

558. C. Haeussermann und Oscar Schmidt: Ueber einige
Abkömmlinge des Phenyläthers.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. October 1901.)

Während das Verhalten der Alkyläther von Nitrophenolen gegen kathodischen Wasserstoff in alkalischer Lösung schon vor einiger Zeit von Elbs und seinen Schülern ¹⁾ studirt worden ist, sind Nitroderivate des Phenyläthers bislang noch nicht der elektrolytischen Reduction unterworfen worden.

Wenn man auch mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erwarten durfte, dass hierbei analoge Producte entstehen würden, so blieb doch noch die Frage zu entscheiden, ob dieser Weg zu Azoxy- oder zu Azo-, oder zu Hydrazo-Phenyläthern führt.

Die von uns angestellten Versuche haben nunmehr ergeben, dass sich durch Elektrolyse alkoholisch-alkalischer Lösungen der Nitrophenyläther nur die entsprechenden Azoxyverbindungen vortheilhaft gewinnen lassen. Diese Körper fallen in Folge ihrer Schwerlöslichkeit schon während der Operation grösstentheils aus, worauf bei fortgesetzter Stromzufuhr lebhaftere Wasserstoffentwicklung einzusetzen beginnt, und die Reduction kaum mehr weiter schreitet.

Im Wesentlichen hielten wir die von Elbs angegebene Versuchsanordnung bei und benutzten als Kathodengefäss ein Becherglas, in welchem sich ein zu einem Cylinder zusammengerolltes Nickeldrahtnetz von 10 cm Höhe und 20 cm Breite befand; das Anodengefäss bildete eine mit concentrirter Sodalösung beschickte und mit einem Kohlenstab versehene Thonzelle von etwas kleinerem Durchmesser.

Nachdem in den Kathodenraum eine Lösung von 30 g des betreffenden Aethers in 300 ccm heissem Alkohol (von 98 pCt.) eingefüllt und 5 g Natriumacetat in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben waren, liessen wir einen Strom von 6 Volt und 2 Amp. auf das Bad wirken, wodurch dasselbe genügend heiss erhalten wurde.

Im Nachstehenden finden sich zunächst die auf diese Weise gewonnenen Reductionsproducte kurz beschrieben.

o-Azoxyphenyläther aus *o*-Nitrophenyläther. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Präparat bildet gelblich-rothe Blättchen vom Schmp. 95°, welche sich leicht in Aether, Aceton und Benzol, weniger leicht in Eisessig lösen.

0.2008 g Sbst.: 0.5534 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.3363 g Sbst.: 21.4 ccm N (10°, 734 mm).

C₂₄H₁₈N₂O₃. Ber. C 75.39, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 75.16, » 4.97, » 7.36.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 145 [1900].

p-Azoxyphenyläther aus *p*-Nitrophenyläther. Dieser Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol orangegelbe Blättchen vom Schmp. 115° dar. Er löst sich leicht in Aether und in Benzol, etwas weniger leicht in Eisessig und ist in Aceton und in Petrolbenzin schwer löslich.

0.1945 g Sbst.: 0.538 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

C₂₄H₁₈N₂O₃. Gef. C 75.51, H 4.94.

p-Azoxyphenyl-*p*-tolyläther aus Nitrophenyltolyläther. Der aus der Kaliumverbindung des *p*-Kresols und *p*-Chlornitrobenzols erhaltliche *p*-Nitrophenyl-*p*-tolyläther bildet weisse Kryställchen vom Schmp. 69° und liefert bei der Reduction gelbe, glänzende Blättchen, welche bei 142° schmelzen und sich leicht in Benzol, etwas weniger leicht in Aceton und schwer in Petrolbenzin lösen.

0.1700 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.0871 g H₂O. — 0.2143 g Sbst.: 12.6 ccm N (10°, 740 mm).

C₇₈H₂₂N₂O₃. Ber. C 76.10, H 5.37, N 6.83.

Gef. » 76.24, » 5.69, » 6.86.

Hydrochinon-*p*-azoxydiphenyläther aus Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther. Aus der Lösung von 5 g der Nitroverbindung in 300 ccm heissem Alkohol schied sich nach dem Durchgang der theoretischen Strommenge (25 Volt, 2 Amp.) eine gelbliche Masse ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 183° darstellt. Dieselben lösen sich ziemlich schwer in Aceton, sehr schwer in Alkohol und ziemlich leicht in heissem Benzol.

0.2039 g Sbst.: 0.5855 g CO₂, 0.0908 g H₂O. — 0.2108 g Sbst.: 9.5 ccm N (12°, 740 mm).

C₃₆H₂₆N₂O₅. Ber. C 76.28, H 4.63, N 4.96.

Gef. » 76.29, » 4.82, » 5.25.

Im Anschluss an die mit alkoholisch-alkalischen Lösungen ausgeführten Versuche haben wir denn auch einzelne Nitrophenyläther in Salzsäure suspendirt nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 116942 vom 24. Mai 1899¹⁾ und unter Benützung einer Kathode von Zinn reducirt. Diese Arbeitsweise, bei welcher das zunächst in Lösung gehende Zinn wieder auf der Kathode niedergeschlagen wird, hat sich als sehr schnell zum Ziele führend erwiesen und ermöglichte uns u. a. die fast mühelose Umwandlung des bei 69° schmelzenden *p*-Nitrophenyl-*p*-tolyläthers in den *p*-Aminophenyl-*p*-tolyläther.

¹⁾ Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim. Chem. Centralblatt 1901, I, 150.

Wir erhielten diese Base aus dem rohen Chlorhydrat¹⁾ durch Zusatz Alkali, Ausäthern und Umkrystallisiren des nach dem Verjagen des Aethers hinterbliebenen Rückstandes aus kochendem Wasser in Form feiner weisser Nadeln vom Schmp. 123°.

0.2437 g Sbst.: 14.8 ccm N (12°, 732 mm)

$C_{13}H_{13}NO$. Ber. N 7.03. Gef. N 6.94.

Schliesslich ist noch zu berichten, dass wir den *p*-Nitrophenyl-*p*-tolyläther sowie den Hydrochinon-*p*-nitrodiphenyläther durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Zinkstaub am Rückflusskübler in die leicht veränderlichen Hydrazoverbindungen übergeführt haben, aus welchen die entsprechenden Azoverbindungen durch Oxydation mittels Luftsauerstoff gewonnen wurden.

Der *p*-Azophenyl-*p*-tolyläther bildet kleine Blättchen vom Schmp. 175°. Er löst sich leicht in Aether und in Benzol, weniger leicht in Aceton und schwer in Alkohol.

0.2122 g Sbst.: 0.6166 g CO₂, 0.1067 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 12 ccm N (12°, 732 mm).

$C_{26}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 79.19, H 5.57, N 7.11.

Gef. » 79.25, » 5.59, » 7.09.

Der Hydrochinon-*p*-azodiphenyläther krystallisirt aus Benzol in glänzenden gelbrothen Blättchen, welche bei 210° schmelzen.

0.1344 g Sbst.: 0.3869 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2190 g Sbst.: 10 ccm N (11°, 738 mm).

$C_{36}H_{26}N_2O_4$. Ber. C 78.50, H 4.76, N 5.11.

Gef. » 78.51, » 4.96, » 5.33.

Die Verbindung löst sich nur sehr schwer in Alkohol, dagegen leicht in heissem Benzol. Sie fällt während der Reduction des Nitro-körpers fast vollständig aus und lässt sich dem Gemenge mit überschüssigem Zinkstaub etc. nach dem Abfiltriren des Alkohols am besten durch wiederholtes Auskochen mit Benzol entziehen.

Stuttgart, Technische Hochschule.

¹⁾ Bei der Reduction der oben genannten Nitroverbindung wie auch des *p*-Nitrophenyläthers in saurer Flüssigkeit bildet sich stets eine kleine Menge eines in Wasser sehr leicht löslichen und deshalb in der Mutterlauge des Chlorhydrats verbleibenden Nebenproductes, dessen mit überschüssigem Alkali versetzte Lösung an der Luft eine intensiv blaue Farbe annimmt.