

entsprechend constituirt.

Die Nachbarschaft zweier Methylgruppen scheint hier somit die Reactionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs gegen Hydroxylamin aufzuheben.

Basel. Universitätslaboratorium.

267. A. Wohl: Ueber die Reduction der Nitroverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Im letzterschienen Heft dieser Berichte (S. 1347) theilt Hr. Bamberger mit, dass er bei der Reduction des Nitrobenzols mit Wasser und Zinkstaub, das öfters gesuchte β -Phenylhydroxylamin aufgefunden habe und stellt eine eingehende Untersuchung desselben in Aussicht. Vor etwa Jahresfrist hatte ich die gleiche Beobachtung gemacht und mich bemüht, diese Bildungsweise der neuen Substanz zu einem ergiebigen Darstellungsverfahren zu gestalten: dies gelang, und das so überaus bequem und in vorzüglicher Ausbeute zugängliche Product schien nach mehreren Richtungen hin von technischem Interesse. Ich nahm deshalb von einer sofortigen Veröffentlichung Abstand und sicherte die Priorität durch Patentanmeldung¹⁾.

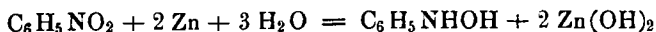
Dass Zinkstaub und Wasser ohne Säure oder Alkali Nitrobenzol reduciren, hat zuerst Kremer²⁾ beobachtet und dies Verfahren damals zur Anilindarstellung vorgeschlagen. In der That entstehen bei mehrstündigem Erhitzen neben Azo- und Azoxybenzol erhebliche Mengen Anilin. Dass dies nicht das erste Product der Reaction sei, fiel mir zuerst durch das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Silbernitrat auf; es entstand sofort in schwach saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber. Die gleiche Erscheinung wurde bei allen darauf geprüften Nitroverbindungen beobachtet, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser und feinvertheiltem Metall (Zn, Fe, Pb-Schwamm) erhitzte und liess kaum eine andere Deutung zu, als dass hier als erste fassbare Reductionsproducte Hydroxylaminderivate entstanden waren, die sich in der wässrigen Lösung finden mussten. Es wurde nun Nitrobenzol

¹⁾ W. 9319 vom 6. Juli 1893; dieselbe wird demnächst ausgelegt werden.

²⁾ J. 1863 S. 410.

mit der zehnfachen Menge Wasser und einem grossen Ueberschusse an Zinkstaub 20 Minuten erhitzt, vom Zinkschlamm abgesaugt, die Flüssigkeit durch Filtration durch ein nasses Filter vom mitgerissenen Nitrobenzol befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weisse, schön krystallisirte Substanz, die sich als β -Phenylhydroxylamin erwies.

Die Umsetzung von Nitrobenzol, Zinkstaub und Wasser beim Erhitzen entsprechend der Gleichung



ist eine ziemlich träge verlaufende Reaction; andererseits ist Phenylhydroxylamin in wässriger Lösung besonders in der Wärme sehr unbeständig und geht leicht in Azoxybenzol über.

Bei ein- oder mehrstündigem Erhitzen der Reaktionsmasse ist deshalb Phenylhydroxylamin garnicht mehr oder höchstens in Spuren nachzuweisen und das Hauptproduct ist dann Azobenzol, das durch weitere Einwirkung des Zinkstaubes auf das Azoxybenzol entstanden ist; daneben entsteht Anilin durch directe Reduction des Phenylhydroxylamins. Aus diesem Grunde muss man einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an Zinkstaub verwenden, um bei der erforderlichen Kürze der Reaktionsdauer einigermaassen erhebliche Ausbeuten an Phenylhydroxylamin zu erhalten. Erleichtert wird die Einwirkung durch Zusatz von etwas Alkohol. Es wurden so bei Anwendung des $1\frac{1}{2}$ fachen der berechneten Zinkmenge etwa 12, bei Anwendung des 3fachen der berechneten Zinkmenge etwa 20 pCt. der Theorie auf Nitrobenzol erhalten.

Ich suchte nun nach einem Mittel, die Umsetzung des Zinkstaubes zu erleichtern und zu beschleunigen, ohne den Verlauf der Reaction zu ändern. Die üblichen Reductionsverfahren, die ausnahmslos in saurer oder alkalischer Lösung arbeiten, waren ausgeschlossen, da Phenylhydroxylamin in saurer Lösung sehr schnell zu Anilin reducirt wird und in alkalischer Lösung ganz unbeständig ist. Das gesuchte Mittel fand sich in dem Zusatz von solchen annähernd neutralen Salzen, die sich mit dem Zinkhydroxyd zu unlöslichen basischen Doppelsalzen zu vereinigen vermögen (Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorzink etc.). Ein Zusatz von 10 pCt. des Nitrobenzols an Chlorcalcium verwandelt die träge, nur bei Wärmezuführung fortschreitende Umsetzung in eine überaus stürmische Reaction. Beim Eintragen eines neuen Antheiles Zinkstaub in die Flüssigkeit findet jedes Mal ein sehr heftiges Aufwellen statt und die Masse bleibt dauernd im Sieden. Man kann so die berechnete Menge Zinkstaub in sehr kurzer Zeit umsetzen, wenn man durch entsprechende Kühlung die Reaction mässigt. Auch hierbei erweist sich das Arbeiten in alkoholischer Lösung von Vortheil, einmal, weil dadurch die Berührung zwischen

Nitrobenzol und Zinkstaub erleichtert wird, dann auch wegen der Herabsetzung der Siede- und Reactionstemperatur. Da Wasser für die Umsetzung erforderlich ist, darf der Alkohol nicht zu stark gewählt sein; ich habe meist mit 60procentigem Alkohol gearbeitet, der in der Hitze etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Nitrobenzol löst. Die Heftigkeit der Reaction wächst mit der Menge des vorhandenen Wassers, Chlorcalciums und Zinkstaubes, kann also ausser durch Kühlung auch durch Bemessung bezw. allmählichen Zusatz jedes der drei Componenten regulirt werden. Nach folgender, wohl noch verbesserungsfähiger Vorschrift habe ich mit der berechneten Menge Zinkstaub 70 bis 75 pCt. der Theorie an Phenylhydroxylamin auf Nitrobenzol erhalten.

60 g Nitrobenzol werden in 250 ccm 60procentigen Alkohols heiss gelöst, 6 g wasserfreies Chlorcalcium zugegeben und unter Rückflusskühlung innerhalb einer Viertelstunde 75 g käufl. Zinkstaub eingetragen. Man lässt dann die Reaction noch 5 Minuten im Gange, kühlt ab, und trennt durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas stärkerem Alkohol vom Zinkschlamm. Aus dem Filtrat wird der Alkohol rasch abdestillirt, bis sich aus der zurückbleibenden Flüssigkeit eine starke Oelschicht absetzt und das überstehende Wasser nur noch Spuren Alkohol enthält. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem festen Kuchen von Phenylhydroxylamin, der zunächst durch Absaugen und Nachwaschen mit etwas Wasser, dann nach dem Trocknen durch Waschen mit Ligroïn gereinigt wird. Das Phenylhydroxylamin löst sich in etwa 10 Theilen heissen und 50 Theilen kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und heissem Benzol, weniger in kaltem Benzol, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Es wird zweckmässig aus Benzol umkrystallisirt und mit Ligroïn gewaschen. Sehr gut erhält man die Verbindung auch ganz rein durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, (Schmp. $81-82^{\circ}$), aber man hat grosse Verluste, da die Lösung zunächst übersättigt bleibt, und sich bei längerem Stehen zersetzt. Die Zersetzung des Phenylhydroxylamins in wässriger Lösung wird durch Alkalien sehr beschleunigt, durch Zusatz von Säuren verzögert. Die Base löst sich leicht und reichlicher als in Wasser in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure; beim Erwärmen der essigsäuren Lösung auf dem Wasserbade verflüchtigt sich die Essigsäure, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt, wie auch Bamberger beobachtet hat, die von Gattermann vorausgesagte Umlagerung in das Amidophenol ein. Bei Abwesenheit von Wasser bildet Salzsäuregas ein krystallisirtes Chlorid, das sehr zersetzlich ist und sich schnell tiefroth färbt.

Das Phenylhydroxylamin verbindet sich leicht und glatt mit Aldehyden (Benzaldehyd, Formaldehyd), mit Phenylsenföl, lässt sich nach

dem Schotten-Baumann'schen Verfahren in eine Benzoylverbindung, Urethan etc. überführen, wobei man zweckmässig statt mit freiem Alkali mit der äquivalenten Menge Bicarbonat arbeitet, giebt in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumalkohol und Jodäthyl Aethylderivate, vereinigt sich in wässriger Lösung mit Diazobenzol zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung, liefert mit salpetriger Säure eine schwerlösliche Nitrosoverbindung etc. Concentrirte Schwefelsäure löst Phenylhydroxylamin mit tiefblauer Farbe.

Ueber die angeführten Reactionen und Verbindungen, ferner über die Condensation mit Aminen und Phenolen unter dem Einfluss von Chlorzink und wässrigen Mineralsäuren soll nach dem Abschluss der Versuche im Zusammenhang berichtet werden. Nur die vorher erwähnte Nitrosoverbindung sei noch kurz beschrieben, da Bamberger in einer Abhandlung im letzt erschienenen Heft der Berichte diese Verbindung mit einem Fragezeichen als vermuthliches Zwischenproduct bei der Zerlegung des Diazobenzolbromids durch Alkalien und Quelle des Nitrosobenzols erwähnt und meine Beobachtungen diese Auffassung bestätigen.

Nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_5N(OH) \cdot NO$.

5 g Phenylhydroxylamin werden in etwas weniger als der äquivalenten Menge $\frac{1}{4}$ normaler Schwefelsäure gelöst und mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Natriumnitritlösung versetzt. Sofort trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt zu einem Brei feiner weisser Nadeln. Dieselben werden vor der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung ist sofort rein und zeigt die erwartete Zusammensetzung; es werden etwa $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge erhalten.

Analyse: Ber. Procente: N 20.3.

Gef. » » 20.5.

Das Nitrosophenylhydroxylamin schmilzt bei $58-59^{\circ}$ ohne Zersetzung, zersetzt sich bei etwa 75° ohne zu verpuffen, ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Solventien; es ist eine kräftige Säure, die sich sehr leicht in Alkalien löst, unter Benutzung von Phenolphthalein scharf titirt werden kann, beim Erwärmen Kohlensäure aus Sodalösung austreibt, und ein bei Wasserbadtemperatur beständiges Ammoniaksalz bildet. Silbernitrat und Chlorbaryum erzeugen in der Lösung des Ammoniaksalzes weisse Niederschläge der bezüglichen Salze.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N(OAg)NO$.

Procente: Ag 44.1.

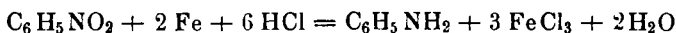
Gef. » » 44.2.

Wässrige Mineralsäuren spalten bereits in der Kälte langsam salpetrige Säure ab, beim Erwärmen tritt eine kräftige Reaction ein und es destilliren reichliche Mengen Nitrosobenzol über. Ausserordent-

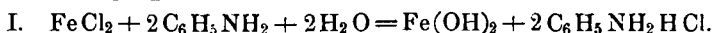
lich beständig dagegen ist die Verbindung in alkalischer Lösung. 1 g Substanz wurde in dem doppelten Aequivalent Normalnatronlauge gelöst, über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur belassen, dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, bis zur sauren Reaction gegen Lakmus mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, von einigen Flocken abfiltrirt und wieder mit Schwefelsäure versetzt, bis Congopapier eben blau gefärbt wurde. Dabei schied sich sofort fast die Gesammtmenge der angewandten Substanz unverändert und ganz rein (Schmp. 59°) wieder ab. Nachdem ich die citirte Arbeit von Bamberger gelesen hatte, habe ich den Versuch noch ein Mal wiederholt und durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether besonders auf Diazobenzolsäure geprüft; es wurde jedoch nur eine kleine Menge minder reiner unveränderter Substanz erhalten. Eine Umlagerung des Nitrosophenylhydroxylamins in Diazobenzolsäure in alkalischer Lösung findet also nicht statt und es scheint demnach, dass bei der Zerlegung des Diazobenzolbromids durch Alkali die beiden von Bamberger in Betracht gezogenen Reactionen, also die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin, aus dem mit Säuren Nitrosobenzol entsteht, und die Zerlegung in Diazobenzolchlorid und NaOBr als Quelle der Diazobenzolsäure, nebeneinander verlaufen.

Reduction mittels Eisen.

Es wurde versucht, bei der Darstellung des Phenylhydroxylamins den Zinkstaub durch feingepulvertes Eisen zu zersetzen. In heissem Wasser oder 60 procentigem Alkohol und unter Anwendung von 10 pCt. Chlorcalcium (oder $MgCl_2$ etc.) auf Nitrobenzol trat auch mit Eisenpulver lebhaft Reaction ein und das Metall hatte sich in kurzer Zeit in ein feines rothes Pulver verwandelt. Die Lösung aber enthielt statt des Phenylhydroxylamins, das sich lediglich zu Beginn findet, nur Anilin. Diese Beobachtung ist geeignet, neues Licht auf den Vorgang bei der technischen Anilingewinnung mittels Eisen und Salzsäure zu werfen. Im Grossbetriebe wird bekanntlich nur ein verschwindend kleiner Theil (etwa $\frac{1}{40}$) der nach der Gleichung:

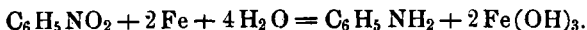


erforderlichen Salzsäuremenge wirklich gebraucht. Eine Erklärung dieses wichtigen Momentes ist bisher nicht gegeben; Muspratt's Technisch-chemisches Handbuch (1888), I, S. 942 führt vermuthungsweise die folgenden Reaktionsgleichungen an, welche der experimentellen Bestätigung bedürften:



Diese Gleichungen nun können den wirklichen Vorgang unmöglich wiedergeben; denn wie der Versuch zeigt, werden Eisenoxydul-

salze überhaupt nicht durch Anilin gefällt, was Gleichung I voraussetzt. Die einfache Erklärung des Reactionsverlaufes ist die vielmehr folgende: Zunächst bildet sich aus Eisen und Salzsäure Eisenchlorür, wobei der nascirende Wasserstoff die entsprechende Menge Nitrobenzol zu Anilin reducirt. Dann aber wirken bei Gegenwart des so gebildeten Eisenchlorürs Eisen, Wasser und Nitrobenzol leicht und glatt direct auf einander ein entsprechend der Gleichung:



Diese Reaction, die an sich nur bei andauernder Wärmezuführung und auch dann sehr träge verläuft, wird beschleunigt und erleichtert, indem das Eisenchlorür sich mit dem gebildeten Eisenhydroxyd zu basischem Salz verbindet und so, analog einer Säure wirkend, die Reactionsenergie vermehrt. Dass dem so ist, zeigt der oben angeführte Versuch, wonach das Eisenchlorür ohne Aenderung der Wirkung durch Chlorcalcium und sonstige Salze ersetzt werden kann, für die eine andere Erklärung ihrer Wirkungsweise ganz ausgeschlossen ist. Die unlöslichen basischen Eisensalze sind ausserordentlich hochbasisch, also ist dementsprechend nur wenig Eisenchlorür etc. erforderlich, um grosse Mengen Eisenhydroxyd zu binden.

Da die im Laboratorium üblichen Reductionsverfahren alle auf Auflösung von Metall in Säure oder Alkali beruhen und diese Auflösung an sich Wasserstoff entwickelt, sind wir im Allgemeinen gewöhnt, im nascirenden Wasserstoff das eigentlich Wirksame bei der Reduction zu sehen. Das neue Reductionsverfahren, das zum Phenylhydroxylamin geführt hat und der analog aufzufassende Anilinprocess der Technik sind Beispiele dafür, dass auch auf nassem Wege feinvertheiltes Metall durch Uebergang in Hydroxyd bezw. basisches Salz unmittelbar reducirend wirken kann. Diese Reduction in neutraler Lösung aber gestattet nicht nur die Gewinnung gegen Säure und Alkali empfindlicher Reductionsproducte, sondern ist auch an sich ein überaus bequemes Arbeitsverfahren. Das angewandte Metall bleibt ganz unlöslich zurück, von dem zugesetzten Salz werden etwa $\frac{4}{5}$ gebunden und man erhält so durch Absaugen direct eine fast reine Lösung des Reductionsproductes. Es würde mich freuen, wenn einer oder der andere Fachgenosse Gelegenheit hätte, von der Methode Gebrauch zu machen; ich beabsichtige selbst einige Nitrosoverbindungen, die die Gruppe Stickoxyd am Stickstoff haben, auf ihre Reducirbarkeit nach diesem Verfahren zu prüfen und möchte bitten, mir dies für einige Zeit überlassen zu wollen.

Berlin. II. Chem. Universitätslaboratorium.