

524. L. Gattermann und K. Koppert: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[II. Mittheilung].

(Eingegangen am 29. November).

Im 13. Hefte dieser Berichte S. 1852 ff. haben wir einen Körper beschrieben, welcher bei der elektrolytischen Reduction des *p*-Nitrotoluols in schwefelsaurer Lösung in glatter Reaction entsteht und bezüglich dessen wir die Vermuthung aussprachen, dass er als ein Nitroamidobenzyltoluol aufzufassen sei. Die Entstehung eines solchen Körpers erklärten wir uns durch die Annahme, dass sich bei der Reduction zunächst *p*-Tolyhydroxylamin bildet, welches sich zu *p*-Amidobenzylalkohol umlagert. Indem sich dieser in Analogie mit der von Meyer und Wurster aufgefundenen Condensation des Benzylalkohols mit aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Molekül *p*-Nitrotoluol unter Wasseraustritt condensirt, muss ein Körper von jener Zusammensetzung resultiren. Um unsere Annahme zu beweisen, haben wir uns zunächst bemüht, den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff darzustellen, indem wir die Diazoverbindung des aus dem Nitroamin durch Reduction gewonnenen Diamins nach verschiedenen Methoden zu reduciren versuchten, wobei wir jedoch stets unerquickliche Harze erhielten. Wir haben dann weiterhin aus dem Diamin das entsprechende Hydrazin dargestellt und dieses der Oxydation mit Kupfervitriol unterworfen. Durch Destillation mit Wasserdampf erhielten wir hierbei, allerdings nicht in guter Ausbeute, einen flüssigen Kohlenwasserstoff, welcher einen Siedepunkt von 275—280° (uncorr.) zeigte. Zur Identificirung stellten wir uns dann das bislang noch nicht in reinem Zustande erhaltene *o*-Benzyltoluol dar, indem wir das aus *o*-Toluylsäurechlorid und Benzol gewonnene *o*-Tolyphenylketon mit Jodwasserstoff und Phosphor reducirten, wobei wir ebenfalls einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhielten, welcher den gleichen Siedepunkt zeigte. Unsere Versuche, die auf beide Weisen erhaltenen Körper durch Reactionen, wie Bromiren, Nitriren, Oxydiren u. s. w., in krystallisirte Substanzen überzuführen, waren vergeblich, indem hierbei stets nur ölige Substanzen erhalten wurden. Da der Weg des Abbaues demnach nicht zum Ziele führte, so beschritten wir den Weg der Synthese. Wie der eine von uns gezeigt hat, sind unter Umständen auch aromatische Nitrokohlenwasserstoffe der Friedel-Crafts'schen Reaction zugänglich, und erschien es nicht unmöglich, dass *p*-Nitrobenzylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich mit *p*-Nitrotoluol unter Salzsäureaustritt zu dem dem Nitroamin entsprechenden Dinitrokörper condensiren konnte. Ein Versuch in dieser Richtung führte jedoch auch zu keinem Resultat. Wohl aber gelangten wir zum Ziele, als analog der Meyer-Wurster'schen Reaction

p-Nitrobenzylalkohol mit *p*-Nitrotoluol durch concentrirte Schwefelsäure condensirt wurde.

p-Nitrobenzylalkohol und *p*-Nitrotoluol.

Eine Mischung von 5 g *p*-Nitrobenzylalkohol und 7 g *p*-Nitrotoluol wurde mit 30 ccm concentrirter Schwefelsäure so lange im Oelbade auf 120—130° erhitzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe reichliche Mengen eines in kaltem Alkohol schwer löslichen Körpers lieferte. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen, der hierbei entstandene Niederschlag zur Entfernung überschüssigen Nitrotoluols mit kaltem Alkohol verrieben und der ungelöst bleibende Antheil aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so hellgelbe Nadeln, welche bei 137—138° schmolzen und sich bei der Analyse als Dinitrobenzyltoluol erwiesen.

Analyse: Berechnet für $(\text{NO}_2)\text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Procente: N 10.29.

Gef. » » 10.33.

Derselbe Körper wurde auch erhalten, als an Stelle des Nitrobenzylalkohols dessen Acetat verwandt wurde. Wir versuchten dann, ob nicht durch partielle Reduction nur einer Nitrogruppe das elektrolytische Reductionsproduct des *p*-Nitrotoluols daraus zu erhalten sei; bislang waren diese Versuche jedoch ohne Erfolg. Der Dinitrokörper wurde deshalb mit Zinnchlorür sofort zu dem Diamin reducirt. Da dieses selbst jedoch nicht sehr wohl charakterisirt ist, so führten wir dasselbe in der in unserer ersten Mittheilung angegebenen Weise in die Dioxyverbindung über und erhielten hierbei ein Phenol, welches sich in allen Eigenschaften mit dem auf elektrolytischem Wege erhaltenen vollkommen identisch erwies, so dass damit unsere frühere Annahme experimentell erwiesen war.

Auch auf einem anderen Wege gelang es uns noch, das Gleiche nachzuweisen, indem wir nämlich das elektrolytische Reductionsproduct direct aus *p*-Amidobenzylalkohol durch Condensation mit *p*-Nitrotoluol synthetisch darstellen konnten.

p-Amidobenzylalkohol und *p*-Nitrotoluol.

Eine Mischung von 1 g *p*-Amidobenzylalkohol mit 2 g *p*-Nitrotoluol wurde mit 8 ccm concentrirter Schwefelsäure einige Minuten auf 160—170° erwärmt. Giesst man das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einem Brei von Krystallnadeln, welcher vollkommen dem auf elektrolytischem Wege erhaltenen gleicht. Das in derselben Weise wie in unserer ersten Mittheilung behandelte Reaktionsproduct lieferte beim Versetzen mit Alkali eine Base, welche sich in allen Eigenschaften mit dem elektrolytischen Reductionsproduct des *p*-Nitrotoluols identisch erwies. Was die weitere Constitution dieses Körpers anbelangt, so folgt aus der

Bildung von Anthracen aus dem entsprechenden Dioxykörper, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols mit dem zur Methylgruppe des *p*-Nitrotoluols in der Orthostellung befindlichen Wasserstoffatom ausgetreten ist. Durch diese Reaction ist nicht nur die Constitution des letzteren aufgeklärt, sondern es folgt auch daraus der Mechanismus der elektrolytischen Reduction.

Aromatische Hydroxylaminderivate können demnach drei Arten von Umlagerung erleiden:

- 1) in *p*-Amidophenole,
- 2) in *o*-Amidophenole,
- 3) in Derivate des *p*-Amidobenzylalkohols.

Die oben beschriebene Condensation aromatischer Alkohole mit Nitrokohlenwasserstoffen wird in weiteren Fällen noch näher untersucht.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

525. G. Pulvermacher: Ueber einige Abkömmlinge des Thiosemicarbazids.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 27. November.)

Die in diesem Heft befindliche¹⁾ Abhandlung von Freund und Wischewiansky veranlasst mich, die bisher gewonnenen Resultate einer Untersuchung anzugeben, welche ich seit längerer Zeit unter gütiger Einwilligung von Hrn. Prof. Curtius begonnen habe. Weitere Collisionen auf dem Arbeitsgebiete sind durch eine mit Hrn. Dr. Freund getroffene Vereinbarung beseitigt worden.

Lässt man Senföle auf Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung unter Kühlung einwirken, so erhält man monoalkylirte Thiosemicarbazide von der Formel $CS < \begin{matrix} NHR \\ NH \cdot NH_2 \end{matrix}$.

So ist aus dem Phenylsenföle die mit dem von E. Fischer und Besthorn²⁾ dargestellten Phenylthiosemicarbazid $CS < \begin{matrix} NH_2 \\ NH \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ isomere Verbindung $CS < \begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NH \cdot NH_2 \end{matrix}$ in Form messbarer sechsseitiger Säulen vom Schmelzpunkt 140° erhalten worden.

Analyse: Ber. für $C_7H_9N_3S$.

Procente: C 50.29, H 5.39, N 25.15, S 19.16.

Gef. » » 50.38, » 5.62, » 24.66, » 18.99.

1) S. 2877.

2) Ann. d. Chem. 212, 324.