

## 56. Eug. Bamberger: Ueber die Reduction aromatischer Nitroverbindungen.

[III. Mittheilung über alkylirte Hydroxylamine.]

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Durch das chemische Centralblatt gelangt soeben eine Arbeit der Herren Lumière frères et Seyewetz<sup>1)</sup> zu meiner Kenntniss, in welcher diese Herren ihre Versuche über die Anwendbarkeit der »kürzlich von Bamberger und Wohl empfohlenen Methode zur Umwandlung des Nitrobenzols in Phenylhydroxylamin« beschreiben. Ich bin seit der Entdeckung des letztgenannten Körpers — was ich seiner Zeit ausdrücklich in Aussicht stellte<sup>2)</sup> — mit der gleichen Aufgabe beschäftigt.

Veranlasst durch diesen Eingriff in ein fremdes, eben erst entdecktes und mit klaren Worten reservirtes Arbeitsgebiet — theile ich die bisher angeführten, noch durchaus unvollständigen Versuche in aller Kürze mit, ausführlichere Beschreibung einer später nachfolgenden Abhandlung vorbehaltend<sup>3)</sup>. Ich wiederhole bei dieser Gelegenheit die Bitte, meine Studien in der früher<sup>2)</sup> bezeichneten Richtung ungestört fortsetzen zu können, mit noch grösserem Nachdruck.

*p*-Tolyhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Grosse, perlmutterglänzende Tafeln vom Aussehen des Naphtalins. Schmp. 93.5—94°. In Benzol und Wasser in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, sehr schwer in Ligroin — besonders kaltem — löslich. Die wässrige Lösung trübt sich schnell, indem sie durch Luftoxydation — unter den beim Phenylhydroxylamin angegebenen Bedingungen — [in *p*-Azoxytoluol übergeht (schwach strohgelbe, fast farblose, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 70°)<sup>4)</sup>. Analyse des *p*-Tolyhydroxylamins:

<sup>1)</sup> Bulletin de la soc. chim. de Paris 1894, 1038. Diese Arbeit erschien am 5. Nov. 1894; die Verf. haben sich also des neuen Arbeitsgebiets fast unmittelbar nach seiner Entdeckung bemächtigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1350. Hr. Dr. Wohl, welcher das Phenylhydroxylamin unabhängig von mir auffand, hat mir seiner Zeit das Studium dieser Substanz sowie die Ausdehnung der Reaction auf andere Nitroverbindungen mit liebenswürdigster Bereitwilligkeit überlassen.

<sup>3)</sup> Eine so frühe Mittheilung aller dieser noch unabgeschlossenen Versuche lag durchaus nicht in meiner Absicht. Dieselben sollten von meinen Schülern zu Ende geführt und später in abgerundeter Form publicirt werden.

<sup>4)</sup> Die französischen Forscher haben dabei das sogenannte  $\beta$ -*p*-Azoxytoluol von Janowski und Reimann (Schmp. 75°) erhalten, welches ich niemals beobachtete.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9NO$ .

Procente: C 68.29, H 7.32 N 11.38.

Gef. » » 68.1, » 7.35, » 11.57.

Stark basisch, daher in Mineralsäuren erheblich leichter löslich wie in Wasser. Salpetrige Säure erzeugt ein Nitrosamin, welches genau dem des Phenylhydroxylamins entspricht: weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 59—59.5°, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und heissem Petroläther löslich, und aus letzterem beim Erkalten reichlich in prächtigen Nadeln krystallisierend. Gleichzeitig entsteht etwas Nitrosotoluol und Diazosalz. Das in kaltem Wasser sehr wenig, etwas reichlicher in heissem lösliche Nitrosamin ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(NO)OH$

Procente: B 18.42.

Gef. » » 18.32.

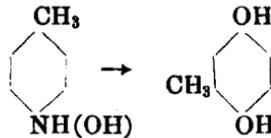
Durch salpetrige Säure und ebenso spontan<sup>1)</sup> (nach kurzem Verweilen im geschlossenen Gefäss) verwandelt es sich in *p*-Diazotoluolnitrat, welches in Form des Diazoamidobenzoltoluols  $C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$  (blassgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 88.5°) rein isolirt wurde. Ein vergleichshalber aus diazotirtem *p*-Toluidin und Anilin hergestelltes, aus Petroläther umkrystallisirtes Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt; Noelting giebt 85° an. Inzwischen ist auch festgestellt worden, dass Phenylhydroxylaminnitrosamin in ganz analoger Weise diazotirbar ist.

Die Wirkung heisser verdünnter Schwefelsäure auf *p*-Tolylhydroxylamin ist ganz anderer Art als bei seinem niederen Homologen. Neben kleineren Mengen von *p*-Toluidin, *p*-Azoxytoluol, Kresol<sup>2)</sup> und Amidokresol<sup>2)</sup> entsteht unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung als weitaus überwiegendes Hauptproduct eine in weissen, leicht sublimirenden Nadeln vom Schmp. 125° krystallisirende, stickstofffreie Substanz von der Formel  $C_7H_9O_2$ , welche spielend in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, aus erkaltendem Benzol oder Toluol sehr reichlich auskrystallisirt und durch ein starkes Reduktionsvermögen (gegenüber Silber- und Goldsalzen, gepulvertem Kupferoxyd, heisser Fehling'scher Lösung etc.) ausgezeichnet ist. Sie absorhirt den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Alkali wie Pyrogallol, sich dabei tief braun färbend. Diese Substanz — das Product einer

<sup>1)</sup> Gleichzeitig entsteht dabei *p*-Nitrosotoluol.

<sup>2)</sup> In so geringer Quantität, dass die Anwesenheit bisher nur aus allgemeinen Reactionen erschlossen wurde.

sehr merkwürdigen Atomverschiebung — erwies sich identisch mit dem *p*-Toluhydrochinon Nietzki's:



*p*-Tolylhydroxylamin. *p*-Toluhydrochinon.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$ .

Procente: C 67.74, H 6.45.

Gef. » » 67.47, 67.33, » 6.61, 6.50.

Das entsprechende Toluchinon, mittels Chromsäuremischung bei 0° dargestellt, krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in hell schwefelgelben (am Licht sich schwach tombakbraun färbenden), chinonähnlich riechenden Blättchen vom Schmp. 67° (Nietzki: 67°).

Die französischen Forscher erwähnen dies bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Tolylhydroxylamin in einer Ausbeute von etwa 80 pCt. entstehende Product mit keinem Wort. Ueber die Reaction findet sich überhaupt nur Folgendes bemerkt: »Mit Mineralsäuren gekocht giebt *p*-Tolylhydroxylamin ein Amidokresol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}$  als Hauptreactionsproduct, indem die zuerst farblose Flüssigkeit violett wird«. Dieses »Hauptproduct« scheint nicht einmal isolirt, sondern wegen des »Violetwerdens der Flüssigkeit« nur vermuthet worden zu sein; es fehlt wenigstens jede Angabe über seine Eigenschaften.

*p*-Nitrosotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}^1$ ).

*p*-Tolylhydroxylamin theilt mit dem Phenylhydroxylamin das kräftige Reductionsvermögen. Als Oxydationsproduct tritt der in der Ueberschrift bezeichnete Körper auf: atlasglänzende, platte Nadelchen<sup>2)</sup>, in starrem Zustand weiss, in gelöstem und geschmolzenem grün, Schmp. 48.5°. Aeussert leicht mit Dampf flüchtig und von ähnlichem Geruch wie Nitrosobenzol. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, heissem Methylalkohol, etwas schwieriger in heissem Ligroïn; letztere Lösungen setzen die einmal aufgenommene Substanz aber erst bei starker Abkühlung oder nach hiureichendem Einengen wieder ab. In Wasser sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ .

Gef. Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Ber. » » 69.12, » 5.7, » 11.74.

<sup>1)</sup> Auf S. 1555 dieser Berichte, Z. 11 v. u., ist ein Druckfehler, welcher berichtigt werden muss: es ist dort statt 4.69 zu setzen 3.5.

<sup>2)</sup> Aus langsam verdunstendem Ligroïn in langen Nadeln.

*m*-Tolylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Atlasglänzende, weisse, naphtalinartige Blätter vom Schmelzpunkt  $68^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol, viel weniger in kaltem; ziemlich leicht in kochendem Wasser und schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ .

Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » » 68.32, » 7.48, » 11.69.

In Folge basischer Eigenschaften in Mineralsäuren sehr viel leichter löslich wie in Wasser. Zeigt das starke Reductionsvermögen des Phenylhydroxylamins; die wässrige Lösung scheidet bei Luftzutritt bald *m*-Azoxytoluol (Schmelzpunkt  $37^\circ$ ) ab. Salpetrige Säure erzeugt sofort ein Nitrosamin, welches in Wasser wenig, in den üblichen organischen Solventien sehr leicht, in Petroläther ziemlich leicht löslich ist und aus letzterem beim Verdunsten des Lösungsmittels in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $54-54.5^\circ$  krystallisirt. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{NO})\text{OH}$

Procente: N 18.42.

Gef. » » 18.18.

Durch salpetrige Säure wird es — wie die analogen Nitrosamine — leicht diazotirt. Daher bilden sich auch bei seiner Darstellung aus *m*-Tolylhydroxylamin in der Regel geringe Mengen Diazosalz.

*m*-Nitrosotoluol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}$ ,

das Oxydationsproduct des Vorigen, bildet weisse, kleine, meist warzenförmig zusammengewachsene Nadelchen, welche im geschmolzenen und gelösten Zustand grün sind. Schmelzpunkt  $53-53.5^\circ$ . Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, heissem Alkohol und heissem Ligroin; für die Ausscheidung der einmal gelösten Substanz gilt das bei der Paraverbindung Gesagte. Leicht mit Dampf flüchtig und von stechendem, nitrosobenzolähnlichem Geruch.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$ .

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » » 69.52, » 5.9, » 11.96.

*o*-Tolylhydroxylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Oel<sup>1)</sup>, auch in Eis-Kochsalzmischung nicht erstarrend. Erhärtet in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zu einem schellackartigen Harz. Leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer

<sup>1)</sup> Dasselbe wurde sowohl aus käuflichem wie aus einem nach der Loesner'schen Methode (Journ. f. prakt. Chem. 50, 563) gereinigten Ortho-nitrotoluol erhalten.

in Ligoïn und auch in Wasser — besonders kaltem — ziemlich schwer löslich. An der Luft leicht oxydabel wie die Isomeren. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosamin.

Analyse: Ber. für  $C_7H_9 \cdot NO$ .

Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.  
Gef. » » 68.28, » 7.40, » 11.22.

Theilt mit dem Phenylhydroxylamin das starke Reductionsvermögen und liefert bei der Oxydation:

*o*-Nitrosotoluol,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NO$ .

Weisse Nadelchen. Krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels in dicken, kurzen, glasglänzenden Prismen oder flachen, büschelförmig angeordneten Nadeln. Schmelzpunkt  $72-72.5^\circ$ . In geschmolzenem und gelöstem Zustand grün. Stechend riechend — aber nicht ganz so intensiv wie die bisher beschriebenen. Aeusserst leicht mit Dampf flüchtig. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Chloroform, wenig in Wasser. Ligoïn nimmt in der Hitze zwar reichliche Substanzmengen auf, scheidet sie aber beim Erkalten nur schwer — erst nach entsprechendem Concentriren — wieder ab. Alkohol löst heiss sehr leicht und auch in der Kälte reichlich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7NO$ .

Procente: C 69.42, H 5.78, N 11.57.  
Gef. » » 69.1, » 5.94, » 11.53.

Auch Halogennitrobenzole können leicht in Hydroxylaminderivate übergeführt werden, so beispielsweise *p*-Jodnitrobenzol in *p*-Jodphenylhydroxylamin<sup>1)</sup>,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} J \\ NH \end{smallmatrix} \right. \cdot OH$  (atlasglänzende, weisse Blättchen aus Wasser, Schmp.  $104-105^\circ$ ); letzteres liefert mit Eisenchlorid oder Chromsäure in der Kälte *p*-Jodnitrosobenzol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} J \\ NO \end{smallmatrix} \right.$  (blassgrüne, fast farblose Nadeln vom Schmp.  $102-103^\circ$ , äusserst leicht mit Dampf flüchtig und wie Nitrosobenzol riechend).

Kurze Zeit mit Zinkstaub und Wasser gekocht, verwandelt sich *p*-Jodnitrobenzol in *p*-Jodanilin (aus Ligoïn in stark glänzenden, leicht mit Dampf flüchtigen Prismen vom Schmp.  $63^\circ$  krystallisirend).

Auch *p*-Chlornitrobenzol ist zu einem Hydroxylaminderivat reducirbar, welches bei der Oxydation *p*-Chlornitrosobenzol,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} Cl \\ NO \end{smallmatrix} \right.$ , liefert (weisse, in flüssigem Zustand grüne, wie Nitrosobenzol riechende und spielend leicht mit Dampf flüchtige Nadeln vom Schmp. ca.  $87^\circ$ ).

<sup>1)</sup> Gleichzeitig entsteht eine in orange- oder richtiger fleischfarbigen, intensiv glänzenden, in Alkohol auch in der Hitze schwer löslichen Blättern vom Schmp.  $202-203^\circ$  krystallisirende Substanz, vielleicht Di-*p*-jodazoxybenzol.

*m*-Brom- und *m*-Chlornitrobenzol und ebenso *o*-Bromnitrobenzol lassen sich durch Reduction und darauffolgende Oxydation in die entsprechenden Nitrosoderivate überführen, welche in krystallisirtem Zustande weiss, in flüssigem grün sind, sich leicht mit Wasserdampf verflüchtigen und den charakteristischen »Nitroso«-Geruch zeigen.

Aus *p*-Nitrobenzylchlorid ist ein gelbes, noch nicht näher untersuchtes Product erhalten worden. *o*-Nitrobenzylchlorid ist leicht zu einem stark reducirenden Körper reducirbar.

Alle diese (noch nicht analysirten) Substanzen sollen später genauer studirt werden.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Friedmann bin ich seit einiger Zeit auch mit der Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds beschäftigt. Man erhält das entsprechende Hydroxylaminderivat in Form eines in allen üblichen Solventien sehr schwer löslichen Condensationsproducts von der Formel  $(C_7H_5NO)_x$ , welches bei der Oxydation den *m*-Nitrosobenzaldehyd,  $CHO \cdot C_6H_4 \cdot NO$ , als weisse, mit grüner Farbe schmelzende und sich lösende, leicht mit Dampf flüchtige Nadeln vom Schmelzpunkt  $106.5-107^\circ$  liefert.

Analyse des Reductionsproducts: Ber. für  $C_7H_5NO$ .

Procente: C 70.58, H 4.20, N 11.66.

Gef. » » 70.35, » 4.93, » 11.35.

Analyse des *m*-Nitrosobenzaldehyds: Ber. für  $C_7H_5NO_2$ .

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.11, » 3.63, » 10.43.

Näheres werden wir nach Abschluss der Untersuchung mittheilen.

Mit der Reduction des *p*-Nitrobenzaldehyds, welche recht interessante Resultate verspricht, bin ich selbst seit einiger Zeit beschäftigt; desgleichen mit der des *o*-Nitrobenzaldehyds.

Im Uebrigen wurde bisher noch constatirt, dass *m*-Nitrobenzoëssäure leicht in einen Fehling's Lösung reducirenden Körper verwandelt werden kann. Andere Nitrosäuren sind noch nicht untersucht worden.

Aus dem *o*- und *p*-Nitrilanin konnte ich bei vorläufigen, nur im Reagenzglas angestellten Versuchen keine Hydroxylaminabkömmlinge, sondern nur die entsprechenden Phenylendiamine erhalten, welche man so auf äusserst bequeme Weise und in kürzester Zeit rein darstellen kann: man kocht die wässrige Lösung des betreffenden Nitrilanilins unter zeitweiligem Zusatz kleiner Mengen Zinkstaub, bis sie entfärbt ist, versetzt das erkaltete Filtrat mit Kochsalz und äthert aus; der Aether hinterlässt *o*- resp. *p*-Phenylendiamin in prächtigen weissen Kryställchen, welche ohne Weiteres fast chemisch rein sind; ersteres schmolz bei  $101^\circ$  (statt  $102^\circ$ ), letzteres bei  $139^\circ$  (statt  $140^\circ$ ).

Den gleichen Erfolg erzielte ich — auch hier wurden bisher nur Reagenzglasversuche angestellt — beim *o*- und *p*-Nitrophenol; es

resultirten lediglich *o*- und *p*-Amidophenol, welche auf diesem Wege ungemein bequem und rasch zugänglich sind. Wieder wurden die wässrigen Lösungen mit Zinkstaub bis zur Entfärbung gekocht; beim *p*-Nitrophenol erstarrte das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei schimmernder Blättchen von *p*-Amidophenol (Schmp. ohne weiteres 183.5° statt 184°); bei der Orthoverbindung wurde die abgekühlte Lösung nach hinreichendem Zusatz von Kochsalz ausgeäthert. Das Orthoamidophenol hinterblieb als Rückstand des verdunstenden Aethers in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 170° (statt 170°<sup>1)</sup>).

Mit der Reduction des *m*-Nitranilins bin ich eben beschäftigt.

Die Untersuchung des Phenylhydroxylamins führe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Blaskopf, diejenige des Nitrosobenzols mit Hrn. Büsdorf aus. Vorgreifend bemerken wir schon jetzt, dass Salzsäure und Bromwasserstoffsäure anders auf Phenylhydroxylamin einwirken wie Schwefelsäure: man erhält nicht oder wenigstens nur spurenweis *p*-Amidophenol, sondern *p*-Chlor- resp. *p*-Bromanilin. Offenbar geht der Bildung dieser Körper diejenige von Exochlor- resp. Exobromanilin  $C_6H_5 \cdot NHCl$  resp.  $C_6H_5 \cdot NHBr$  voraus.

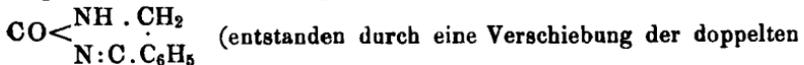
Die HH. Dr. Meimberg und Dr. Böcking habe ich auch diesmal wieder meines wärmsten Dankes für ihre werthvolle Beihülfe zu versichern.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

## 57. Hans Rupe: Ueber Imidazolone (Ureide von $\alpha$ -Ketonalkoholen) und ihre Spaltungsproducte. II.

(Eingegangen am 14. Februar.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup> berichtete ich über die Darstellung eines Fünfringes durch Behandeln von Amidoacetophenon mit Kaliumcyanat; veranlasst wurde dieselbe durch eine kurze Zeit vorher veröffentlichte Arbeit von Traube<sup>3)</sup> über die Entstehung eines analogen Sechsringes bei der Einwirkung von cyansaurem Kali auf ein  $\beta$ -Amidoketon. Ich war derselben Meinung wie Traube, dass bei dieser Ringschliessung das Keton in seiner tautomeren Form reagirt, glaube aber vorläufig für meinen Körper die Constitutionsformel



<sup>1)</sup> Diese Darstellung der Amidophenole und Diamine mit Zink und Wasser eignet sich sehr für Vorlesungszwecke.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 582.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 277.