

4. durch Einwirkung des Lichtes, insbesondere des directen Sonnenlichtes;

sie wird erhöht

5. durch Gegenwart überschüssiger Mineralsäure,
6. durch Anwesenheit grösserer Mineralsalzmengen.
Darmstadt, den 12. August 1905.

542. K. Brand: Ueber die Herstellung von β -Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduction von aromatischen Nitrokörpern.

[Mittheilung a. d. physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen.
(Prof. Dr. K. Elbs)].

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Gelegentlich der Untersuchung der elektrochemischen Reduction von aromatischen Dinitrokörpern, über die ich in einiger Zeit berichten werde, fand ich eine Methode zur Herstellung von β -Arylhydroxylaminen durch elektrochemische Reduction aromatischer Nitrokörper, die ich schon jetzt mittheilen möchte.

Auf chemischem Wege gelingt die Herstellung der β -Arylhydroxylamine nach der bekannten Wohl-Bamberger'schen Methode¹⁾ sehr leicht. Auf elektrochemischem Wege gelang es Haber²⁾, das β -Phenylhydroxylamin als Zwischenproduct bei der Reduction des Nitrobenzols zu fassen. Er reducirte das eine Mal Nitrobenzol in 50-procentiger Essigsäurelösung, das andere Mal in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung, der er zur Verminderung der Hydroxylionenconcentration Chlorammonium zufügte. Als Kathode fand beide Male eine hohle Platinspirale Verwendung, die gleichzeitig als Kühler diente. Nach der ersteren Methode erhielt er ca. 10 pCt., nach der letzteren etwa 38 pCt. Ausbeute an Phenylhydroxylamin.

In recht guter Ausbeute und ohne grosse Kosten in Bezug auf Apparatur lässt sich die Herstellung der Arylhydroxylamine erreichen, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine Lösung von Essigsäure und Natriumacetat in Wasser oder sonstigen Lösungsmitteln anwendet. Natriumacetat drängt bekanntlich die Wasserstoffionenconcentration in

¹⁾ Diese Berichte 27, 1347, 1548 [1894]. D. R.-P. 84138 [1893]; diese Berichte 31, 2543 [1898].

²⁾ Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 506 ff. [1897/98]; 5, 77, [1898/99]; Haber und Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 32, 271 ff.

verdünnter Essigsäurelösung auf einen ganz geringen Betrag zurück, sodass derartige Lösungen praktisch neutral sind. Eine Condensation des Phenylhydroxylamins mit dem entstehenden Nitrosobenzol findet also nicht bezw. nur in ganz geringem Betrage statt. Ausserdem hat aber eine solche Lösung vor reiner, verdünnter Essigsäure noch den Vorzug der guten Leitfähigkeit, die einen geringen Energieaufwand und eine minimale Wärmeentwicklung im Elektrolyten bedingt. Als Kathodenmaterial fand das billige und bequeme Nickeldrabtnetz, welches von Elbs¹⁾ eingeführt wurde, Anwendung. Eine Bleischlange diente als Anode und zu gleicher Zeit als Kühler für das Bad. Anoden- und Kathoden-Raum waren durch ein Diaphragma getrennt.

Reduction des Nitrobenzols.

Bad: ein Glasstutzen mit einer 750 ccm grossen Thonzelle, die als Kathodenraum diente. Um sie herumgewickelt ein möglichst langes Bleirohr als Anode. Man lässt durch dieses Wasser strömen, damit die Temperatur etwa 20—25° beträgt²⁾.

Kathodenflüssigkeit: eine feine Suspension von 50.0 g Nitrobenzol in einer Lösung von 20.0 g Natriumacetat und 15.0 ccm Eisessig in 300—400 ccm Wasser.

Ein Witt'scher Rührer sorgte für gute Mischung der Kathodenflüssigkeit.

Anodenflüssigkeit: verdünnte Schwefelsäure.

Kathodenoberfläche (einseitig): 3—4 qdcm.

Bei einer Spannung von 6—8 Volt arbeitete ich mit einer Stromstärke von 6—10 Amp. Eingeleitet wurde etwas mehr als die theoretische Strommenge. (Uebrigens setzt prompt nach dem Einleiten der theoretischen Strommenge an der Kathode lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein, wie nach Haber zu erwarten war.)

Kathode und Thonzelle haben sich mit feinen, fast weissen Krystallen von Phenylhydroxylamin überzogen, die man nach dem Ausgiessen der Kathodenflüssigkeit mit lauwarmem Wasser weglöst. Sowohl die Kathodenflüssigkeit wie diese Lösung filtrirt man und kühlt sie mit Eis stark ab. Schon so scheiden sich lange, glänzende, rein weisse Nadeln von Phenylhydroxylamin ab und durchsetzen die ganze Flüssigkeit. Man saugt sie ab und sättigt die Mutterlaugen mit fein pulverisirtem Kochsalz, worauf neue Mengen von Phenylhydroxylamin

¹⁾ Vergl. Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.

²⁾ Trotz der Sommerwärme gelang es mir leicht, die Temperatur auf 20° zu halten, bei einer Stromstärke von 10 Amp.

von ebenfalls weisser Farbe abgeschieden werden. Nach dem Abpressen auf Thon waren es 32 g im Durchschnitt.

Aus Petroläther krystallisirte das Product in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 81—82°.

Azoxybenzol hatte sich wenig gebildet — manchmal nur einige Tropfen. Sie waren durch Filtriren entfernt worden, dagegen war etwas Anilin entstanden.

Reduction des *p*-Chlor-nitrobenzols.

Die Kathodenflüssigkeit ist eine Lösung von 25.0 g *p*-Chlornitrobenzol in 200.0 ccm Alkohol, die man durch kräftiges Rühren mit einer Lösung von 20.0 g Natriumacetat und 10.0 ccm Eisessig in 100.0 ccm Wasser mischt. Die Versuchsbedingungen sind sonst die gleichen wie vorhin. Nach Beendigung der Elektrolyse neutralisirt man mit gebrannter Magnesia und destillirt den Alkohol im Vacuum rasch ab. Man erhält so eine wässrige Flüssigkeit und ein Oel, das bald erstarrt. Erstere lässt beim Abkühlen mit Eis und Sättigen mit Kochsalz feine Blättchen fallen, die man sammt dem erstarrten Oel aus Petroläther umkrystallisirt. So erhält man reines *p*-Chlorphenylhydroxylamin vom Schmp. 87—88°, wie ihn Bamberger und Knecht¹⁾ angeben.

Es gelang mir, auch das *m*-Nitrophenylhydroxylamin herzustellen. Ueber diesen Körper soll im Zusammenhang mit der elektrochemischen Reduction des *m*-Dinitrobenzols berichtet werden.

Nach der Elbs'schen Theorie²⁾ der elektrochemischen Reduction der *o*- und *p*-Nitraniline und *o*- und *p*-Nitrophenole war zu erwarten, dass *o*-Nitroacetanilid ein Hydroxylaminderivat giebt. Vorläufige Versuche haben thatsächlich das Vorhandensein eines solchen Körpers in der Kathodenflüssigkeit ergeben. Hr. Dr. Stohr hatte die Güte, die weitere Untersuchung des *o*-Nitroacetanilids zu übernehmen.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass ich den Einfluss des Kathodenmaterials auf die Ausbeuten an Hydroxylamin bei der Reduction von Nitrokörpern nach der obigen Methode noch genau verfolgen werde.

Giessen, den 14. August 1905.

¹⁾ Diese Berichte 29, 864 [1896].

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 134 [1900 1901].