

schon nach der großen Löslichkeit in Wasser, daß nicht die normale Pimelinsäure vorlag. Am nächsten kommt die Substanz der  $\beta$ -Methyladipinsäure, die freilich in ihrer racemischen Form nur wenig untersucht ist. Nach F. Tiemann und R. Schmidt<sup>1)</sup> liegt ihr Schmelzpunkt bei 93–94°.

### 136. Th. Weyl: Reduktionen mit amorphem Phosphor II.

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Vor kurzem habe ich in diesen Berichten die Einwirkung von Wasser und amorphem Phosphor auf Nitrobenzol behandelt und bei geeigneter Versuchsanordnung gegen 86% der theoretischen Ausbeute an Anilin erhalten<sup>2)</sup>. Heute berichte ich über die

#### Einwirkung von amorphem<sup>3)</sup> Phosphor auf Nitrobenzol bei Gegenwart von Alkali.

Meine Versuche zerfallen in drei Gruppen: 1. Versuche ohne Rückfluß bei gewöhnlichem Drucke, 2. Versuche mit Rückfluß bei gewöhnlichem Drucke, 3. Versuche im geschlossenen Rohre bei erhöhtem Drucke.

#### 1. Versuche ohne Rückfluß bei gewöhnlichem Drucke.

In das kochende Gemisch von Wasser, Natronhydrat und rotem Phosphor läßt man das Nitrobenzol eintropfen und behandelt die Flüssigkeit mit Wasserdampf. Im Destillat befinden sich Nitrobenzol und Anilin. Beide werden, wie früher angegeben, getrennt<sup>3)</sup>. Die bei den drei Versuchen angewandten Mengenverhältnisse, sowie die Ausbeuten sind in der Tabelle auf S. 972 angegeben. Das Eintropfen des Nitrobenzols nahm 20 Minuten in Anspruch. Es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, daß der naszierende Phosphorwasserstoff als Reduktionsmittel gewirkt hat.

#### 2. Versuche mit Rückfluß bei gewöhnlichem Druck.

Das Reaktionsgemisch wurde im Ölbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Zusammensetzung des Gemisches von Nitrobenzol, Alkali, Phosphor

<sup>1)</sup> Diese Berichte **29**, 925 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4341 [1906].

<sup>3)</sup> Alle Versuche wurden mit dem wenig aktiven, dunkelroten Phosphor ausgeführt.

und Wasser, sowie die Dauer der Erhitzung ist aus der auf S 972 mitgeteilten Tabelle ersichtlich.

Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte nach folgenden beiden Verfahren, die kurz als Destillationsmethode und als Extraktionsmethode bezeichnet werden sollen.

A) Destillationsmethode. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert, und zwar in einem gut ziehenden Abzuge, da bei der Destillation fortdauernd Phosphorwasserstoff entweicht<sup>1)</sup>.

Das Destillat konnte Nitrobenzol, Anilin, Azobenzol und Hydrazobenzol enthalten. Es wurde gewöhnlich in zwei Fraktionen aufgefangen. Die erste Fraktion enthielt Nitrobenzol und Anilin, welche durch Salzsäure usw. getrennt wurden. In die zweite Fraktion gingen Azobenzol und Hydrazobenzol über, wenn die Kühlung nicht zu stark war. Andernfalls blieben sie im Kühlrohr zurück. Die zweite Fraktion wurde stark abgekühlt, wodurch sich Azobenzol und Hydrazobenzol<sup>2)</sup> krystallinisch ausschieden. Beide Körper wurden abfiltriert und mit niedrig siedendem Ligroin aufgenommen. Die durch Chlorcalcium entwässerte Ligroinlösung setzte bei freiwilliger Verdunstung zunächst Hydrazobenzol in weißen Plättchen, später Azobenzol in zolllangen roten Krystallen ab. Das Ätherextrakt des alkalischen Retortenrückstandes enthielt Azoxybenzol (s. u.). Als die Luft nach Abstellung des Wasserdampfes in den Apparat eindrang, erfolgte in einigen Fällen eine geringe, durch Selbstentzündung des Phosphorwasserstoffes hervorgerufene Detonation. Diese verlief stets ohne böse Folgen.

B) Extraktionsmethode. Diese kam zur Anwendung um die lästige Entwicklung des Phosphorwasserstoffes zu vermeiden, wie sie bei der Destillationsmethode (s. o.) erfolgte.

Das alkalische Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert. Hierbei ist allzu starkes Schütteln zu vermeiden, weil sonst ein schwer trennbares Magma entsteht. Dann wurde das mit Chlorcalcium getrocknete Ätherextrakt von Äther befreit und mit Wasserdampf destilliert. Bei der Trennung der ins Destillat übergehenden Stoffe verfuhr ich, wie dieses soeben unter Destillationsmethode angegeben ist.

In einigen Versuchen z. B. in No. 61, 62, 64 der Tabelle auf S. 972 erstarrte das Ätherextrakt des alkalischen Reaktionsproduktes beim Erkalten krystallinisch. Dann wurden die Krystalle, die meist aus Azobenzol bestanden, abgesaugt und die Lauge nach der Destillationsmethode (s. o.) behandelt.

<sup>1)</sup> Um die Entwicklung von  $\text{PH}_3$  einzuschränken wurde das Alkali in einigen Versuchen durch Salzsäure teilweise abgesättigt.

<sup>2)</sup> Stets nur in sehr kleiner Menge. Vergl. die Tabelle auf S. 972.

Versuch No.	Angewandt	Temperatur Dauer	zurückgewonnen							
			absolut: g							
			Nitrobenzol	Anilin	Azoxybenzol	Azobenzol	Hydrazo- benzol			
						Prozent d. Ausgangssubstanz				
						Nitrobenzol	Anilin	Azoxybenzol	Azobenzol	Hydrazo- benzol
1. Versuche ohne Rückfluß bei gewöhnlichem Druck.										
83	25 g Nitrobenzol, 25 g Ph, 10 g NaOH, 100 ccm Wasser		22.8	2.1						
84	25 » » 25 » » 25 » » 100 » »		19.2	4.1						
						91	8.4			
						76.8	16.4			
2. Versuche mit Rückfluß bei gewöhnlichem Druck.										
50	80 » » 40 » » 40 » KOH, 250 » »	160°	17.1	4.6	23.7	21	5.7	29		
51	ebenso	ebenso	0.2	1	1.4	2	10	14	55	Spur
60	10 » » 30 g NaOH, 200 » »	160—170°	0	1.3	5.5	0	13	10		
61	10 » » 60 » » 100 » »	160—170°	0	1.6	3	0	16	30		
62	10 » » 60 » » 100 » »	140°	0	1.1	0.5	0	11	5		
59	10 » » 5 » » in 100 » Alkohol v. 95% 200 ccm Wasser	155—160°	7.3	0.9	Spur	73	4.5	Spur		
55	20 » » 10 » » Cs(OH) <sub>2</sub> , 20 » » } 10 » KOH 20 » » } 20 » Natronkalk {	170°	19	27.3	2.5	68	6.2	19		
56	40 » » 20 » » } 10 » KOH 20 » » } 20 » Natronkalk {	165—170°	21.4	3.3	10.6	53	8.2	36.5		
57	ebenso	160—165°	0.6	2.3	1.1	6	23	11	53	
58	10 » » 20 » » } 10 » KOH 20 » » } 20 » Natronkalk {	160—170°	15.5	0.4		77.5	2			
5	20 » » 10 » » 200 » NH <sub>3</sub> v. 17%	110—115°	17.5	2	0.1	167.5	10	0.5		
52	20 » » 10 » » 5 » KOH	100°	16.2	0.8	0.8	90	4	4		
53	20 » » 5 » » 50 » »	150°	4.9	4.2	1.2	24.5	21	6		
54	20 » » 10 » » 10 » » Natronkalk, 100 » »	170°								
3. Versuche im geschlossenen Rohr bei erhöhtem Druck.										

Auf Versuch 5 (siehe die Tabelle auf S. 972) sei noch besonders hingewiesen, weil hier die Entwicklung von  $\text{PH}_3$  durch Einwirkung von Ammoniak auf amorphen Phosphor erfolgte, während Flückiger<sup>1)</sup> diese Möglichkeit bestreitet.

### 3. Versuche im geschlossenen Rohr bei erhöhtem Druck.

Diese Versuche wurden im Pfungtschen Rohre ausgeführt und ergaben die in der Tabelle mitgeteilten Resultate.

Die abgeschiedenen Produkte wurden in folgender Weise gereinigt und identifiziert.

1. Anilin: Chlorkalkreaktion, Sdp.  $182^\circ$ , Fällung mit Bromwasser in essigsaurer Lösung.

0.200 g Anilinchlorhydrat: 0.2225 g AgCl.

Ber. Cl 27.4. Gef. Cl 27.5.

2. Azoxybenzol. Das Rohprodukt wird in wenig Alkohol gelöst und mit heißem Wasser so lange versetzt, bis in der Wärme Ausscheidung erfolgte. Gelbe Nadeln. Schmp.  $36^\circ$ .

0.1305 g Sbst.: 15.3 ccm N ( $12^\circ$ , 770 mm).

Ber. N 14.1. Gef. N 14.1.

3. Hydrazobenzol. Farblose Tafeln. Schmp.  $131^\circ$ .

0.126 g Sbst.: 16.4 ccm N ( $13^\circ$ , 757 mm).

Ber. N 15.2. Gef. N 15.3.

4. Azobenzol. Orangegelbe Blättchen oder (aus niedrig siedendem Ligroin bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels) rubinrote Tafeln von 2 cm Länge. Schmp.  $68^\circ$ .

0.1215 g Sbst.: 15.8 ccm N ( $17^\circ$ , 770 mm).

Ber. N 15.3. Gef. N 15.29.

### Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von amorphem Phosphor in Gegenwart von Alkali (Ammoniak, Natron, Kali, Kalk, Natronkalk) auf Nitrobenzol entstehen:

a) beim Eintropfen des Nitrobenzols in das  $\text{PH}_3$  entwickelnde Gemisch von Natronhydrat und Phosphor nur Anilin.

b) Bei längerem Kochen des Nitrobenzols mit dem  $\text{PH}_3$ -Entwickler — gleichgültig ob unter gewöhnlichem oder unter erhöhtem Druck — neben wenig Anilin hauptsächlich die ganze Reihe der Zwischenprodukte zwischen Nitrobenzol und Anilin also: Azoxybenzol, Hydrazobenzol und Azobenzol. Außerdem werden große Mengen

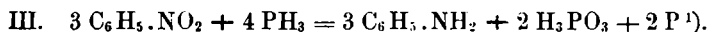
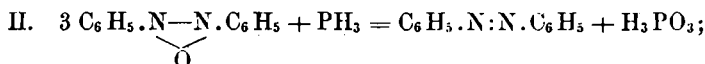
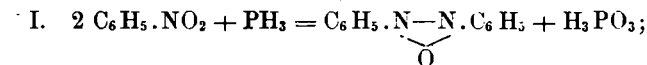
<sup>1)</sup> Vergl. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorgan. Chem. 1. Bd., 2. Abtlg., S. 104 [1872].

leichter lösliche Stoffe, z. B. Phenole gebildet, deren Untersuchung noch aussteht.

So unterscheidet sich die Einwirkung von Alkali und Phosphor auf Nitrobenzol wesentlich von der Einwirkung von Wasser und Phosphor. Letztere führt zum Anilin und liefert unter geeigneten Bedingungen mehr als 80% der theoretischen Ausbeute. Erstere dagegen erzeugt als ein schwaches Reduktionsmittel die Zwischenprodukte der Reduktion zwischen Nitrobenzol und Anilin.

In allen Versuchen, welche in der Tabelle auf S. 972 mitgeteilt sind, enthielt die von amorphem Phosphor durch Filtration befreite Lösung phosphorige Säure, die ich in der a. a. O. geschilderten Weise nachgewiesen habe. Durch diese Tatsache ist der Mechanismus der Reaktion genügend gekennzeichnet.

Er läßt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:



### 187. Heinrich Biltz und Paul Herms: Salze der Kupfer-tetraschwefelwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 26. Februar 1907.)

Von schwefelreichen Doppelpolysulfiden des Kupfers ist das Ammoniumkupfertetrasulfid,  $\text{NH}_4[\text{CuS}_4]$ , am besten bekannt. Die Aufklärung dieses schönen Salzes hat lange gedauert — wesentlich wohl deswegen, weil es in feuchtem Zustande recht wenig beständig ist. Die jetzt allgemein angewandten Hilfsmittel, einer solchen Zersetzung vorzubeugen, nämlich Absaugen und Auswaschen mit geeigneten organischen Lösungsmitteln, waren zur Zeit der Entdeckung des Salzes nicht in gleichem Maße üblich. Ammoniumkupfertetrasulfid wurde entdeckt und zugleich recht gut untersucht von Peltzer<sup>2)</sup> im Cölner Laboratorium von H. Vohl; er erhielt es in Gestalt prächtigroter

<sup>1)</sup> Der frei gewordene Phosphor bildet dann mit Alkali von neuem Phosphorwasserstoff neben phosphoriger Säure.  $4 \text{P} + 3 \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{PO}_3 + \text{PH}_3$ .

<sup>2)</sup> H. Peltzer, Ann. d. Chem. **128**, 180 [1863].