

99. Eugen Bamberger und F. Meimberg: Directe Umwandlung von Anilin in Nitrobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akademie d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Wie wir aus dem Referat dieser Berichte ersehen, ist es Prudhomme¹⁾ gelungen, Anilin durch Behandlung mit Chlorkalk bei Siedetemperatur direct in Nitrobenzol überzuführen. Wir haben die nämliche Wirkung (schon vor einiger Zeit) erzielt, als wir Anilin mit übermangansaurem Kalium oxydirten. Dass unter diesen Bedingungen Azobenzol entsteht, ist eine alte Beobachtung²⁾; von der Voraussetzung ausgehend, dass das Anilin zunächst in Nitrosobenzol verwandelt wird und dass dieses sich dann mit Anilin zu Azobenzol vereinige, führten wir die Oxydation in folgender Weise aus:

Eine Lösung von 8 g Anilin in 360 g Wasser tropfte langsam in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 120 g Kaliumpermanganat in 3 L Wasser; letztere wurde mit Hülfe einer Raabe'schen Turbine in ununterbrochener heftiger Bewegung gehalten, so dass eine locale Uebersättigung mit Anilin ausgeschlossen war. Nachdem 6 derartige Oxydationen beendet waren (jede erforderte 8—9 Stunden), wurden die stark nach Isonitril riechenden Flüssigkeiten, ohne dass zuvor der Braunstein filtrirt wurde, mehrere Male ausgeäthert. Der Aether, mit Hülfe eines Hempel'schen Glasperlenaufsatzes abdestillirt, hinterliess ein braunes, nach Nitrobenzol riechendes Oel, welches keine Spur Nitrosobenzol enthielt. Als man dasselbe mit Wasserdampf abblies, blieb ein weisser Körper zurück, welcher sich schon theilweise während des Abdestillirens des Aethers ausgeschieden hatte; derselbe ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten des letzteren in glänzend durchsichtigen, farblosen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 226°, welche in Form wolliger Nadeln sublimirbar sind. Er entsteht in so geringer Menge, dass eine nähere Untersuchung unmöglich war. Vielleicht kommen wir später auf denselben zurück.

Das Dampfdestillat, in welchem zahlreiche Kryställchen von Azobenzol schwammen, wurde ausgeäthert. Der Aetherrückstand konnte bei der fractionirten Destillation leicht in Nitrobenzol (bei 200—205° übergehend) und Azobenzol zerlegt werden. Durch abermalige Destillation wurde das Nitrobenzol völlig rein erhalten. Es siedete im Pawlewski'schen Apparat genau übereinstimmend mit einer Probe von gewöhnlichem Nitrobenzol. Bei der Reduction lieferte

¹⁾ Diese Berichte 25, Ref. 947.

²⁾ Glaser, Ann. d. Chem. 142, 364.

es Anilin. Aus 48 g Anilin wurden nicht mehr als etwa 3 ccm in reinem Zustand gewonnen.

Die Thatsache, dass uns der Nachweis des Nitrosobenzols nicht gelang, spricht natürlich nicht gegen die Annahme seiner primären Entstehung¹⁾.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass wir bei der Reduction einer alkalischen Diazobenzollösung mit Zinnoxidul neben anderen, schon früher²⁾ bei dieser Operation erhaltenen Substanzen, Hydrazobenzol³⁾ und Phenylhydrazin isolirt haben. 60 g Zinnchlorür wurden mit soviel Natronlauge versetzt, dass eine fast klare Losung entstand, auf ca. -10° abgekühlt und mit einer aus 8 g Anilin bereiteten Diazobenzollösung tropfenweise versetzt. Auch hier wurde mittels der Turbine stetig agitirt. Unter lebhafter Gasentwicklung und Gelbfärbung trat intensiver Benzolgeruch auf. Nach beendigter Reaction (R-Salz brachte alsdann keine Röthung mehr hervor) blies man so lange Wasserdampf durch, bis eine Probe des Destillats ohne Wirkung auf Fehling'sche Lösung war. Auf Zusatz von Schwefelsäure schied sich Benzdinsulfat aus, welches abfiltrirt, mit Wasser und Aether gewaschen und in die Base übergeführt wurde. Letztere wurde als solche (Schmelzpunkt 122.5°) und in Form der Benzylidenverbindung (Schmelzpunkt $231-232^{\circ}$) identificirt. Nachdem das schwefelsaure Filtrat wiederholt mit Aether extrahirt war (derselbe nahm Azobenzol, Spuren von Phenol und Benzol auf), wurde es alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert. Dieser Aether hinterliess ein Gemenge von Benzidin und Phenylhydrazin, aus welchem ersteres mittels Schwefelsäure möglichst entfernt wurde. Das Phenylhydrazin, aus dem Filtrat des Benzdinsulfats abgeschieden, wurde durch Fehling'sche Lösung, durch seine Benzylidenverbindung (Schmelzpunkt 152.5°) und als Glucosazon (Schmelzpunkt $204-205^{\circ}$) identificirt.

¹⁾ Auch bei der Oxydation des Anilins mit Ferridcyanalium (ersteres tropfte in Wasser gelöst in einen grossen Ueberschuss von Ferridcyanalium bei 0° und unter heftigem Agitiren mittels der Turbine) konnte keine Spur von Nitrosobenzol erhalten werden. Hauptproduct der Oxydation ist Azobenzol; daneben entsteht viel schwarzer Theer. Ob in demselben noch isolirbare Substanzen vorhanden sind, wurde bisher nicht untersucht.

²⁾ Culmann und Gassiorowski, Journ. f. prakt. Chem. 40, 2, 108; Friedländer, diese Berichte 23, 587 und Königs, diese Berichte 22, 2672.

³⁾ Nicht als solches, sondern in Form von Benzidin.
