

454. Gustav Heller: Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure.

[Mitteil. aus dem Labor. für angew. Chemie v. E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 1. August 1908.)

Die Beobachtung, daß es bei der Reduktion des *o*-Nitromandelsäurenitrils¹⁾ mit Zinkstaub und Essigsäure möglich war, eine neue Reduktionsstufe zu fixieren, bestehend in einer Doppelverbindung aus Dihydroxylamin- und Hydroxylaminkörper, bildete die Anregung zu den folgenden Versuchen. Es sind eine Anzahl von *o*-Nitroverbindungen der gleichen Reduktionsmethode unterworfen worden, wobei fast stets 33—50-prozentige Säure und niedrige Temperatur zur Anwendung gelangte. Zu den Resultaten, die in bunter Folge mitgeteilt werden sollen, sei schon jetzt bemerkt, daß sie in ganz besonderem Maße variieren. Bisher scheinbar regellos bleibt die Reduktion auch mit überschüssigem Zinkstaub, bald bei der einen, bald bei der anderen Stufe stehen. Fast noch merkwürdiger erscheint aber die Tatsache, daß der in *o*-Stellung befindliche Rest den Angriff auf die Nitrogruppe in der Regel nicht erschwert, manchmal sogar erleichtert. So geht die Reduktion des *o*-Nitromandelsäurenitrils sehr schnell bei 0° von statten, während unter denselben Bedingungen Nitrobenzol auch nach mehrstündigem Rühren mit Zinkstaub und Essigsäure bei Zimmertemperatur zum großen Teil noch unverändert und durch Wasser ausfällbar war. Es entsteht gleichzeitig Phenylhydroxylamin, denn die wäßrige Lösung gab auf Zusatz von Diazobenzolchlorid Phenylazohydroxylanilid. Weitere Versuche, ein Salz der Dihydroxylaminverbindung oder diese selbst auf anderem Wege nachzuweisen, mißlingen.

o-Nitrobenzaldehyd lieferte in der zehnfachen Menge 33-prozentiger Essigsäure mit Zinkstaub unter Eiskühlung eine Lösung von *o*-Aminobenzaldehyd und Anthranil, da ein Teil der Lösung auf Zugabe von essigsauerm Phenylhydrazin sofort Amidobenzaldehydphenylhydrazon ergab, ein anderer Teil nach dem Hinzufügen von Sublimatlösung das charakteristische Quecksilberdoppelsalz des Anthranils. Auch bei diesem Versuche scheint die Reaktion bei der Dihydroxylaminstufe nicht haltgemacht zu haben.

Reduktion der *o*-Nitro-benzoessäure.

(Mit Julius Sölling.)

Bisher liegen hierüber folgende Untersuchungen vor. Beilstein und Kuhlberg²⁾ haben die Säure mittelst Zinn und Salzsäure in

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2339 [1906]; **41**, 373 [1908].

²⁾ Ann. d. Chem. **163**, 138.

Anthranilsäure übergeführt. Das Ausgangsmaterial ist von den Forschern noch als *m*-Nitrobenzoesäure angesehen worden; da sie aber ihr Reaktionsprodukt durch salpetrige Säure in Salicylsäure überführen konnten, ist über die Konstitution ihrer Substanzen ein Zweifel nicht möglich.

Gattermann¹⁾ hat die Nitrosäure der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung unterworfen und dabei eine Oxyanthranilsäure von der Formel 1-Oxy-4-amido-5-carbonsäure erhalten.

Wird die *o*-Nitrobenzoesäure in Essigsäure suspendiert und Zinkstaub eingetragen, so geht sie allmählich als Zinksalz in Lösung, wird aber nur schwierig angegriffen; auch darf die Temperatur nicht zu niedrig gehalten werden. Am besten erwies sich folgende Arbeitsmethode.

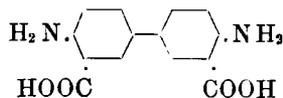
2 g *o*-Nitrobenzoesäure werden mit 6 g Eisessig, ebensoviel Wasser und 1.5 g Natriumacetat in Lösung gebracht und 2 g Zinkstaub allmählich eingetragen, wobei man die Temperatur auf 35—40° steigen läßt. Es bildet sich ein Niederschlag eines Zinksalzes, dessen Menge bei mehrstündigem Stehen noch zunimmt. Man verdünnt mit etwas Wasser und filtriert ab. (Filtrat A.) Durch Erwärmen mit Sodalösung wird das Zinksalz zersetzt und aus dem Filtrat durch Ansäuern das Reduktionsprodukt erhalten. Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe mit Aceton extrahiert und dann mehrmals aus 75-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Beim zweiten Lösen verdünnt man das Filtrat zweckmäßig mit etwas Wasser, worauf sich die Substanz in farblosen Nadeln allmählich ausscheidet.

0.1570 g Sbst.: 0.3534 g CO₂, 0.0600 g H₂O. — 0.2025 g Sbst.: 16.8 ccm N (12°, 766 mm).

C₁₄H₁₂O₄N₂. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.28.

Gef. » 61.38, » 4.25, » 9.93.

Der Schmelzpunkt 250° und die Eigenschaften charakterisieren die Substanz als die von Grieb²⁾ sowie Löwenherz³⁾ beschriebene Benzidin-dicarbonensäure von der Formel



Die Ausbeute betrug 10—15% der angewandten Nitrosäure.

Das Filtrat A schied beim Ansäuern mit Chlorwasserstoff eine schwach gelbe Substanz in Menge von 20% des Ausgangsmaterials ab. Dieselbe wurde in Aceton gelöst und krystallisierte auf Zugabe des doppelten Volumens Chloroform allmählich in kurzen Krystallen aus.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1933 [1894].

²⁾ Diese Berichte **7**, 1612 [1874].

³⁾ Diese Berichte **25**, 2797 [1892].

0.1772 g Sbst.: 0.3796 g CO₂, 0.0581 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 13.4 ccm N (14.5°, 730.5 mm).

C₁₄H₁₀O₃N₂. Ber. C 58.74, H 3.49, N 9.79.

Gef. » 58.42, » 3.67, » 9.98.

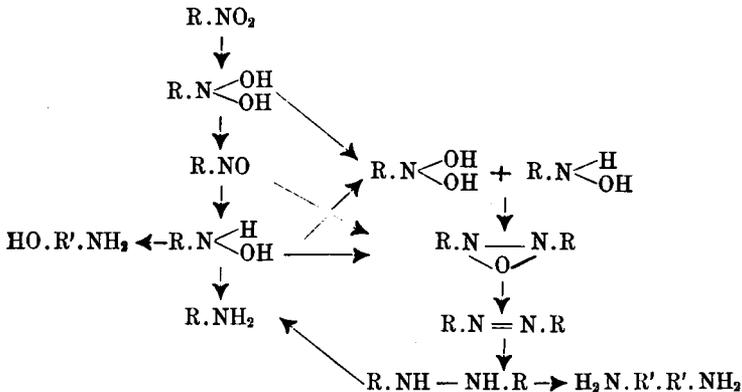
Die Verbindung ist identisch mit Azoxybenzoesäure.

Die Bildung derselben in saurer Lösung ist von höchstem Interesse für die Theorie der Entstehung dieser Substanzen. Bekanntlich haben E. Bamberger und Renauld¹⁾ gezeigt, daß die Azoxyverbindungen in glatter Reaktion bei der Kondensation von Nitrosoverbindungen mit Hydroxylaminkörpern entstehen, und es ist daher wahrscheinlich, daß bei den üblichen Darstellungsmethoden der Azoxykörper die primäre Entstehung der beiden Komponenten vorangeht (siehe auch Haber²⁾). Diese Erklärung hat sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen, seitdem G. Heller beim *o*-Nitromandelsäurenitril gefunden hat, daß in essigsaurer Lösung die gleichzeitige Fixierung von Dihydroxylamin- und Hydroxylaminverbindung möglich ist. Dieser beobachtete Fall ist bisher ein singulärer; aber daß diese Reaktionsprodukte auch in anderen Fällen als Zwischenprodukte auftreten können, zeigt die vorliegende Reaktion. Hier ist die Doppelverbindung aus Dihydroxylamin- und Hydroxylaminkörper nicht beständig, sondern geht unter Austritt von zwei Molekülen Wasser in die stabile Azoxyverbindung über. Im übrigen ist diese Bildungsweise im wesentlichen wohl nicht verschieden von der nach Bamberger und Renauld erfolgenden³⁾.

¹⁾ Diese Berichte **30**, 2278 [1897].

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 510 [1898].

³⁾ Das allgemeine Reduktionsschema kann somit in Anlehnung an das von Haber bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols aufgestellte in folgender Weise ergänzt werden:



Das Entstehen der Benzidindicarbonsäure erfolgt nach bekannter Umsetzung durch weitere Reduktion der Azoxyverbindung und Umlagerung. Die übrigen Reduktionsprodukte der *o*-Nitrobenzoesäure wurden nicht untersucht, doch soll nach einer nicht publizierten Arbeit, welche von Frank Lee Pyman¹⁾ unter E. Bambergers Leitung angefertigt ist, *o*-Hydroxylaminobenzoesäure unter diesen Substanzen enthalten sein.

Bei der Reduktion der *o*-Nitrobenzoesäure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub (2 g Säure, 10 g Wasser, 5 g 15-prozentiges Ammoniak, 1 g Salmiak, 2 g Zinkstaub, Temperatur 35—40°) wurde ebenfalls Azoxybenzoesäure erhalten.

Im Gegensatz zur *o*-Nitrobenzoesäure wird die *o*-Nitromandelsäure, wie früher gezeigt wurde²⁾, von Zinkstaub und Essigsäure bis zur Amidoverbindung, beziehungsweise deren Anhydrisierungsprodukt, dem Dioxindol, reduziert.

**465. Gustav Heller und Apostolos Sourlis:
Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essig-
säure. II.**

[Mitteilung aus dem Labor. f. angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 1. August 1908.)

Reduktion des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons.

Die Reduktion des *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketons ist bisher noch nicht Gegenstand einer näheren Untersuchung gewesen. Es findet sich nur in dem D. R. P. 89978 von Kalle & Co. die Angabe, daß es durch Zinkstaub und Salmiaklösung zur Hydroxylaminverbindung reduziert wird. Diese Substanz ist identisch mit dem später beschriebenen, primären Reduktionsprodukt des Ketons. Sie entsteht unter den Bedingungen, unter welchen das erste Dihydroxylaminderivat isoliert wurde, nämlich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf das Nitroketon. Die primäre Form ist auch hier nicht stabil, sondern die Reduktion schreitet bis zur Bildung der Hydroxylaminverbindung fort, gleichzeitig findet Ringschluß zum

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 400.

²⁾ Diese Berichte **37**, 949 [1904].