

309 T. Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amid- durch die Nitrogruppe in aromatischen Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Mai.)

Nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten ist es mir im Weiteren gelungen, mittelst der von mir früher angegebenen¹⁾ eigenthümlichen Wirkung von Cuprosalzen auf Diazokörper die Amid- durch die Nitrogruppe zu ersetzen. Während ich aber zur Einführung von Chlor, Brom oder Cyan, Kupferchlorür, -bromür und -cyanür und überdies in entsprechender Lösung verwenden konnte, war es mir in vorliegendem Falle wegen der Nichtexistenz eines Cupronitrits nicht möglich in ähnlicher Weise zu verfahren. Es hatte sich nun gezeigt, dass dasselbe sich durch fein zertheiltes Kupferoxydul ersetzen lässt, es also nicht unbedingt nöthig ist in der als Contactkörper dienenden Cuproverbindung das Kupfer verbunden mit dem zu übertragenden Radical zu haben, obwohl allerdings der Mangel einer löslichen und deshalb vollkommener wirkenden Contactsubstanz auch eine geringere Ausbeute zur Folge hat.

Das eingeschlagene Verfahren ist im Princip folgendes:

Das Amin wird in genau zwei Molekülen verdünnter Salpetersäure (oder einem Molekül verdünnter Schwefelsäure, nur nicht Salzsäure, weil sich sonst Chloride nebenbei bilden) gelöst und zu der Lösung oder dem Krystallbrei unter Kühlung die Hälfte einer Lösung von zwei Molekülen Natriumnitrit und nach erfolgter Diazotirung der Rest derselben zugesetzt. Obgleich nach diesem zweiten Zusatz keine Veränderung der klaren Lösung der salpetersauren Diazoverbindung zu bemerken ist, so darf man doch annehmen, dass letztere mit dem zweiten Molekül Natriumnitrit sich zum grössten Theil in salpetersaures Natron und salpetrigsaure Diazoverbindung umsetzt. Dieselbe wird nun zu dem aufgeschlemmten Kupferoxydul gegossen, worauf unter mächtigem Aufschäumen und schwacher Selbsterwärmung der Mischung schon in der Kälte der Stickstoff entweicht und der von der salpetrigen Säure übrig gebliebene Rest $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ nach Um-

lagerung zur Nitrogruppe $-\text{N}$ $\begin{matrix} \text{O} \\ | \end{matrix}$ in die Lücke eintritt.

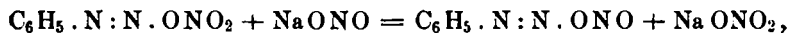
Nitrobenzol aus Anilin.

I. 50 g krystallisirter Kupfervitriol (2 Moleküle) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker wurden in 100 g Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden, eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine

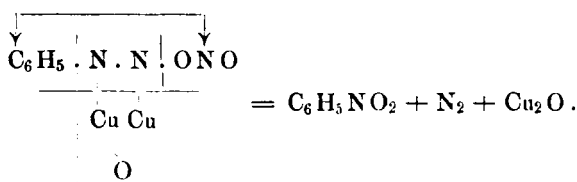
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1633, 2650; XVIII, 1492, 1496.

erkaltete Lösung von 20 g Natron in 60 g Wasser auf einmal zuge-
setzt. Für einen Moment erstarrte das Ganze zu einem dicken Brei,
der aber im nächsten Augenblick beim Umschütteln dünnflüssig wurde
in Folge Uebergangs des blauen Kupferoxydhydrats in gelbrothes
Kupferoxydul. Sobald keine Klümpchen des ersteren mehr zu be-
merken waren, wurde rasch abgekühlt, um das Grobkörnigwerden
des, wahrscheinlich zum Theil als Hydrat vorhandenen Oxyduls zu
vermeiden und sodann die Mischung zur Abstumpfung des unver-
brauchten Natrons bis zur neutralen oder schwachsauren Reaction mit
Essigsäure versetzt.

II. 9 g Anilin, 50 g Wasser und 20 g concentrirte Salpetersäure
vom specifischen Gewicht 1.4 wurden gemischt und allmählig unter
Kühlung 15 g Natriumnitrit gelöst in 50 g Wasser hinzugefügt. Die
resultirende klare Lösung von Diazobenzolnitrit wurde, wieder unter
Kühlung, in Portionen zu der vorhin beschriebenen, in einem Zwei-
literkolben befindlichen Kupferoxydulmischung gegossen, wobei jeder
Zusatz unter lebhafter Stickstoffentwicklung vorübergehend die Bil-
dung eines äusserst voluminösen Schaumes verursachte; zugleich machte
sich das gebildete Nitrobenzol durch seinen Geruch schon sehr be-
merkbar. Das Ganze wurde etwa eine Stunde, d. h. so lange stehen
gelassen, als die Stickstoffentwicklung andauerte und hierauf der
Destillation unterworfen. Zur Entfernung des zugleich entstandenen
Phenols und Nitrophenols wurde das mit Wasser übergegangene Oel
mit Natronlauge gut durchgeschüttelt, das sich absetzende Nitrobenzol
abgezogen und um weniger Verlust zu erleiden, unter Erhitzung mit
pulverisirtem Chlorcalcium getrocknet, welches zu einer am Boden sich
ansammelnden Flüssigkeit zusammenschmolz, die beim Erkalten erstarrte.
Das von demselben abgeessene Nitrobenzol wog 5 g und war fast
ganz rein, da bei der fractionirten Destillation 4 g davon innerhalb
3 Graden von 203—206° (uncorr.) übergingen, Vorlauf und Rückstand
ferner bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure bis auf einen ganz
geringen Rest in Lösung gingen und nach Destillation des alkalisch
gemachten Reductionsgemisches und Eindampfen des Destillates mit
Salzsäure noch 1 g salzsaures Anilin lieferten. Die Ausbeute betrug
also circa 42 pCt. der Theorie und der Verlauf der Reaction in Formeln
ausgedrückt wäre:



muthmaassliches Zwischenproduct.



Parabromnitrobenzol aus Parabromanilin.

17 g Parabromanilin, 50 g Wasser und 20 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) wurden erwärmt, bis sich Alles gelöst hatte, dann rasch abgekühlt und dem Brei von salpetersaurem Bromanilin, langsam 15 g Natriumnitrit in 50 g Wasser gelöst, zugesetzt. Die bis auf einige Flocken klare Flüssigkeit wurde diesmal wegen noch stärkerem Schäumen in einem grossen Becherglas mit dem Kupferoxydul vereinigt, dann so lange stehen gelassen, bis der Schaum sich gelegt hatte und hierauf destillirt. Die übergegangenen Krystalle, nach Befreiung von einem anhaftenden Oel (Brombenzol?) aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lieferten 3 g reines, bei 125° und als zweite Fraction 1 g bei 120° schmelzendes Parabromnitrobenzol, das als solches ausser durch den Schmelzpunkt, seiner Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien und dem charakteristischen Geruch durch seine Zurückführung in bei 61° schmelzendes Parabromanilin (durch Essigsäure und Zink) nachgewiesen wurde.

Dass die Ausbeute hier und noch mehr in dem folgenden Beispiel eine so geringe ist und durch alle möglichen Variationen sich nicht erhöhen liess, hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass jedes Kupferoxydultheilchen sich sehr bald mit einer dünnen Hülle des festen Nitrokörpers umgibt und dadurch seiner Contactfähigkeit verlustig geht, was bei Bildung flüssiger Nitrokörper weniger leicht eintritt.

β-Nitronaphtalin aus β-Naphtylamin.

An Interesse gewann dieses Verfahren natürlich erst, als es gelang, aus Amidokörpern, die nicht aus zugehörigen Nitrokörpern erhalten werden, diese letzteren darzustellen. So z. B. lässt sich bekanntlich β-Nitronaphtalin nicht direct aus Naphtalin gewinnen, sondern ist erst in neuerer Zeit auf einem sehr mühevollen Umweg von E. Lellmann und A. Remy¹⁾ erhalten worden. Es musste also eine directe Gewinnung desselben aus β-Naphtylamin auch bei geringer Ausbeute als die einfachste Darstellungsart erscheinen.

Da sich β-Naphtylamin nur bei überschüssiger Säure gut diazotiren lässt, so wurde dem entsprechend auch mehr als die theoretische Menge Natriumnitrit genommen, ferner auf ein Molekül Kupferoxydul

¹⁾ Diese Berichte XIX, 236 und XX, 891.

nur ein halbes Molekül Naphtylamin gerechnet, um durch einen Ueberschuss des erstern dessen mangelnde Löslichkeit zu compensiren.

Das β -Naphtylamin (7 g) wurde in die siedende Mischung von 15 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 250 g Wasser eingetragen, die Lösung rasch abgekühlt und der Brei von Naphtylaminnitrat durch Zusatz von 12 g Natriumnitrit in 40 g Wasser in eine Lösung von Diazonaphtalinnitrit übergeführt. Etwa 20 Minuten nach der Vereinigung mit dem Oxydul wurde das Gemisch mit so viel Alkohol versetzt, bis der voluminöse Schaum verschwunden war, dann noch einige Stunden in der Kälte stehen gelassen und hierauf destillirt, und zwar so lange unter zeitweiser Ersetzung des abdestillirenden Wassers, als das Wasser getrübt überging. Die aus dem Destillat abfiltrirten Krystalle wurden zur Vertreibung des zugleich gebildeten Naphtalins¹⁾ in einem Schälchen etwa zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und lieferten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt $\frac{1}{2}$ g reines in Nadeln krystallisirendes β -Nitronaphtalin mit allen von Lellmann und Remy angegebenen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt (beobachtet 78--79°), zimmtartigen Geruch, gelbe Farbe. Nach Vorschrift der Genannten mit Zink und Essigsäure reducirt, wurde es wieder in die silberglänzenden bei 112° schmelzenden Blättchen des Ausgangsmaterials zurückgeführt.

Zürich, Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

310. Andrew Barr: Nitrophenole und Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 12. Mai.)

V. Merz und C. Ris²⁾ theilten vor einiger Zeit mit, dass Phenylhydrazin auf das *o*- und *p*-Nitrophenol beim Erhitzen sehr lebhaft einwirke und dabei krystallisirende Körper entstehen.

Ich habe die Reaction zuerst am

o-Nitrophenol

näher untersucht.

Dieser Nitrokörper und Phenylhydrazin wurden zunächst im Probirrohr erwärmt. Wenig oberhalb 100° trat eine heftige Reaction

¹⁾ Auch ohne Alkoholzusatz bildet sich dasselbe, wenn auch weniger, dafür aber auch eine geringere Menge des Nitronaphtalins.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1754.