

688. Th. Weyl: Eine neue Reduktionsmethode. I.

(Eingegangen am 13. December 1906; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Reiner, rother Phosphor liefert, wie ich in diesen »Berichten« vor kurzem mittheilte¹⁾, beim Kochen mit Wasser oder mit Alkali reichliche Mengen von Phosphorwasserstoff. Wie ich heute hinzufügen kann, ist dieses auch bei der Einwirkung von Säuren, z. B. von Salzsäure oder Schwefelsäure, auf rothen Phosphor der Fall. Ich habe ferner gefunden, dass dieser »nascirende« Phosphorwasserstoff sich unter geeigneten Bedingungen als Reduktionsmittel verwenden lässt²⁾. Die Reaction verläuft einigermassen verschieden, je nachdem man Wasser oder Alkali oder Säure bei Gegenwart von rothem Phosphor auf den zu reducirenden Körper einwirken lässt. Dieses ergibt sich aus den im Folgenden zu schildernden Versuchen, die sich alle auf die Einwirkung der Reduktionsmischung auf Nitrobenzol beziehen.

Rother (amorpher) Phosphor und Wasser.

Bei längerer Einwirkung von rothem Phosphor und Wasser auf Nitrobenzol im geschlossenen Gefäss bei 100° lässt sich in dem Reactionsgemisch Anilin nachweisen. Daneben finden sich leicht lösliche organische Stoffe, ferner phosphorige Säure und Phosphorsäure.

Die Reaction wird am einfachsten in den mit Patentverschluss versehenen Selterwasserflaschen im kochenden Wasserbade ausgeführt. Nach Beendigung des Versuches wird das Reactionsproduct mit Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat enthält Nitrobenzol und Anilin. Es wird mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der das Nitrobenzol aufnimmt. Die erhaltene ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und der nach Abtreibung des Aethers bleibende Rückstand gewogen. Die salzsaure Lösung wird mit Alkali übersättigt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Das über Chlorcalcium getrocknete Aetherextract wird

¹⁾ Diese Berichte 39, 1307 [1906].

²⁾ Wichelhaus erhielt bei Erhitzung von Naphtol mit Phosphor bei 200° Dinaphtyloxyd und Naphtalin, ferner aus Phenol und Phosphor bei 235° phosphorhaltige Producte von giftigen Eigenschaften (diese Berichte 36, 2942 [1903]). Bei Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Naphtol bei 200–300° entstand Naphtalin in kleiner Ausbeute. Der Phosphorwasserstoff war in die mit Naphtol beschickten Röhren eingeleitet worden. Die Röhren wurden dann zugeschmolzen (diese Berichte 38, 1725 [1905]). Auf die bewährte und allgemein bekannte Reduktionsmethode mittels Phosphor und Jodwasserstoff mag hier gleichfalls hingewiesen werden. Ich ersetze in ihr das kostbare Jod durch das wohlfeile Wasser.

von Aether befreit und als Anilin gewogen. (Versuch 180, 181, 185, 187). Da bei der eben beschriebenen Verarbeitung des Reaction-productes der im Versuche nicht verbrauchte Phosphor zum Theil in Phosphorwasserstoff verwandelt wird und so der Bestimmung entgeht, wurde die eben beschriebene Methode in Versuch 189, 188 A und 191 in der Weise abgeändert, dass man das Reactionsgemisch zuerst durch Absaugen von dem nicht verbrauchten Phosphor befreite. Der Phosphor wurde dann mit verdünnter Salzsäure von Anilin, durch Alkohol von Nitrobenzol befreit. Die erhaltenen salzsauren und alkoholischen Filtrate wurden mit der Hauptmenge des filtrirten Reactionsgemisches vereinigt, und wie oben angegeben, zur Bestimmung von Nitrobenzol und Anilin benutzt.

Der abgesaugte Phosphor wurde über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Um den in der Reactionsflüssigkeit gelösten Phosphor zu bestimmen, dampfte ich eine gemessene Menge der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Flüssigkeit ein und behandelte mit

Einwirkung von rothem (amorphem) Phosphor und Wasser auf Nitrobenzol im geschlossenen Gefäss.

No.		Versuchs-			Anilin			Phosphor		
		Temperatur °C.	Dauer	Nitrobenzol g	Gefunden	Procent der Theorie	wieder- gefunden		verbraucht	
							als Phosphor	in Lösung		
180	50 g Nitrobenzol + 25 Phosphor + 30 Wasser	100	8	30.9	9.4	24.8				
181	50 g Nitrobenzol + 25 Phosphor + 30 Wasser	100	8	27	12	31.7				
185	100 g Nitrobenzol + 50 Phosphor + 400 Wasser	100	9	60.3	24.6	32.5				
187	25 g Nitrobenzol + 25 Phosphor + 50 Wasser	100	12	2.9	12.2	64.0	1.6	10.9	11.5	
189	25 g Nitrobenzol + 50 Phosphor + 200 Wasser	100	28	2.4	7.9	41.7	29.9	6.6	13.5	
188A	25 g Nitrobenzol + 25 Phosphor + 100 Wasser	100	35	0.1	16.3	86.2	3	13.4	8.6	
191	25 g Nitrobenzol + 50 Phosphor + 200 Wasser	100	42	0.8	10.5	55.5	37.0			
186	25 g Nitrobenzol + 25 Phosphor + 50 Wasser	110-115	14	1.6	2.1 Anilin 0.6 Ammoniak		5			

starker Salpetersäure so lange, bis die erhaltene wässrige Lösung vollkommen farblos war. Sie wurde durch mehrfaches Abdampfen und Auflösen in Wasser von den Oxyden und Säuren des Stickstoffes befreit und mit Magnesiummischung gefällt.

Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle auf S. 4341 zusammengestellt. In Versuch 188 A betrug die Ausbeute an Anilin 86 pCt. der theoretisch möglichen. Das Anilin wurde durch die Chlorcalcium Reaction, durch die Fällung der essigsäuren Lösung mit Brom, ferner durch den Siedepunkt und die Analyse des Chlorhydrates (siehe unten) identificirt.

Dass neben dem Anilin nicht andere Basen in grösseren Mengen gebildet werden, wurde wie folgt nachgewiesen. Das Anilin, welches in den in der Tabelle aufgeführten Versuchen erhalten worden war, wurde in das salzsaure Salz verwandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die von Aether befreite salzsaure Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdampf destillirt.

Das Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach Abtreibung des Aethers verbleibende Rückstand zeigte die oben angegebenen Reactionen des Anilins und einen Siedepunkt von 181—182°. Er wurde in das Chlorhydrat verwandelt und analysirt.

0.390 g Anilin-Chlorhydrat: 0.4300 g AgCl.

Ber. Cl 27.4. Gef. Cl 27.26.

Die Untersuchung der bei der Reaction gebildeten löslichen organischen Stoffe ist noch nicht abgeschlossen.

Der Phosphor findet sich zum Theil als solcher wieder und wird, wie oben angegeben, zurückgewonnen. Zum Theil ist er aber in dem Reactionsgemisch gelöst, und zwar als phosphorige Säure und Phosphorsäure.

Die phosphorige Säure wird in folgender Weise nachgewiesen. Das durch Destillation von Nitrobenzol und Anilin befreite Reactionsgemisch wurde auf 1 L verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Sublimatlösung gefällt, nachdem es auf 70° erwärmt worden war. Es entsteht ein starker, weisser Niederschlag, der sich mit Ammoniak schwärzt.

Erhitzt man das Gemisch von Nitrobenzol, Phosphor und Wasser im Pfungst'schen Rohr auf 110—115° mehrere Stunden lang, so wird wenig Anilin gebildet. Die Reduction führt vielmehr bis zum Ammoniak (Versuch 186). Das Ammoniak geht bei der Destillation des mit Natronlauge alkalisch gemachten Reactionproductes in das Destillat über. Wird dieses mit Salzsäure angesäuert, abgedampft und mit absolutem Alkohol und Aether ausgezogen, so hinterbleibt im wesentlichen weisser Salmiak. Kocht man seine wässrige Lösung mit Natronlauge, so entwickeln sich nach Ammoniak riechende Dämpfe, die rothes Lackmuspapier bläuen.

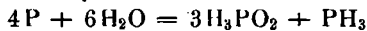
In die bei Extraction des Salmiaks erhaltene alkoholische Lösung ging salzsaures Anilin über, das in der oben angeführten Weise identificirt wurde.

Die Reaction dürfte folgendermaassen verlaufen:

In der ersten Phase entsteht aus Phosphor und Wasser Phosphorwasserstoff, der die Nitrogruppe reducirt. Der Phosphorwasserstoff geht hierbei in phosphorige Säure und Phosphor über:



In der zweiten Phase bildet der ausgeschiedene Phosphor mit Wasser von neuem Phosphorwasserstoff, der weitere Mengen von Nitrobenzol zu reduciren vermag. Nach obiger Formel würden der Theorie nach rund 35 g Phosphor zur Reduction von 100 g Nitrobenzol ausreichen, von denen die Hälfte, also 17.5 g, als Phosphor zurückgewonnen werden. Dass die in der Tabelle mitgetheilten Versuche 187, 189 und 188 A der Theorie nicht vollkommen entsprechen, erklärt sich wohl durch den grossen Ueberschuss an Wasser, welches den unverbrauchten Phosphor nach der Formel



in unterphosphorige Säure und Phosphorwasserstoff verwandelt. Ausserdem treten gleichzeitig auch secundäre Reactionen auf.

Die beschriebene Reaction ist, wie ich später zeigen werde, vielfacher Anwendung fähig, sodass aus ihr auch die Technik Nutzen ziehen dürfte.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule Charlottenburg.

689. Giacomo Ciamician und P. Silber: Zur Reduction des Nitrobenzols durch aliphatische Alkohole im Licht.

(Eingegangen am 10. December 1906.)

Vor ungefähr einem Jahre haben wir gezeigt ¹⁾, dass die Reduction des Nitrobenzols durch einige Alkohole der Fettreihe (Aethyl-, Propyl- und Isoamyl-Alkohol, da Methylalkohol fast ohne Wirkung ist) vorzugsweise nach dem folgenden Schema verläuft:



wobei anstatt des Phenylhydroxylamins, dessen isomeres Umwandlungsproduct, das *p* Amidophenol, erhalten wird ²⁾. Ueber das Schicksal der Alkohole konnten wir nichts Bestimmtes aussagen, da es uns

¹⁾ Diese Berichte 38, 3813 [1905].

²⁾ Dabei ist einer Verbindung der Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ nicht gedacht, die sich gleichzeitig in sehr geringer Menge bildet.