

349. J. W. Brühl: Notiz, betreffend Darstellung von freiem Hydroxylamin.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Die neulichen Aeusserungen des Hrn. Lobry de Bruyn (diese Berichte 27, 967) dürften wohl den Anschein erwecken, als könnte man das freie Hydroxylamin in continuirlichem Destillationsprocess, mittels meines Vacuumfractionirers¹⁾, nur in Mengen von wenigen Gramm darstellen. Da dies weder meinen Erfahrungen, noch den mir von anderen Seiten mitgetheilten entspricht, so sehe ich mich im Interesse Derjenigen, welche sich grössere Mengen jenes Körpers rasch und gefahrlos zu verschaffen wünschen, zu der Erklärung veranlasst, dass der Gewinnung von Hunderten von Gramm Hydroxylamin nach dem von mir beschriebenen Verfahren (diese Berichte 26, 2508), in einer Operation, gar nichts im Wege steht. An den von mir angegebenen Orts gemachten thatsächlichen Angaben habe ich heute in keiner Beziehung etwas zu ändern.

Heidelberg, im April 1894.

250. Eug. Bamberger: Ueber die Reduction der Nitroverbindungen.

[I. Mittheilung über Alkylhydroxylamine.]

(Eingegangen am 10. Mai.)

Seit mehr als zwei Jahren habe ich mich vergebens bemüht, eine ergiebige Darstellungsmethode für das Nitrosobenzol ausfindig zu machen; die kürzlich mitgetheilte Beobachtung²⁾ über seine Entstehung aus Diazobenzolperbromid und Natronlauge kann kaum als eine befriedigende Lösung dieser Aufgabe angesehen werden.

¹⁾ Hr. L. de Bruyn beharrt dabei, meinen Apparat als Konowaloff-Brühl'schen zu bezeichnen. Ich habe hierzu zu bemerken, dass, wie ich schon in meiner ersten Beschreibung des Apparates (diese Berichte 21, 3339) erwähnte, sich ausser Konowaloff noch Gorboff, Kessler, Billeter, und auch noch manche andere Experimentatoren, an der praktischen Verwirklichung des meinem Instrumente zu Grunde liegenden und längst bekannten Principis betheiligt haben. Ich selbst bediene mich schon seit zwanzig Jahren eines ähnlichen, auf demselben Princip beruhenden Apparates zur Destillation des Zinkäthyls im Kohlensäurestrom. Zu einer besonderen Verbindung des Namens Konowaloff mit meinem Apparate liegt also kein Grund vor.

²⁾ s. die Abhandlung im gleichen Heft dieser Berichte.

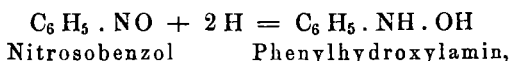
Insbesondere wurden zahlreiche Versuche angestellt, den erwähnten Körper aus Nitrobenzol zu erhalten; aber niemals auch nur die leiseste Andeutung eines Erfolges! Nachdem ich nun in letzter Zeit mit den Eigenschaften des Nitrosobenzols und vor allem seiner Reductionsproducte¹⁾ genauer bekannt geworden bin, ist das erstrebte Ziel auf ein Mal in höchst einfacher Weise erreicht worden.

Reduction des Nitrobenzols.

Ich kam zu dem unten angeführten Resultat auf Grund folgender Beobachtungen:

Concentrirte Salzsäure zerlegt Nitrosobenzol momentan schon bei 0°; dabei entsteht neben dem leicht isolirbaren Hauptproduct²⁾ in sehr geringer Menge eine zweite Substanz, deren Verhalten, obwohl dieselbe nur in Form ihrer Lösung vorlag, dennoch keinen Zweifel liess, dass sie das öfters²⁾ gesuchte β -Phenylhydroxylamin darstellt.

Da ein solcher Körper nur durch die reducirende Wirkung des Säurewasserstoffatoms gebildet sein konnte:



so wurde Nitrosobenzol — nachdem sich alkalische Reductionsmittel als unbrauchbar erwiesen hatten — mit Zinkstaub und Schwefelsäure behandelt und in der That eine Lösung erhalten, welche die nämlichen Eigenschaften zeigte, wie die oben erwähnte. Kein Zweifel also: das Reductionsproduct des Nitrosobenzols ist Phenylhydroxylamin.

Um nun das kostbare Nitrosobenzolmaterial zu schonen, stellte ich sofort den gleichen Versuch mit Nitrobenzol an und erhielt durch Erwärmen mit Zink und Schwefelsäure zu meiner Ueberraschung — denn ich hatte nicht ernsthaft geglaubt, einer so alten Reaction neue Seiten abgewinnen zu können — ein Filtrat, in welchem die Gegenwart des Phenylhydroxylamins mit voller Schärfe zu constatiren war.

Noch günstiger fiel der nächste Versuch aus: die Säure wurde dabei ganz weggelassen; man kochte Nitrobenzol einfach ein paar Augenblicke mit Wasser und Zinkstaub und in der filtrirten Lösung waren so reichliche Mengen von Phenylhydroxylamin vorhanden, dass dasselbe bald darauf in Form prächtig glänzender, langer Nadeln vom Schmelzpunkt 80—81⁰³⁾ zur Analyse bereit lag. Die letztere ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$.

Procente: C 66.05, H 6.42, N 12.84,
Gef. » » 66.39, » 6.80, » 13.03.

¹⁾ Diese Untersuchungen über Nitrosobenzol werden später mitgetheilt werden.

²⁾ vergl. z. B. V. Meyer, diese Berichte 24, 3534.

³⁾ Bei langsamem Erhitzen schmilzt es 4° niedriger.

Phenylhydroxylamin gehört somit zu den leichtest zugänglichen Substanzen; man kann es im Verlauf von 2—3 Minuten vollkommen rein darstellen. Auch seine Bereitung in grösserem Maassstabe begegnet keinen Schwierigkeiten¹⁾.

Damit war nun aber auch das ursprüngliche Ziel — die Auffindung einer bequemen Darstellungsmethode des Nitrosobenzols — erreicht, denn letzteres kann auf leichte Weise und in vorzüglicher Ausbeute durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel aus Phenylhydroxylamin erhalten werden²⁾. Dieser Oxydationsprocess:



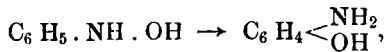
Phenylhydroxylamin Nitrosobenzol

entspricht der Ueberführung eines secundären Alkohols in das zugehörige Keton.

Auch Nitrosobenzol ist also jetzt in beliebigen Quantitäten ohne erhebliche Mühe und Kosten herstellbar.

Von den interessanten Eigenschaften des Phenylhydroxylamins hebe ich heute nur seine grosse Empfindlichkeit gegen Alkalien — es wird von denselben momentan auch ohne Wärmezufuhr zerlegt — und sein ungewöhnlich grosses Reduktionsvermögen hervor; dasselbe äussert sich gegenüber Eisenchlorid, Bichromat, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Chlorkalk, Arsensäure, Kupferchlorid etc. und ist so stark ausgeprägt, dass die gepulverte Substanz (was bei der Vorbereitung zur Elementaranalyse bemerkt wurde) schon beim Verreiben mit Kupferoxyd zu Nitrosobenzol oxydirt wird. Sogar wasserfreies Kupfersulfat oxydirt die Benzollösung des Phenylhydroxylamins bei gewöhnlicher Temperatur und darf daher nicht zum Trocknen benutzt werden.

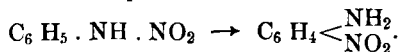
Mineralsäuren lagern Phenylhydroxylamin zu *p*-Amidophenol um:



¹⁾ Es kommt dabei auf richtige Bemessung der Mengen- und Zeitverhältnisse an; unter Umständen entsteht keine Spur Phenylhydroxylamin. Uebrigens entstehen dabei noch andere Körper, deren Untersuchung im Gang ist. Auch bei der Reduction des Nitrosobenzols mit Eisen und Salzsäure (den im Grossbetrieb angewendeten Agentien) entsteht Phenylhydroxylamin, wovon man sich leicht durch einen Reagenzglasversuch überzeugen kann.

²⁾ Auf diese Weise — durch Beobachtung des Nitrosobenzolgeruchs, der beim Erwärmen mit Eisenchlorid hervortritt — habe ich auch zuerst die Anwesenheit von Phenylhydroxylamin in den oben erwähnten Lösungen erkannt. Bestätigt wurde dieser Befund dann durch die Wahrnehmung, dass nach dem Kochen mit Schwefelsäure Eisenchlorid kein Nitrosobenzol mehr, sondern statt dessen Benzochinon erzeugt; durch die Mineralsäure war das Phenylhydroxylamin zu *p*-Amidophenol umgelagert worden.

ein Vorgang, welcher genau der Umwandlung der Diazobenzolsäure in *o*- und *p*-Nitranilin entspricht:



Beide Substanzen sind ja auch analog construiert: Phenylhydroxylamin ist in der Seitenkette hydroxylirtes, Diazobenzolsäure entsprechend nitrirtes Anilin.

Ich bin im Begriff — von meinem Assistenten Hrn. Dr. Berlé auf's Eifrigste und Geschickteste unterstützt — den neuen Hydroxylaminabkömmling nach verschiedenen Richtungen zu studiren; später sollen auch andere nitrirte und nitrosirte Körper in die entsprechenden Reductionsproducte übergeführt werden.

Reduction des Nitromethans.

Ermuthigt durch das günstige Resultat beim Nitrobenzol, nahm ich sogleich auch die Nitrokörper der Fettreihe in Angriff. Hier war die Auffindung des entsprechenden Hydroxylaminderivats allerdings nicht neu; V. Meyer hat Nitromethan schon vor 3 Jahren mittels »reinen« salzsauren Zinnchlorürs zu Methylhydroxylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, reducirt¹⁾.

Allein die Reindarstellung desselben, die Trennung von »reichlich« mitentstehendem Methylamin und Ammoniak »bietet grosse Schwierigkeiten«, welche nur unter Aufbietung Victor Meyer'scher Experimentirkunst schliesslich überwunden wurden.

Ich konnte mich nun leicht überzeugen, dass Nitromethan, kurze Zeit mit Zinkstaub und Wasser gekocht, lediglich Methylhydroxylamin²⁾ ohne nachweisbare Mengen von Methylamin oder Ammoniak liefert; man braucht die filtrirte Reductionsflüssigkeit in der That nur mit Salzsäure anzusäuern, auf dem Wasserbad zur Trockne zu dampfen und über Schwefelsäure zu bringen, um das Methylhydroxylaminchlorhydrat in glänzenden Nadeln mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften zu erhalten.

Auch dieser Versuch soll in meinem Laboratorium auf analoge Körper der Fettreihe ausgedehnt werden. Ob die Alkylhydroxylamine gegen Oxydationsmittel das gleiche Verhalten zeigen wie die phenylirte Substanz, werden demnächst anzustellende Versuche lehren.

Zum Schluss sei erwähnt, dass ich auch die einfachsten Nitro- und Nitrosokörper — Salpetersäure und salpetrige Säure — mit Zinkstaub und Wasser reducirt und auf diese Weise nicht unbedeutliche Mengen Hydroxylamin erhalten habe.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

1) Diese Berichte 24, 3528. 2) vergl. die Anmerkung 1) auf voriger Seite.