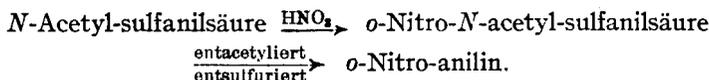


**417. Huklid Sakellarios: Über ein bequemes Verfahren zur Darstellung des *o*-Nitro-anilins im Laboratorium.**  
(Bearbeitet von Demosthenes Jatrides.)

(Eingegangen am 11. September 1925.)

Für die Ausführung einiger dringender Arbeiten benötigten wir größerer Mengen *o*-Nitro-anilins. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur stellten wir fest, daß die in Betracht kommenden Verfahren für das Arbeiten im Kleinen nicht bequem genug waren. Das bekannte Oxanilid-Verfahren, welches zweifellos eines der besten ist, war für uns zeitraubend und infolge der Bildung erheblicher Mengen Formanilids, das bei der Darstellung des Oxanilids mitentsteht, mit erheblichen Materialverlusten verknüpft. Das zweite Verfahren, welches darin besteht, daß man *o*-Nitro-chlor-benzol mit wäßrigem Ammoniak unter Druck erhitzt, liefert zwar reines *o*-Nitro-anilin, doch kam es für uns nicht in Betracht, da wir über die erforderlichen Autoklaven nicht verfügten. Das Acetanilid-Verfahren lieferte stets unreine Produkte, die für unsere Zwecke erst nach wiederholtem zeitraubendem Umkrystallisieren rein genug waren. Dieses Verfahren schien uns verbesserungsfähig, und wir haben uns bemüht, dieses Ziel durch geeignete Abänderungen zu erreichen.

Da verschiedene Versuche ergeben hatten, daß der Grund der schlechten Ausbeuten darin lag, daß Acetanilid nicht glatt sulfuriert wird, und daß gerade dieser Umstand Anlaß zur Bildung der unerwünschten Nebenprodukte gibt, sind wir auf den Gedanken gekommen, von der fertigen Sulfanilsäure auszugehen, diese zu acetylieren und dann folgenden Weg einzuschlagen:



Für die Darstellung der *N*-Acetyl-sulfanilsäure bzw. ihrer Salze finden sich in der Literatur mehrere Verfahren<sup>1)</sup> beschrieben, von welchen uns die Arbeitsweise nach D. R. P. 129000 am bequemsten erschien. Nach den Angaben dieses Patents läßt sich sulfanilsaures Natrium in wäßriger Lösung mit einem geringen Überschuß an Essigsäure-anhydrid glatt acetylieren; die außerordentliche Leichtlöslichkeit des acetyl-sulfanilsäuren Natriums bereitete uns aber bei seiner Isolierung Schwierigkeiten und machte das Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit bis zur Trockne erforderlich, was wir gern umgehen wollten. Nach verschiedenen Versuchen haben wir dann gefunden, daß man die Acetyl-sulfanilsäure in Form ihres Kaliumsalzes direkt in festem Zustand und in vorzüglichem Reinheitsgrad erhalten kann, wenn man vom Kaliumsalz der Sulfanilsäure ausgeht und die zu seiner Lösung erforderliche Wassermenge so wählt, daß nach beendeter Acetylierung das Kaliumsalz der Acetyl-sulfanilsäure direkt ausfällt. Verwendet man zur Acetylierung die theoretisch erforderliche Anhydridmenge plus einem 10-proz. Überschuß und erhitzt bei 60–70°, so ist die Acetylierung binnen 10 Min. beendet. Bei dieser Temperatur scheidet sich bereits der größte Teil der Reaktionsproduktes ab, und beim Abkühlen wird die Ausscheidung eine fast

<sup>1)</sup> D. R. P. 92791 (Frdl. 4, 1152); D. R. P. 101777 (Frdl. 5, 754); D. R. P. 129000 (Frdl. 6, 215).

vollständige. Man erhält auf diese Weise 90% der theoretisch zu erwartenden Menge Kaliumsalz und beim Einengen der Mutterlaugen den Rest, so daß man Ausbeuten erzielt, die der theoretischen gleichkommen.

Das Kaliumsalz der Acetyl-sulfanilsäure krystallisiert ohne Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich. Ist man von roher Sulfanilsäure ausgegangen, so erhält man das Kaliumsalz in Form eines grauen, sandigen Niederschlages, der erst nach wiederholtem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle weiß wird; geht man dagegen von chemisch reiner Sulfanilsäure aus, so gewinnt man das acetyl-sulfanilsäure Kalium direkt rein weiß und in fast analysenreiner Form. Aus einer konz. Lösung dieses Salzes läßt sich die freie *N*-Acetyl-sulfanilsäure durch Mineralsäuren in Gestalt weißer, seidenglänzender Nadeln ausfällen.

Die Darstellung des *o*-Nitro-anilins bereitet hiernach keine weiteren Schwierigkeiten. Wir lösten das scharf getrocknete Kaliumsalz der Acetyl-sulfanilsäure in der dreifachen Menge 96-proz. Schwefelsäure und nitrierten mit einer konz. Salpeter-Schwefelsäure. Das *o*-Nitro-anilin kann man dann aus der so entstandenen *o*-Nitro-*N*-acetyl-sulfanilsäure durch direktes Verdünnen des Nitriergegemisches mit Wasser und Kochen bis zur Abspaltung der Acetyl- und Sulfogruppe erhalten; am besten isoliert man jedoch zunächst das Kaliumsalz der *o*-Nitro-anilinsulfonsäure (über das Calciumsalz) und kocht es dann mit 67-proz. Schwefelsäure, wodurch man zu reinstem *o*-Nitro-anilin gelangt. Im Versuchsteil wird nur die zweite Methode beschrieben.

### Beschreibung der Versuche.

#### Acetylierung des sulfanilsäuren Kaliums.

173 g wasserfreie Sulfanilsäure werden unter Zusatz von 69 g Kaliumcarbonat durch Erwärmen in Lösung gebracht; sobald die Lösung eine Temperatur von 50° angenommen hat, läßt man unter gutem Umrühren 112 g Essigsäure-anhydrid in dünnem Strahl mit solcher Geschwindigkeit einfließen, daß die Temperatur durch die Reaktionswärme bei 65—70° erhalten bleibt; durch äußere Kühlung verhindert man ein Steigen der Temperatur über 70°. Ist alles Anhydrid zugegeben und beginnt die Temperatur zu sinken, so ist die Reaktion beendet. Man prüft nun das Reaktionsgemisch auf noch unacetylierte Sulfanilsäure, indem man eine Probe entnimmt, diese in Wasser löst, einige Tropfen Salzsäure, sowie Natriumnitrit-Lösung zugibt und die Reaktionsflüssigkeit in eine alkalische  $\beta$ -Naphthol-Lösung eingießt. Ist die Acetylierung nicht beendet, so erhält man die bekannte Färbung des Naphthol-Orange; fällt die Prüfung negativ aus, so hat die Acetylierung als beendet zu gelten, und man bringt nunmehr das acetyl-sulfanilsäure Kalium durch äußere Kühlung zur Abscheidung. Nach einigen Stunden ist diese Abscheidung beendet, man nutsch scharf ab und trocknet auf dem Wasserbade. Ausbeute 230 g, d. h. 89,8% d. Th. Beim Einengen der Mutterlaugen erhält man noch 22 g, insgesamt also 252 g oder 98,5% d. Th. Das Produkt ist für die weitere Verarbeitung auf *o*-Nitro-anilin rein genug.

Für die Analyse wurden 25 g der Substanz aus 10 g Wasser umkrystallisiert. Wird die lufttrockene Substanz auf 125° erhitzt, so verliert sie nicht an Gewicht. Das Salz ist mithin krystallwasser-frei. (Androniades.)

0.5 g Sbst.: 0.1718 g  $K_2SO_4$ . — 0.5 g Sbst.: 0.4600 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_4(NH.CO.CH_3)(SO_3K)$ . Ber. S 12.67, K 15.45. Gef. S 12.63, K 15.42.

## Nitrierung des acetyl-sulfanilsauren Kaliums.

506 g des feingepulverten Salzes werden allmählich in 1500 g Schwefelsäure von 66 Bé. eingetragen und durch energisches Rühren und Erwärmen auf 50° in Lösung gebracht. Durch äußere Kühlung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung kühlt man dann auf 5° ab und läßt bei dieser Temperatur eine Mischung von 150 g 85-proz. Salpetersäure und 150 g Schwefelsäure von 66 Bé. tropfenweise einfließen. Ist die ganze Mischsäure eingetragen, so rührt man noch 3–4 Stdn. weiter und überläßt das Reaktionsgemisch dann über Nacht sich selbst. Hiernach gießt man es in dünnem Strahl auf 7 kg fein zerstoßenes Eis, wobei geringe Mengen Dinitranilin sich abscheiden. Zu der klaren Lösung gibt man 138 g Kaliumcarbonat und neutralisiert mit feingepulvertem Marmor. Man kocht dann auf, filtriert heiß vom Gips ab, wäscht diesen mit heißem Wasser wiederholt durch und dampft die Filtrate über freier Flamme ein. Beim Zusetzen von Kaliumchlorid scheidet sich nunmehr das Kaliumsalz der *o*-Nitro-*N*-acetyl-sulfanilsäure ab. Ausbeute 550 g.

## Abspaltung der Sulfo- und Acetylgruppe.

299 g des Kaliumsalzes werden in 1500 ccm 67-proz. Schwefelsäure gelöst und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Die klare Lösung läßt man in Eiswasser einfließen, wobei das *o*-Nitro-anilin sich größtenteils abscheidet. Um den Rest zu gewinnen, neutralisiert man die Mutterlaugen mit Calciumcarbonat, zum Schluß mit Ammoniak und treibt das *o*-Nitro-anilin mit Wasserdampf über. Die Ausbeute beträgt 110 g, d. h. 80% der Theorie.

Athen, den 4. September 1925.

**418. Hermann Leuchs und Georg Kowalski:**  
**Über den  $\alpha$ -Hydrindon- $\beta$ -oxalester.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1925.)

In derselben Weise, wie Hückel und Goth<sup>1)</sup> das  $\alpha$ -Tetralon mit Oxalester kondensiert haben, stellten wir aus dem  $\alpha$ -Hydrindon, das wir gerade in Händen hatten, den Hydrindon-oxalester von der Formel I dar. Während diese analoge Umsetzung glatt verlief, gelang es uns im Gegensatz zum Vorbilde nicht, den neuen Ester durch Abspaltung von Kohlenoxyd in den Hydrindon- $\beta$ -carbonsäureester zu verwandeln, dessen Verhalten gegen Phenyl-hydrazin bei höherer Temperatur uns interessiert hätte. Wir konnten so nur den ersten Ester näher untersuchen.

Mit Anilin bei 100° lieferte er das Hydrindon-oxanilid, bei gelinder Verseifung die Hydrindon-oxalsäure, die beim Erhitzen Kohlen-di- und -monoxyd abspaltete, wobei jedoch nur wenig Hydrindon entstand.

Mit Phenyl-hydrazin fiel in der Kälte ein einfaches Anlagerungsprodukt  $C_{19}H_{20}O_4N_2$ , das nicht ein Salz der Enol-Form zu sein schien. Beim Kochen mit der Base in alkoholischer Lösung erhielt man nebeneinander zwei Phenyl-hydrazone  $C_{19}H_{18}O_3N_2$ . Das erste schmilzt bei 156–158°, das zweite bei 173–174°. Beide unterscheiden sich chemisch durch ihr Ver-

<sup>1)</sup> B. 57, 1285 [1924].