vorliegenden Fall ein Chlorimid obiger Formel entsteht, welches durch kochendes Wasser in gechlorten Nitroamino-benzaldehyd, $C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2).CHO$ und wohl auch etwas $C_6H_2Cl(NO_2)(NH_2).CHO$ umgelagert wird.

Zürich, Analyt.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.

69. Arthur Rosenheim und Telemach Triantaphyllides¹⁾: Über Salze komplexer Metall-pyrophosphatosäuren.

(Eingegangen am 25. März 1915.)

Über die Neigung der verschiedenen Modifikationen der Phosphorsäure, mit Metallen komplexe Metallphosphatosäuren zu bilden, liegen in der älteren Literatur vielfach zerstreute Einzelbeobachtungen vor, ohne daß es bis in die neuere Zeit hinein versucht wurde, diese Verbindungen systematisch zu untersuchen. Über die Polymerie und Selbstkomplexbildung der Metaphosphorsäuren ist vielfach gearbeitet worden, und es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß viele Metallmetaphosphate komplexe Metallmetaphosphato-Anionen enthalten. Das eigenartige Verhalten des Eisenorthophosphats diente R. F. Wein-

¹⁾ Vergl. T. Triantaphyllides: Über Metallpyrophosphatosalze und die Konstitution der Pyrophosphorsäure. Inaug.-Dissert. Berlin 1915.