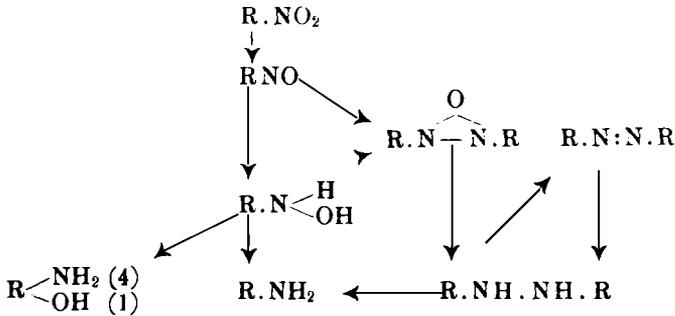


697. K. Brand: Die partielle Reduction aromatischer Dinitro- und Polynitro-Verbindungen auf elektrochemischem Wege. I. Mittheilung.

[Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen.]

(Eingegangen am 27. November 1905.)

Der Verlauf der elektrochemischen Reduction aromatischer Mononitroverbindungen ist durch die Untersuchungen von Elbs und seinen Schülern, Haber und Löb¹⁾, genau bekannt. Haber²⁾ hat gezeigt, dass sich die Reactionen, die sich bei der kathodischen Reduction aromatischer Mononitrokörper abspielen, zu folgendem Schema vereinigen lassen:



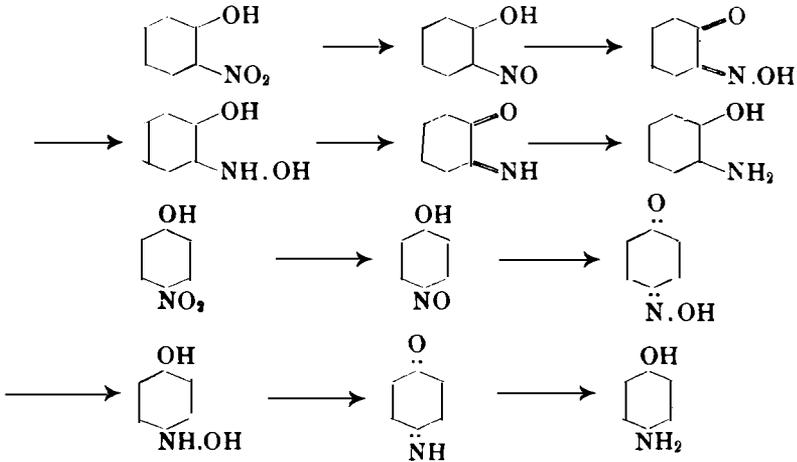
In diesem Schema sind die elektrochemischen Reduktionsvorgänge durch senkrechte und wagerechte Pfeile angedeutet, die rein chemischen Umsetzungen sind durch schräge Pfeile angegeben. In schwach saurer Lösung liefern die aromatischen Mononitroverbindungen also Amine, in stark saurer Lösung *p*-Aminophenole, als Umlagerungsproducte der entsprechenden Arylhydroxylamine. In alkalischer Lösung verbinden sich die Nitroverbindungen mit den Hydroxylaminderivaten unter dem Einfluss der Hydroxylionen zu Azoxyverbindungen, die zu Hydrazo- bzw. Azo-Verbindungen reducirt werden. Dem Haberschen Schema gehorchen nicht, wie Elbs³⁾ fand, die *o*- und *p*-Nitrophenole, sowie die *o*- und *p*-Nitroaniline. Sie geben auch in alkalischer

¹⁾ Die vollständige Literatur bis 1902 findet man in: Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate.

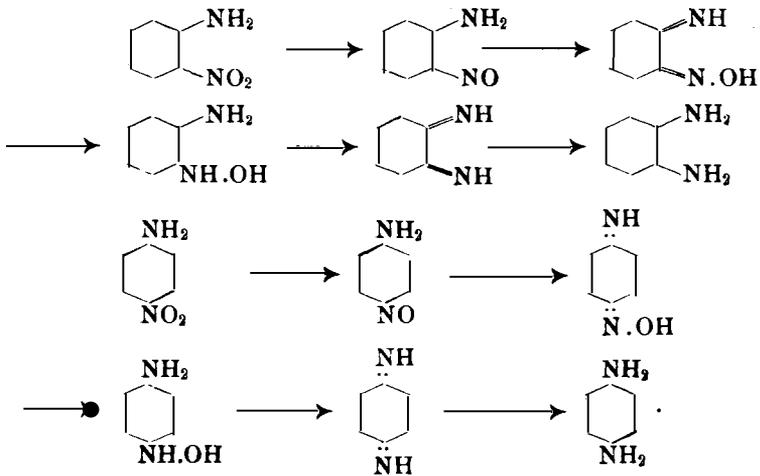
²⁾ Zeitschr. für phys. Chem. **32**, 271 ff.

³⁾ Zeitschr. für Elektrochemie **7**, 134 [1900, 1901].

Lösung die entsprechenden Aminoverbindungen. Für dieses abweichende Verhalten giebt Elbs folgende Erklärung:



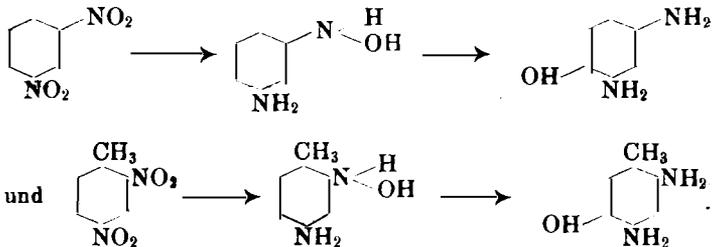
Die bei der Reduction entstehenden Nitrosophenole lagern sich in Chinonmonoxime um, während die Hydroxylaminophenole Chinononimide geben. Beide Körperklassen liefern keine Azoxyverbindungen, sondern werden zu den entsprechenden Aminophenolen weiter reducirt.



Die aus den Nitroanilinen entstehenden Amidonitrosobenzole lagern sich in Chinonimidoxime um. Die Aminophenylhydroxylamine geben unter Wasserabspaltung Chinondiimide. Sowohl diese wie auch die

Chinonimidoxime sind starke kathodische Depolarisatoren — sie sind Chinonderivate — und werden daher sofort zu den entsprechenden Phenylendiaminen weiter reducirt.

Von aromatischen Dinitro- und Polynitro-Verbindungen sind bisher nur wenige auf ihr Verhalten an der Kathode untersucht worden. Elbs¹⁾ hat das Dinitrophenol (OH; NO₂; NO₂)⁽²⁾ und die Pikrinsäure⁽³⁾ in mässig saurer Lösung auf elektrochemischem Wege reducirt. Er erhielt dabei Aminonitrophenol, Diaminophenol und ein noch nicht charakterisirtes Product bezw. Pikraminsäure und Diaminonitrophenol. *m*-Dinitrobenzol und *m*-Dinitrotoluol liefern nach Gattermann²⁾ in starker Schwefelsäure an Platinkathoden 2,4-Diaminophenol bezw. 2,4-Diaminokresol, entsprechend den Gleichungen:



Auf Veranlassung von Elbs hat R. Weyprecht³⁾ einige Dinitro- und Polynitro-Verbindungen auf elektrochemischem Wege reducirt. In sehr geringer Ausbeute erhielt er aus dem 2,4-Dinitrophenol *o*-Amino-*p*-nitrophenol, aus Pikrinsäure Pikraminsäure und ein noch nicht näher untersuchtes Product, wenn er in schwach schwefelsaurer Lösung arbeitete. Aus *m*-Dinitrotoluol erhielt er unter denselben Bedingungen *m*-Tolyldiamin und *p,p'*-Dinitro-*o,o'*-azoxytoluol. Das bekannte Böhlinger'sche Verfahren⁴⁾ lieferte durchweg Polyaminverbindungen. In alkalischer Lösung gelang die Reduction überhaupt nicht, da die Nitroverbindungen zersetzt wurden oder aber sich die Kathode mit Condensationsproducten bedeckte. Die Bedingungen festzustellen, unter denen eine partielle Reduction aromatischer Dinitro- bzw. Polynitro-Verbindungen an der Kathode durchführbar ist, gelang ihm nicht, und wir sind bisher noch vollständig im Unklaren darüber, welche Reactionen sich bei der kathodischen Reduction der genannten Verbindungen abspielen.

1) Journ. für prakt. Chem. [2] 43, 39 [1891].

2) Diese Berichte 26, 1347 [1893].

3) Inaug.-Dissert. Giessen 1902. 4) D. R.-P. 116942 und 117009.

Beim Arbeiten in anderer Richtung stellten sich mir Schwierigkeiten in den Weg, die ohne eine genaue Kenntniss des Verhaltens aromatischer Polynitroverbindungen an der Kathode nicht zu überwinden waren. Um die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären, untersuchte ich zunächst das *m*-Dinitrobenzol, und schliesslich gelang es mir, die partielle Reduction dieser Verbindung auch auf elektrochemischem Wege durchzuführen.

Experimenteller Theil.

Der technische *m*-Dinitrobenzol muss mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt werden, wenn man reine Reductionsproducte erhalten will.

I. Reduction des *m*-Dinitrobenzols in annähernd neutraler Lösung.

Es gelingt nicht, nach dem bekannten und bewährten Elbs'schen Verfahren das *m*-Dinitrobenzol zu reduciren, weil sich bald nach Stromschluss auf der Kathode unter dem Einfluss des reichlich vorhandenen Alkalis Condensationsproducte der bei der Reduction entstehenden Verbindungen zu einem festhaftenden Ueberzug niederschlagen, wodurch jede Reductionswirkung ausgeschlossen wird. Die Bildung dieser Decke auf dem Nickeldrahtnetz suchte ich zu verhindern, indem ich während der Elektrolyse durch Zutropfen von Essigsäure die Kathodenflüssigkeit annähernd neutral hielt. Neben *m*-Dinitro-azoxybenzol erhielt ich auf diesem Wege einen Körper, der selbst nach dem Abdestilliren des grössten Theiles Alkohol aus der Kathodenflüssigkeit nicht ausfiel. Diese färbte sich beim Zufügen von Natronlauge violett und liess einen Niederschlag fallen, der neben anderen Producten auch *m*-Dinitroazoxybenzol enthielt. Es lag also nahe, anzunehmen, dass bei der Reduction *m*-Nitrophenylhydroxylamin entstanden sei, das mit Natronlauge die eben erwähnte Umwandlung erlitt. Um diesen Stoff bequem zu fassen, verwandte ich eine mit Natriumacetat versetzte Essigsäurelösung als Kathodenflüssigkeit. Eine derartige Lösung verhält sich gegen Methylorange bekanntlich neutral, da die Wasserstoffionenconcentration durch die hohe Concentration der Essigsäureanionen des Natriumacetats entsprechend der Gleichung:

$$\frac{H \times CH_3.COO}{CH_3.COOH} = k$$

auf einen sehr geringen Betrag gebracht worden ist. Um eine Anreicherung von Alkali in dem Kathodenraum während der Elektrolyse zu verhindern, und um einer Condensation des *m*-Nitrophenylhydroxylamins an der Oberfläche des Diaphragmas, wo sich immer etwas Anodenflüssigkeit befindet, vorzubeugen, wandte ich an Stelle von Sodalösung Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit an. That- sächlich erhielt ich so das *m*-Nitrophenylhydroxylamin, und wie ich

vor einiger Zeit¹⁾ gezeigt habe, kann man auf diesem Wege auch andere Arylhydroxylamine gewinnen. Da dort die Versuchsanordnung eingehend beschrieben ist, so kann ich mich hier auf einige Ergänzungen beschränken.

Die weitere Ausarbeitung des eben genannten Verfahrens hat ergeben, dass die Ausbeute an *m*-Nitrophenylhydroxylamin an einer Silberelektrode grösser ist als an einer Nickelelektrode. Die Silberelektrode stellt man sich her durch Versilbern eines Kupferdrahtnetzes in einer Kaliumsilbercyanidlösung.

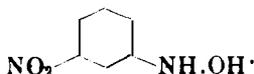
Kathodenflüssigkeit: Eine heisse Lösung von 25 g *m*-Dinitrobenzol und 20 g Natriumacetat in 250 ccm Alkohol, 10 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser. **Kathodenraum:** Eine Thonzelle von 400 ccm Fassungsvermögen. Ein kräftiger Rührer sorgte für eine gute Durchmischung der Kathodenflüssigkeit. **Anodenflüssigkeit:** 20-proc. Schwefelsäure, die sich im Raume zwischen Thonzelle und Becherglas befand.

Kathode: Nickeldrahtnetz oder besser Silberdrahtnetz von 300 qcm einseitiger Oberfläche. **Anode:** durchlochtetes Bleiblech. **Spannung:** 8—10 Volt. **Stromstärke:** 10—12 Ampère.

Die hohe Stromstärke hält die Temperatur der Kathodenflüssigkeit auf 70—80°, sodass man nicht nöthig hat, von aussen Wärme zuzuführen. An Stelle der theoretisch erforderlichen 960 Ampèrere Minuten leitet man 980—1000 ein. Nach Beendigung der Elektrolyse destillirt man den Alkohol rasch — am besten im Vacuum — ab. Es hinterbleiben eine gelbe Flüssigkeit und ein gelbes Oel, das beim Rühren mit einem Glasstab zu einer krystallinen, bröcklichen Masse erstarrt, die man absaugt. Das Filtrat lässt nach dem Sättigen mit Kochsalz und Abkühlen mit Eiswasser gelbe Krystalle fallen, die man nach dem Absaugen sammt der zuerst gewonnenen Masse auf einem Thonteller abpresst und dann im Exsiccator 12 Stunden lang trocknet. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Benzol erhält man schöne, derbe, gelbe Krystalle vom Schmp. 118—119°. Die nach dem Dennstedt'schen Verfahren ausgeführte Verbrennung ergab folgende Resultate:

$C_6H_6N_2O_3$. Ber. C 46.70, H 3.90.
Gef. » 47.00, 46.79, » 4.08, 3.89.

Die erhaltenen Werthe passen also auf das *m*-Nitrophenylhydroxylamin



Nach Wohl²⁾ soll es bei 178° schmelzen. Um mich über die Natur des von mir bei der kathodischen Reduction erhaltenen Productes zu

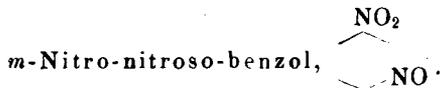
¹⁾ Diese Berichte 38, 3076 [1905].

²⁾ D. R.-P. 84138.

vergewissern, habe ich das *m*-Dinitrobenzol nach den Angaben von Wohl reducirt. Ich erhielt, neben geringen Mengen eines bei 118° schmelzenden und mit dem auf elektrochemischem Wege erhaltenen Producte identischen Körpers, die von Wohl beschriebene Verbindung vom Schmp. 178°. Sie ist nicht das *m*-Nitrophenylhydroxylamin, sondern ein Umwandelungsproduct desselben, denn sie reducirt nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol Silbernitrat nicht mehr. Das Umwandelungsproduct ist wahrscheinlich unter dem Einfluss des Chlorcalciums auf das Nitrophenylhydroxylamin entstanden. Dass neben der Reduction noch eine andere Reaction vor sich geht, wenn man *m*-Dinitrobenzol mit Zinkstaub in Gegenwart von Calciumchlorid reducirt, erkennt man daran, dass sich die Flüssigkeit zeitweise blauviolett färbt. Ueber die Natur des bei 178° schmelzenden Körpers soll später berichtet werden.

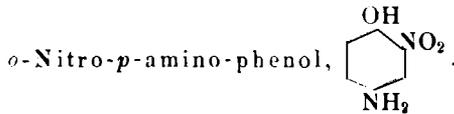
Hr. Prof. Wohl, dem ich meine Befunde mittheilte, hatte die Güte, mir dieselben zu bestätigen, und ich sage ihm auch an dieser Stelle meinen Dank für seine Bemühungen.

Da die Eigenschaften des *m*-Nitrophenylhydroxylamins noch nicht beschrieben sind, so seien sie im folgenden mitgetheilt. In Aether, Aceton, Alkohol und heissem Benzol ist die Verbindung leicht, in kaltem Wasser und kaltem Benzol hingegen schwer löslich. Natronlauge, Soda und Ammoniak verändern sie sofort, indem die Lösung eine blauviolette bis braune Farbe annimmt, die jedoch bald verschwindet. Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden sofort reducirt. Um die Natur der erhaltenen Verbindung noch ganz sicherzustellen, wurde sie in das *m*-Nitronitrosobenzol und *o*-Nitro-*p*-amidophenol verwandelt.

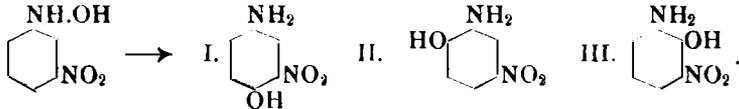


Man löst das *m*-Nitrophenylhydroxylamin in wenig Alkohol und fügt diese Lösung allmählich zu einer Eisenchloridlösung. Das gebildete *m*-Nitronitrosobenzol treibt man mit Wasserdampf über und presst es nach dem Abfiltriren auf Thon ab. Es zeigt sofort den Schmp. 90—91°, wie ihn Bamberger und Hübner¹⁾ angaben. Auch sonst zeigt es die Eigenschaften wie das von den beiden Forschern durch Oxydation des *m*-Nitroanilins gewonnene Product. Zuerst erhielt Alway²⁾ das *m*-Nitronitrosobenzol, indem er die mit Zink und Eisessig gewonnenen Reductionsproducte des *m*-Dinitrobenzols oxydirte.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3806 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 2530 [1903].



Beim Behandeln des *m*-Nitrophenylhydroxylamins mit concentrirter Schwefelsäure sind theoretisch folgende Verbindungen zu erwarten:



Ich begnüge mich, vor der Hand nachzuweisen, dass beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure aus meinem Reductionsproduct das *o*-Nitro-*p*-aminophenol entsteht.

5 g fein gepulvertes *m*-Nitrophenylhydroxylamin werden mit 20—30 ccm 60-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Zeit lang erwärmt. Die erhaltene Lösung giesst man in Wasser, fügt Ammoniak hinzu und stumpft dieses mit etwas Essigsäure ab. Es scheiden sich dunkelrothe, glänzende Nadeln aus, die man abaugt und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. So erhält man entweder dunkelrothe, glänzende Nadeln, wie Friedländer und Zeitlin¹⁾ angeben, oder tafelförmige, dunkelrothe Krystalle, wie sie zuerst Kehrman und Idzkowska²⁾ beschrieben haben. Der Schmelzpunkt liegt bei 126—128°. Die Ausbeuten sind sehr gut.

Das Studium des *m*-Nitrophenylhydroxylamins und seiner Umwandlungsproducte wird fortgesetzt.

II. Reduction des *m*-Dinitro-benzols in alkalischer Lösung.

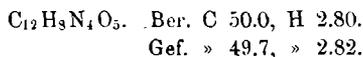
Wie schon oben gesagt wurde, gelingt die Reduction des *m*-Dinitrobenzols nach dem bekannten Elbs'schen Verfahren nicht, da sich die Nickeldrahtnetzelektrode mit einem festen Ueberzug bedeckt. Die Bildung des Ueberzuges auf der Kathode wird nun vermieden, wenn man an Stelle des Nickeldrahtnetzes eine Quecksilberelektrode anwendet, an der ein festes Haften unmöglich ist. Rührt man die Kathodenflüssigkeit gut, so bleibt die Quecksilberkathode während des ganzen Versuches blank. Die Reduction wurde folgendermaassen ausgeführt:

Kathodenraum war ein Glasstutzen von 1½ L Inhalt, dessen Boden mit einer 2—3 cm hohen Quecksilberschicht bedeckt war. In

¹⁾ Diese Berichte 27, 196 ff. [1894]. ²⁾ Diese Berichte 32, 1066 ff. [1899].

den Stutzen ragt eine Thonzelle¹⁾ — als Anodenraum — soweit hinein, dass ihr Boden noch 4—5 cm von der Oberfläche des Quecksilbers entfernt ist. Die Thonzelle befestigt man in der Klammer eines Stratives und schiebt sie auf die eine Seite des Stutzens, damit noch Raum für einen Rührer bleibt. Die Zuleitung zum Quecksilber geschieht mit Hülfe eines Eisendrahtes, der durch ein Glasrohr gesteckt ist. Als Anode kam ein Bleiblech zur Verwendung. Sehr zweckmässig habe ich einen Apparat gefunden, den Hr. Orbig im hiesigen Institut auf Veranlassung von Hrn. Prof. Elbs construirt hat, um Ketone an einer Quecksilberkathode zu reduciren. Er ist in der Orbig'schen Dissertation [Giessen 1905] beschrieben.

Kathodenflüssigkeit: Eine siedend heisse Lösung von 50 g *m*-Dinitrobenzol und 30 g Natriumacetat in 300 ccm Alkohol, 250 g Essigester und 150 ccm Wasser. **Anodenflüssigkeit:** Concentrirte Sodalösung. Der Essigester hat den Zweck, die Alkalität der Kathodenflüssigkeit während der Reduction herabzusetzen. Die Kathodenflüssigkeit wurde gut gerührt. Bei 18 Volt Spannung erhielt ich nur eine Stromstärke von 1.5 Ampère, die allmählich auf 4 Ampère stieg. Eingeleitet wurden 1450 Ampèreminuten gegen 1440 der Theorie. Gleich nach Stromschluss färbt sich die Kathodenflüssigkeit prachtvoll blauviolett, und schon nach kurzer Zeit scheidet sich das *m*-Dinitroazoxybenzol als graugelbes Pulver ab. Nach Beendigung der Elektrolyse lässt man den Rührer noch einige Zeit in Thätigkeit und trennt dann im Scheidetrichter das Quecksilber von dem Dinitroazoxybenzol und der Kathodenflüssigkeit. Ersteres saugt man ab. Aus dem Filtrat gewinnt man nach dem Abdestilliren des Alkohols nur noch wenig Dinitroazoxybenzol. Das erhaltene — schon sehr reine — Rohproduct wird aus heisser, concentrirter Ameisensäure, in der das *m*-Dinitro-azoxybenzol in der Kälte schwer, in der Hitze aber leicht löslich ist, umkrystallisirt und in Form fast weisser, feiner Nadelchen gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 146.5°. Aus Benzol kann man gut ausgebildete Krystalle erhalten. Die Analyse nach dem Dennstedt'schen Verfahren ergab folgende Werthe:

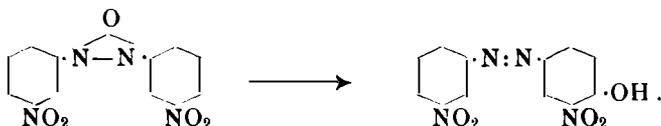


Die Ausbeute an *m*-Dinitroazoxybenzol ist sehr gut, sodass das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung angewandt werden kann.

¹⁾ Ich wandte Bernfeld'sche Asbestzellen an, die einen geringen Widerstand haben und sehr leicht sind. Sie lassen sich sehr bequem einspannen. Siehe: Zeitschr. für Elektrochemie 9, 676 [1903].

Auf chemischem Wege wurde das *m*-Dinitroazoxybenzol zuerst von Klinger und Pitschke¹⁾ gewonnen und ist später noch öfter beschrieben worden²⁾. Auf elektrochemischem Wege hatte man es noch nicht erhalten.

Mit concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden auf 140° erwärmt, ging das *m*-Dinitroazoxybenzol in das *m*-Dinitrooxyazobenzol über, das, aus Alkohol umkrystallisirt, den von Klinger und Pitschke angegebenen Schmp. 173° zeigte:



Es sind Versuche zur Herstellung des *m*-Dinitroazoxybenzols im Gange, bei denen das Quecksilber durch leicht flüssige Legirungen ersetzt wird.

III. Reduction des *m*-Dinitrobenzols in saurer Lösung.

Um zum *m*-Nitroanilin zu gelangen, reducirte ich das *m*-Dinitrobenzol nach der unter I. angegebenen Weise, leitete aber die für die Bildung von *m*-Nitroanilin erforderliche Strommenge ein. Es wurde eine geringe Menge *m*-Nitroanilin erhalten, in der Hauptsache war aber auch die zweite Nitrogruppe angegriffen worden, und es entstanden reichlich Nebenproducte. Ein Zusatz von Kupfer- oder Stanno-Chlorid änderte am Resultat der Reduction nichts, das Kupfer und Zinn wurden sehr rasch auf der Kathode niedergeschlagen, also unwirksam gemacht. Arbeitete ich nach dem Böhringer'schen³⁾ Patent mit wenig Säure in der Kathodenflüssigkeit, so wurden auch beide Nitrogruppen angegriffen. Allem Anschein nach wird also die NH(OH)-Gruppe im *m*-Nitrophenylhydroxylamin in schwach saurer Lösung nur sehr langsam zur .NH₂-Gruppe reducirt, sodass die zweite Nitrogruppe mitangegriffen wird. Schliesslich gelang mir die Reduction des *m*-Dinitrobenzols zum *m*-Nitrilanilin in stark saurer Lösung.

Kathodenflüssigkeit: 20 g *m*-Dinitrobenzol und 5 g Kupferchlorid werden heiss in 200 ccm Alkohol und 100 ccm concentrirter Salzsäure gelöst. Die Lösung kommt in eine passende Thonzelle und wird gut gerührt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2552 [1885].

²⁾ Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 12, 126; Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3274 [1899]; Bamberger und Hübner, diese Berichte 36, 3807 [1903]; Thomas Evans und H. S. Try, Chem. Centralbl. 1904, II, 1383; Flürscheim, Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 497 [1905].

³⁾ D. R. P. No. 116942 und 117007.

Anodenflüssigkeit: 1 Th. 20-proc. Schwefelsäure, die sich im Raum zwischen Thonzelle und Becherglas befand. Kathode war ein Kupferdrahtnetz, Anode war ein durchlochtes Bleicylinder. Bei 10 Volt arbeitete ich mit 15 Ampère. Die Temperatur betrug in Folge der hohen Stromstärke 80–90°. Eingeleitet wurden 1152 Ampèreminuten. Nach Beendigung der Elektrolyse destillirt man den Alkohol ab und fällt das *m*-Nitroanilin mit Ammoniak. Aus heissem Wasser umkrySTALLISIRT zeigt es den Schmp. 114°. Die Ausbeuten sind gut. Mit Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht, liefert es das bei 150° schmelzende *m*-Nitroacetanilid. Leider werden die Kupferelektroden etwas angegriffen.

Arbeitet man mit Nickeldrahtnetz-Elektroden, so sind die Resultate ähnlich.

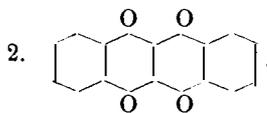
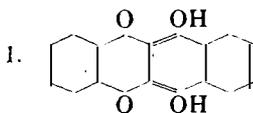
Die Untersuchung über das kathodische Verhalten der Dinitro- und Polynitro-Körper wird fortgesetzt.

Giessen, den 23. November 1905.

698. Hugo Voswinckel: Studien in der Naphtacenreihe.

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Das vor längerer Zeit von Roser¹⁾ aufgefundenene, durch die Arbeiten von Gabriel und Leupold²⁾ und neuerdings durch diejenige von Deichler und Weizmann³⁾ auch auf anderen Wegen zugänglich gewordene Dioxynaphtacenchinon (Isoäthindiphtalyl, Isoäthindi-



phtalid) (Formel 1) geht, wie Gabriel und Leupold, welche die Substanz zuerst als Naphtacenderivat erkannten, und ihre Identität mit dem Vict. Kaufmann'schen Indenigo⁴⁾ feststellten, gezeigt haben, mit Leichtigkeit in das entsprechende Dichinon (Formel 2) über.

Während die erstere dieser beiden Verbindungen schon von Gabriel und Leupold eingehend untersucht wurde, ist die Letztere

¹⁾ Diese Berichte **17**, 2775 [1884]. ²⁾ Diese Berichte **31**, 1283 [1898].

³⁾ Diese Berichte **36**, 547, 719, 2326 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte **30**, 382 [1897].