

523. H. Hofer und F. Jakob: Über die partielle elektrolytische Reaktion von Polynitrokörpern bei Gegenwart von Vanadinverbindungen.

[Mitt. aus dem Elektrochem. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

Die elektrolytische Reduktion von Nitrokörpern wird (nach den Patenten Nr. 116942 und 117007 von C. F. Boehringer und Söhne) durch die Gegenwart gewisser anorganischer Substanzen, die selbst der reduzierenden Einwirkung an der Kathode zugänglich sind, in dem Sinne beeinflußt, daß hauptsächlich die betreffenden Aminokörper entstehen, und F. Foerster und A. Chilesotti¹⁾ konnten den Nachweis führen, daß der Einfluß dieser Substanzen in einer außerordentlichen Beschleunigung der Reduktion des intermediär gebildeten Hydroxylamin-Abkömmlings durch die Reduktionsprodukte des anorganischen »Überträgers« besteht. Solche Überträger sind die Salze des Zinns, Kupfers, Quecksilbers, des dreiwertigen Eisens und Chroms, denen sich nach dem D. R. P. 172654 der Höchster Farbwerke die Verbindungen des Vanadins als besonders wirksame Überträger anschließen. Während bei der Verwendung von Zinn-, Kupfer- und Quecksilbersalzen im großen und ganzen ein bestimmtes Potential, das des aus der Verbindung reduzierten Metalls gegenüber seiner niedersten Oxydationsstufe, aufrecht erhalten wird, unterscheidet sich das Vanadin (vielleicht auch Eisen und Chrom) dadurch, daß es eine kontinuierliche Skala von Potentialen, angefangen von dem tiefen Oxydationspotential der Vanadinsäure bis zu dem hohen Reduktionspotential der zweiwertigen Vanadinsalze zu bilden vermag. Bei der elektrolytischen Reduktion einfacher Nitrokörper ergibt sich daraus kein Unterschied im Reaktionsverlauf, da die Potentiale, um welche es sich hier handelt, alle wesentlich höher liegen als sie zur Reduktion erforderlich sind. Anders ist es aber bei den Polynitrokörpern, wenn es sich darum handelt, nur eine Nitrogruppe in die Aminogruppe zu verwandeln. Da nach den bekannten Untersuchungen Habers²⁾ mit Sicherheit geschlossen werden darf, daß die Reduktion der einzelnen reduzierbaren Gruppen sich bei verschiedenem Potential vollzieht, so kann eine teilweise Reduktion nur dann eintreten, wenn das Potential zwar genügend hochliegt, um die Reduktion der einen Gruppe durchführen zu können, aber unter demjenigen bleibt, bei dem auch die anderen Gruppen zur Reduktion gelangen können. Dieser Fall ist schon durch die Arbeiten Brands³⁾

1) Ztschr. f. Elektrochem. 7, 768.

2) Ztschr. f. Elektrochem. 4, 506 und Ztschr. f. phys. Chem. 32, 193.

3) Diese Berichte 38, 4006 [1905]; 40, 3324 [1907].

verwirklicht worden, und zwar gelang ihm die Konstanthaltung des dazu nötigen Potentials durch die Verwendung von Kupferchlorid. Das Gleiche muß sich aber auch erreichen lassen, wenn man als Überträger Vanadinsalze verwendet, die ja in Mischungen auf einander folgender Oxydationsstufen je nach dem Konzentrationsverhältnis derselben jedes gewünschte Potential besitzen. Stellt man die Stromdichte so ein, daß während der ganzen Elektrolyse ein konstantes Potential an der Kathode besteht, eben dasselbe, bei welchem die elektrolytische Reduktion der Anteile der höheren Vanadinverbindung gleichen Schritt hält mit der Reduktion des Hydroxylaminokörpers durch die Anteile der niederen Oxydationsstufe, d. h. das Konzentrationsverhältnis der beiden Stufen durch die beiden entgegengesetzt wirkenden Reaktionen konstant bleibt, so muß auch der Reduktionsvorgang in dem gewünschten Sinne verlaufen. Allerdings ist das Eintreten sekundärer Prozesse nicht ganz ausgeschlossen, da dies ja lediglich von dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten abhängt, mit denen Zwischenstufen einerseits unter sich, andererseits mit dem anorganischen Überträger reagieren.

Es gelang nun in der Tat, bei allen untersuchten Polynitrokörpern: dem Dinitrotoluol-1 : 2 : 4, *m*-Dinitrobenzol, Dinitrotoluol-1 : 2 : 6, Dinitrophenol-1 : 2 : 4, Trinitrotoluol-1 : 2 : 4 : 6 und der Pikrinsäure die Monoaminoderivate herzustellen. Doch konnte die Bildung von Diaminokörpern in den meisten Fällen nicht ganz vermieden werden. Als Nebenprodukte wurden bei den Dinitrokörpern in nicht unbeträchtlichen Mengen Dinitro-azoxykörper, also sekundäre Kondensationsprodukte, aus der Nitroso- und Hydroxylaminstufe, beobachtet. Diese Entstehung der Azoxykörper ist sehr interessant. Zunächst zeigt sie, daß Habers Reduktionsschema, das die Bildung von Aminen über die Phenylhydroxylaminstufe sich vollziehen läßt, auch für Polynitrokörper Giltigkeit behält. Allerdings haben wir hier, wie das Auftreten der Azoxykörper in saurer Lösung erkennen läßt, für die Bildung dieser Zwischenstufen mit andern Reaktionsgeschwindigkeiten zu rechnen. Dann können wir weiterhin den sichern Schluß ziehen, daß, wie auch Brand vermutet, das Haupthindernis für den glatten Verlauf der partiellen Reduktion von Polynitrokörpern durch gewöhnliche Elektrolyse in der Hydroxylaminstufe liegt; denn diese zeigt sich als so schlechter Depolarisator, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sie selbst andere Umsetzungen eingeht, größer ist wie die, mit der sie der Weiterreduktion selbst bei Gegenwart eines so kräftigen Überträgers wie des Vanadins anheimfällt. Auch als Stütze für Flürscheims¹⁾ Anschau-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 71, 497

ungen über Substitutionsgesetze kann diese Entstehung von Azoxykörpern in saurer Lösung herangezogen werden.

Auf eingehendere theoretische Betrachtungen über das Verhalten von anorganischen Überträgern bei elektrolytischen Reduktionsprozessen soll hier verzichtet werden, da eben eine ausführliche Untersuchung aller in Betracht kommenden Verhältnisse im Gange ist, über die erst später berichtet werden kann.

Experimenteller Teil.

A. Messungen.

Um einen Anhaltspunkt für das Verhalten des Vanadins bei der ihm zugeordneten Rolle zu gewinnen, bestimmten wir zunächst die Eigenpotentiale der einzelnen Vanadinstufen an platinierterm Platin gegenüber einer mit Normal-Schwefelsäure gefüllten Mercurosulfat-Elektrode. Die verwendeten Lösungen enthielten von den entsprechenden Vanadinoxyden $\frac{2}{5}$ Mol. im Liter und außerdem 1 Mol. Schwefelsäure. Wir erhielten folgende auf die Wasserstoff-Elektrode umgerechnete Werte (e_h der Mercurosulfat-Elektrode = -0.69 Volt):

Vanadinsäure (durch elektrolytische Oxydation hergestellt): -1.17 Volt.

Vanadylsulfat (durch Reduktion von V_2O_5 mit SO_2 hergestellt): -0.76 Volt.

Vanadisulfat (durch elektrolytische Reduktion am platinieren Platin): -0.23 Volt.

Diese Werte stimmen im allgemeinen mit den von Rutter¹⁾ am blanken Platin gemessenen überein; nur beim Vanadylsulfat (Rutter -0.628 Volt) zeigt sich eine größere Abweichung.

Neben diesen Eigenpotentialen bestimmten wir zur weiteren Orientierung noch eine Größe, die der Einfachheit wegen mit »Reduktionsspannung« bezeichnet sei und deren Bedeutung sich aus Folgendem ergibt. Aus der Peters-Nernstschen Formel für die Gleichgewichtspotentiale der Mischungen von Salzen verschiedener Oxydationsstufen

eines Metalles $e = \frac{0.0002}{a} T \log k \frac{C_{R^n}}{C_{R^n+a}}$, wobei C_{R^n} bzw. C_{R^n+a} die

Konzentration der verschiedenwertigen Metallionen in der Lösung bedeutet, folgt ohne weiteres, daß die Vermehrung der minderwertigen Ionen bei gleichzeitiger Verringerung der höherwertigen Ionen anfangs eine sehr kräftige Potentialsteigerung bewirkt, die mit der weiteren Veränderung aber in eine langsame übergeht, um am Schlusse, wo die höher wertige Stufe fast vollständig verschwunden ist, wieder

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 52, 368.

rascher zu wachsen. Führt man also einen Versuch nach Art der Messung der Zersetzungsspannung aus, wobei die Vanadinlösung am negativen Pol sich befindet, so bewirkt die anfängliche Spannungserhöhung keinen stärkeren Stromdurchgang, da sich das Potential der Lösung durch die Bildung einer entsprechenden Menge der niederen Stufe bis zum Betrag des äußeren Potentials erhöht. Erst in dem Gebiet, in dem eine weitere Vermehrung der niederen Oxydationsstufe das Potential nur langsam erhöht, verursacht eine wachsende äußere Spannung ein kräftigeres Ansteigen des Stromes. Bei der Aufnahme der Spannungsstromkurve wird man daher in dieser Gegend eine Unstetigkeit finden, und die entsprechende Spannung ist es, die wir als »Reduktionsspannung« bezeichnen. Die Messung dieser Reduktionsspannung wurde nach der gewöhnlich geübten Methode der Glaser-Nernstschen Zersetzungsspannungsmessung ausgeführt.

Dabei zeigte es sich, daß die Vanadinsäure, entsprechend ihrem chemischen Verhalten bei der Reduktion, schon bei sehr kleinen Spannungen den Durchgang relativ hoher Ströme gestattet.

Beim Vanadylsulfat, dessen Lösung $\frac{1}{5}$ Mole VO_2 und $\frac{2}{3}$ Mole Schwefelsäure im Liter enthielt, fanden wir den Reduktionspunkt zu -0.41 Volt. Dieser Wert wurde unter den verschiedensten Bedingungen erzielt, sowohl mit wie ohne Depolarisation, und zwar bei Beobachtung der maximalen Galvanometerausschläge, wie der Ausschläge nach 1 oder 2 Minuten und der Polarisationsausschläge. Besonders deutlich wurden die Kurven, wenn die Kathodenspitze noch mit einem engen Rohr umgeben war und dadurch die bei diesen Messungen besonders störenden Diffusionsströme auf ein Minimum herabgesetzt waren. Um zu beweisen, daß dieser Wert -0.41 Volt tatsächlich eine für das Verhalten des Vanadins charakteristische Größe ist, haben wir die Kathodenspitze einmal in die Vanadinlösung und einmal in Schwefelsäure von etwa gleicher Leitfähigkeit getaucht und beim Kathodenpotential -0.14 Volt die Galvanometerausschläge gemessen. Während in der Vanadinlösung der beim Einschalten hervorgerufene kräftige Ausschlag nur langsam sank und nach 36 Minuten noch 33 Teile unserer Galvanometerskala betrug, war in der schwefelsauren Lösung schon nach 5 Minuten nur noch ein Ausschlag von 20 Teilen vorhanden und weiteres rasches Sinken zu konstatieren.

Für das dreiwertige Vanadin konnte am Platin nur der Unstetigkeitspunkt mit dem Potential 0 Volt, welcher der Wasserstoffentwicklung entspricht, beobachtet werden. Dieser Befund ist weiter nicht verwunderlich, wenn man die praktische Elektrolyse von Vanadinlösungen und die Oxydation von Vanadolösungen am platinieren Platin, die beide mit Wasserstoffentwicklung verbunden sind, in Be-

tracht zieht. An einer Bleikathode hingegen, die einen Überspannungswert von 0.30 Volt hatte, konnten wir die Reduktionsspannung zu +0.21 Volt festlegen.

Analoge Messungen führten wir noch für Dinitrotoluol-1.2.4 als Repräsentant der, wie Panchaud de Bottens¹⁾ gezeigt hat, im allgemeinen gleich stark depolarisierenden Polynitrokörper aus. Die alkoholische Lösung enthielt 2–3 % Dinitrotoluol und 3 % Schwefelsäure. Ihr Eigenpotential fanden wir zu –0.36 bis –0.40 Volt und ihr Reduktionspotential zu –0.145 Volt.

Vergleicht man die für Vanadin und Dinitrotoluol gemessenen Werte, so kann man schließen, daß ein entsprechendes Gemisch von vier- und dreiwertigem Vanadin das zur Reduktion erforderliche Potential aufweisen wird, ein Schluß, der durch die Ausführung der Reduktionsversuche völlig bestätigt wurde.

B. Reduktionsversuche.

Als Kathodenraum benutzten wir ein enges Becherglas, als Anodenraum eine Tonzelle, die gleichzeitig zum Rühren verwendet wurde. Die Kathoden hatten Mantelform und besaßen eine einseitige Oberfläche von 1 qdm. Als Anode diente ein Bleistreifen, der an einem 4 mm starken, mit Blei überzogenen Messingstab befestigt war. Letzterer wurde in die Rührvorrichtung eingeklemmt und durch einen Gummistopfen mit der Tonzelle fest verbunden, so daß diese als Rührer funktionieren konnte. Als Anodenflüssigkeit diente normale Schwefelsäure; das Vanadin kam in der vierwertigen Stufe zur Verwendung. Zur Messung der kathodischen Potentiale wurde an die aus Metalldrahtnetzen bestehende Kathode ein capillar ausgezogener Heber angelegt und letzterer unter Zwischenschaltung eines mit normaler Schwefelsäure gefüllten Bechergläschens mit einer Normalmercurousulfat-Elektrode ($e_h = -0.69$ Volt) verbunden. Die auftretende elektromotorische Kraft wurde nach der Kompensationsmethode gemessen.

Während der Elektrolyse wurde die Temperatur in den meisten Fällen auf 50–60° gehalten, zu welchem Zweck die ganze Vorrichtung in ein geheiztes Wasserbad eingestellt war. Die Verarbeitung der elektrolysierten Flüssigkeit geschah gewöhnlich in folgender Weise. Zuerst wurde ein eventuell vorhandener, fester Rückstand abfiltriert und für sich weiter verarbeitet. Dann wurde der Alkohol, der zur Erhöhung der Löslichkeit zugesetzt war, abgedampft, hierauf mit Ammoniak annähernd neutralisiert, mit Wasser verdünnt und ausge-

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 8, 304 u. f.

äthert. Dadurch ließen sich die Monamine, deren Sulfate weitgehend hydrolysiert sind, extrahieren. Schließlich wurde noch stark alkalisch gemacht, um auch die vorhandenen Diamine mit Äther ausziehen zu können.

I. Reduktion von Dinitrotoluol-1:2:4.

Der Umstand, daß in dem Dinitrotoluol-1:2:4 die Nitrogruppen verschiedene Stellung zur Methylgruppe besitzen, woraus eine ungleiche Reaktionsfähigkeit derselben gefolgert werden kann, ließ diesen Körper für die ersten Versuche ganz besonders geeignet erscheinen. Wir prüften deshalb sein Verhalten unter verschiedenen Versuchsbedingungen und an verschiedenem Kathodenmaterial eingehender.

Zuerst ließ sich feststellen, daß in wäßriger Suspension bei gewöhnlicher Temperatur eine Reduktion des Dinitrotoluols überhaupt nicht eintrat. Das Vanadin ging dabei in die zweiwertige Stufe über. Durch Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzen des Dinitrotoluols, also auf etwa 70°, fand dagegen eine Einwirkung statt. Zu diesem Versuch dienten 20 g Dinitrotoluol, welche in 150 ccm einer mit 2 % Schwefelsäure angesäuerten Vanadylsulfatlösung, deren Gehalt auf V_2O_5 bezogen 2 % betrug, suspendiert wurden. Es fanden sich als Reduktionsprodukte 1 g Dinitroazoxytoluol, 5,5 g *p*-Nitrotoluidin und 3 g Toluylendiamin, jedoch in sehr unreiner Form. Die dabei gemessenen kathodischen Potentiale waren nicht sehr konstant und lagen etwa zwischen -0.07 und $+0.05$ Volt.

Da, wie zu erwarten war und Versuche es bestätigten, Alkohol und erhöhter Schwefelsäurezusatz günstig wirkten, arbeiteten wir bei den weiteren Versuchen mit Dinitrotoluol mit einer Kathodenflüssigkeit, die 20 g Dinitrotoluol, 180 ccm Alkohol, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 20 ccm einer 19-prozentigen¹⁾ Vanadylsulfatlösung enthielt. Zum Ersatz der an das Amin gebundenen und in den Anodenraum gewanderten Schwefelsäure wurden nach längerer Elektrolysendauer immer 2—3 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben.

a) Platin als Kathodenmaterial.

Als Kathode diente ein Platindrahtnetz, die Stromstärke betrug 1 Ampere. Der Elektrolyt blieb während der ganzen Dauer des Versuches hell- bis olivgrün, die Potentiale lagen sehr konstant bei 0 bis 0.03 Volt, das Eigenpotential der Lösung bei -0.63 bis -0.59 Volt. Aus dem nach dem Erkalten des Elektrolyten abfiltrierten Rückstand löste heißes Wasser 11.5 g *p*-Nitrotoluidinsulfat. Durch Ausziehen der annähernd neutralisierten Lösung mit Äther erhielten wir nochmals 3 g *p*-Nitrotoluidin (Schmp. 77—78°) und dann 3 g Toluylendiamin, das durch Destillation (Sdp. 270°) gereinigt werden konnte

¹⁾ Der Prozentgehalt der Vanadylsulfatlösungen bezieht sich immer auf V_2O_5 .

(Schmp. 98°). Der nach dem Ausziehen mit heißem Wasser verbliebene feste Rückstand (5.5 g) bestand aus dem gleichen 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol, das Brand bei der Reduktion in schwach alkalischer Lösung erhalten hatte. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton lieferte helle, mikroskopisch kleine Nadeln in drusiger Anordnung vom Schmp. 167°.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. C 53.17, H 3.80, N 17.72.
Gef. » 53.26, 53.20, » 3.97, 4.05, » 18.10, 18.12.

Bei einer Erhöhung der Stromstärke auf 3 Ampere stieg das kathodische Potential auf 0.10—0.15 Volt. Die Ausbeuten betragen zwar noch 8 g 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol, 5.5 g *p*-Nitrotoluidin, 2 g Toluylendiamin, aber all diese Körper sind weniger rein, wie beim vorigen Versuch. Auffallend ist besonders die Erhöhung der Menge des Azoxykörpers auf Kosten des Nitrotoluidins.

b) Blei und Zinn als Kathodenmaterial.

Die Bleielektrode bestand aus einem gewöhnlichen, nicht eigens präpariertem Zylinder aus Bleiblech, der zahlreiche Lochungen enthielt. Bei einem Strom von 1 Ampere, wozu 3.1—3.2 Volt nötig waren, blieben die Potentiale viel weniger konstant und gleichmäßig, wie am Platin, indem sie anfangs von —0.03 bis auf —0.11 Volt sanken und dann bis auf +0.07 Volt stiegen. Der Elektrolyt wurde bald purpurrot und gab mit Eisenchlorid deutlich die Aminophenol-Reaktion. Wir erhielten 9 g Dinitroazoxytoluol, 3.5 g Nitrotoluidin, 2 g Toluylendiamin in stark verunreinigtem Zustand; 1 g Dinitrotoluol war unverändert geblieben.

Bei 4—5 Ampere wurden die Ergebnisse noch viel ungünstiger. Das Potential schwankte zwischen —0.03 und +0.21 Volt, die Produkte (8 g Dinitrotoluol + Dinitroazoxytoluol, 2 g Nitrotoluidin, 2.5 g Toluylendiamin) waren sehr unrein.

Das Blei eignet sich also auch bei Vanadinzusatz für unsern Zweck nicht als Kathodenmaterial, da der Wasserstoff infolge der Überspannungserscheinung mit zu hohem, durch den Überträger nicht mehr genügend rasch regulierbarem Drucke zur Einwirkung kommt.

Bei der Verwendung von Zinnelektroden konnte man an die Möglichkeit der Bildung des *o*-Nitrotoluidins denken, da dieses ja rein chemisch durch Reduktion mit Salzsäure und Zinnchlorür entstehen soll¹⁾ Das war jedoch nicht der Fall.

Die während der Elektrolyse, welche mit 1.2 Amp. ausgeführt wurde, gemessenen Potentiale wechselten zwar von —0.07 bis +0.19 Volt, aber der Anstieg vollzog sich viel gleichmäßiger wie beim Blei. Dementsprechend sind auch die Ausbeuten etwas besser und die erhaltenen Produkte etwas reiner. Es konnten 7 g Dinitroazoxytoluol, 4 g *p*-Nitrotoluidin und 1 g Toluylendiamin (aus 20 g Dinitrotoluol) isoliert werden.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2161 [1886].

c) Versuche mit Kupferkathode.

Ganz im Gegensatz zum Blei und Zinn eignet sich das Kupfer sehr gut für diese Zwecke; die Resultate waren sogar noch besser als am Platin. Allerdings blieb das Kupferdrahtnetz dabei nicht unverändert, obgleich es, um eine Auflösung von Kupfer zu vermeiden, erst nach Herstellung der Stromverbindungen in den Elektrolyten eingetaucht wurde. Nach beendigter Elektrolyse zeigte sich das Kupferdrahtnetz nämlich mit einer geringen Menge von Kupferpulver bedeckt. Daraus folgt natürlich, daß neben dem Vanadin auch das Kupfer von Einfluß auf den elektrolytischen Vorgang sein mußte. Dieser Einfluß kann aber der Hauptsache nach nur in der noch viel größeren Konstanthaltung eines verhältnismäßig niedrigen Potentials bestehen, wie besondere Versuche lehrten.

Bei den Versuchen mit der Kupferelektrode konnten bei sonst gleich gehaltenen Bedingungen 1.5 Ampere verwendet werden. Dabei betrug die Klemmenspannung 3.5—3.7 Volt. Die Kathodenpotentiale hielten sich sehr konstant auf Werten von -0.09 bis -0.13 Volt, waren also niedriger wie bei allen anderen Metallen. Welch großen Einfluß dieser Umstand auf den Verlauf der Reduktion besitzt, zeigte sich schon an der Farbe des Elektrolyten, welcher während des ganzen Versuches schön hellgrün blieb. Dementsprechend waren auch die Produkte von großer Reinheit. Aus 20 g Dinitrotoluol erhielten wir 9.5 g Nitrotoluidinsulfat, 3 g freies Nitrotoluidin und 3 g Toluylendiamin. Etwas Dinitrotoluol blieb unverändert. Dagegen fehlt das Dinitroazoxytoluol vollständig. Daraus wird man schließen dürfen, daß wie bei den Brandschen Versuchen auch hier bei Gegenwart von Vanadin das Kupfer zur Vergrößerung der Reduktiongeschwindigkeit des Hydroxylaminkörpers beiträgt, wodurch die Kondensation von Nitroso- und Hydroxylaminstufe vermieden wird.

Daß das Kupfer allein eine solche Wirkung nicht ausübt, beweist ein Kontrollversuch, bei dem alle Bedingungen beibehalten wurden, der Zusatz von Vanadylsulfat dagegen unterblieb. Als die Elektrolyse mit der Kupferelektrode allein bei 1.5 Ampere durchgeführt wurde, nahm die anfangs helle Lösung bald dunkelbraune Färbung an, die Potentiale stiegen von -0.11 bis $+0.05$ Volt. Bei der Verarbeitung wurde ein fester Rückstand von 9 g 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol gewonnen, der kein Nitrotoluidinsulfat enthält. Der Auszug der schwach sauren Lösung gab gleichfalls keine Spur von Nitrotoluidin, sondern nur 2—3 g einer zähen, schwarzen Schmiere; der Ätherauszug der alkalisch gemachten Lösung lieferte etwa 3 g Toluylendiamin.

Es ergibt sich daraus der zwingende Schluß, daß in schwefelsaurer Lösung das Kupfer zur Bildung der Monaminoderivate nicht geeignet ist, und daß die Brandsche Reaktion nur durch die Anwendung der salzsauren Lösung gelingen konnte.

Dieses interessante Resultat veranlaßte uns, auch Platinversuche bei Abwesenheit von Vanadin zu wiederholen. Die Resultate waren die gleichen wie am Kupfer, nur schwankten die kathodischen Potentiale noch viel mehr (von -0.03 bis $+0.19$ Volt). Die Stromstärke betrug hier nur 1.0 Ampere.

Merkwürdigerweise tritt eine nennenswerte Änderung auch dann nicht ein, wenn man eine geringe Menge Vanadylsulfat (etwa $\frac{1}{4}$ der gewöhnlich angewendeten Menge) der Lösung zusetzt. Der Versuch wurde mit dem Platindrahtnetz und 1.2 Ampere durchgeführt. Die Potentiale hielten sich, wohl durch die vorhandene, wenn auch geringe Mengen des Vanadylsulfats verursacht, ziemlich konstant bei -0.03 bis $+0.03$ Volt, die Lösung hingegen wurde rotviolett und zeigte Aminophenol-Reaktion. Nitrotoluidin konnte auch hier nicht erhalten werden, dagegen waren 8 g Dinitroazoxytoluol entstanden.

Es lehren diese Versuche also nicht nur, daß die Gegenwart des Vanadins für die Bildung des Monamins unbedingt nötig ist, sondern daß zum mindesten auch eine gewisse Konzentration vorhanden sein muß, damit der Vorgang möglichst günstig verläuft.

II. Reduktion von *m*-Dinitro-benzol.

Im Gegensatz zum Dinitrotoluol-1:2:4 sind beim Dinitrobenzol die beiden Nitrogruppen gleichwertig. Trotzdem gelang auch hier die partielle Reduktion, ebenso sind die Ergebnisse der Messungen und die auftretenden Produkte völlig analog.

Zur Bereitung der Kathodenflüssigkeit wurden in 180 ccm Alkohol, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 25 ccm 15-prozentiger Vanadylsulfatlösung 18 g Dinitrobenzol gelöst. Nach Zuführung der theoretisch zur Reduktion benötigten 18 Amperestunden wurden wegen der Leichtlöslichkeit des Nitranilinsulfats nochmals 10 g Dinitrobenzol dem Elektrolyten zugefügt. Die Potentiale hielten sich am Platin bei einem Strom von 1.1 Ampere und 2.7 bis 3.0 Volt Klemmenspannung vollkommen konstant bei 0.01 bis 0.03 Volt. Die Lösung blieb grün. Die Ausbeute setzte sich zusammen aus 4.5 g Nitranilin (Schmp. 114°), das aus dem ausgefallenen Sulfat erhalten wurde, aus 7 g Nitranilin in dem Auszug aus der schwach sauren Lösung und aus 2 g Phenylendiamin im Ätherauszug der alkalisch gemachten Flüssigkeit. Außerdem waren noch 4 g Dinitro-azoxybenzol vom Schmp. 145° entstanden.

$C_{12}H_8O_5N_4$. Ber. C 50.00, H 2.77, N 19.44.
Gef. » 49.97, » 3.01, » 19.80.

Zur weiteren Identifizierung wurde das Dinitroazoxybenzol durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in das Dinitroxyazobenzol

übergeführt, das ohne weitere Reinigung den Schmp. 167° statt 173° zeigte.

Wie beim Dinitrotoluol waren auch hier die Resultate am Blei weniger gut. Die Potentiale variierten bei dem verwendeten Strom von 1–1.5 Ampere (Klemmenspannung 2.9–3.3 Volt) zwischen –0.07 und +0.31 Volt. Der Elektrolyt wurde bald braun; die erhaltenen Produkte, 13 g unverändertes Dinitrobenzol plus Azoxykörper, 4 g Nitranilin und 5 g Phenylendiamin waren sehr unrein.

III. Reduktion von Dinitro-toluol-1:2:6.

Auch hier sind die beiden Nitrogruppen wieder gleichwertig. Die verwendete Kathodenflüssigkeit bestand aus 100 ccm Alkohol, 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 20 ccm 12-prozentiger Vanadylsulfatlösung und 10 g Dinitrotoluol. Das Kathodenpotential (am Platinrahtnetz) hielt sich bei Anwendung von 1.6 Ampere und 2.2–2.3 Volt gut konstant bei etwa 0.10 Volt. Erhalten wurden 1 g 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol (Schmp. 187°), 5 g Nitro-toluidin (Schmp. 91°) und 1 g Toluylendiamin, das nach der Destillation bei 103° schmolz.

IV. Reduktion von Dinitro-phenol-1:2:4.

Beim Dinitrophenol sollte besonders der Einfluß der Phenolgruppe auf den Reduktionsverlauf geprüft werden. Die Kathodenflüssigkeit enthielt 100 ccm Alkohol, 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 20 ccm 20-prozentiger Vanadinlösung und 9 g Dinitrophenol; als Kathode wurde Platin verwendet. Die Lösung bräunte sich bald (durch Aminophenol-Bildung), das Potential blieb bei 1.2 Ampere und 2.3–2.5 Volt gut konstant bei –0.03 bis +0.01 Volt. Fester Rückstand verblieb nicht, nur die Kathode war mit einer feinen Schicht eines graublauen Körpers überzogen, der sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefblaugrüner Farbe löste (Dinitro-azoxyphenol?). Die Ausätherung des schwach sauren und des alkalisch gemachten Elektrolyten gab 1 bzw. 4 g von einem rotbraunen Körper, der aus Wasser in gelbbraunen Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt lag zunächst unscharf bei 82°; nach dem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure im Exsiccator stieg er auf 142°. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das *p*-Amino-nitrophenol in seinen Formen mit und ohne Krystallwasser. Die Phenolgruppe hinderte also den normalen Reduktionsverlauf nicht.

V. Reduktion von Trinitro-toluol-1:2:4:6.

Nachdem die Versuche mit den Dinitrokörpern so günstige Resultate ergeben hatten, wurden auch einige Trinitrokörper auf ihr Verhalten bei der elektrolytischen Reduktion bei Gegenwart von

Vanadin geprüft. Zunächst schien es, als ob das Hinzukommen einer weiteren Nitrogruppe den Reaktionsverlauf vollständig verändern würde, denn bei der gewöhnlich verwendeten Vanadinkonzentration wurde sowohl am Platin, wie am Kupfer neben Schmieren nur ganz wenig gelbes Dinitrotoluidin erhalten. Dabei schwankten die Potentiale von -0.05 bis $+0.35$, bezw. -0.17 bis $+0.23$ Volt (Kupfer), und wurden die Lösungen rasch dunkelbraun. Hingegen ging die Reduktion an der Kupferkathode mit 1.3 Ampere äußerst glatt vor sich, als wir die Konzentration an Vanadin und an Trinitrotoluol vermehrten und damit den Einfluß der anscheinend geringeren Reaktionsgeschwindigkeit des Trinitrotoluols aufhoben. Die Kathodenlösung bestand jetzt aus 180 ccm Alkohol, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 35 ccm 25-prozentiger Vanadylsulfatlösung und 35 g Trinitrotoluol. Sie blieb bis zum Schluß hellgrün, und die Potentiale hielten sich bei einer Klemmenspannung von 3.8—3.0 Volt sehr konstant bei dem äußerst niederen Werte von -0.40 Volt, um erst in der letzten Stunde plötzlich auf -0.15 Volt zu steigen. Diese im Vorhergehenden nie beobachtete, theoretisch aber zu erwartende Tatsache, daß das Ende der Reaktion durch einen plötzlichen starken Potentialanstieg signalisiert wird, ist besonders interessant und erklärt sich wohl daraus, daß wir hier, im Gegensatz zu den früheren Versuchen, ein vollkommen einheitliches Elektrolysenprodukt erhielten, das erst mit dem Einsetzen des höheren Potentials zur weiteren Reduktion gelangt wäre. Da die Dinitrotoluidine zur Bildung von Salzen in verdünnt sauren Lösungen nicht mehr befähigt sind, konnte hier nach dem Abdampfen des Alkohols einfach durch Verdünnen mit Wasser das Amin ausgefällt werden. So wurden 27 g eines hellgelben Körpers erhalten, der folgende Eigenschaften zeigte. In Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton, Eisessig und Essigester ist er sehr leicht löslich, leicht in Benzol und Chloroform, schwer auch in der Hitze in Benzin und Ligroin. Aus Wasser, wäßrigem Alkohol und besonders aus 30—40-prozentiger Essigsäure läßt er sich umkrystallisieren und bildet dann hellgelbe bis orangefarbene, doppelbrechende, gerade auslöschende Nadeln. Eine oftmals umkrystallisierte Probe sinterte bei 108° und schmolz bei 127° zu einer zähen Flüssigkeit, die erst bei 150° dünnflüssig wird¹⁾.

$C_7H_7O_4N_3$. Ber. C 42.66, H 3.56, N 21.32.

Gef. » 42.80, » 4.05, » 21.65, 21.32.

¹⁾ Über das gleiche Verhalten des Dinitranilins beim Schmelzen cf. Flürscheim, Journ. für prakt. Chem. [2] 71, 538.

Durch Diazotieren nach Holleman¹⁾ in starker Schwefelsäure und darauffolgendes Verkochen mit Alkohol wollten wir den Körper zur Konstitutionsbestimmung in Dinitrotoluol überführen. Da die Diazotierung auf diesem Wege schlecht verlief, erhielten wir nur wenig Nadelchen eines weißen, bei 65° schmelzenden Körpers, der demnach Dinitrotoluol-1:2:6 sein mußte.

Unser Monamin wäre also das 4-Amino-2.6-dinitro-toluol. Für diesen Körper findet man aber den Schmp. 171°²⁾ angegeben und für das 2-Aminoderivat den Schmp. 155°³⁾. Dieser Widerspruch mit unserer Beobachtung soll später geklärt werden.

VI. Reduktion der Pikrinsäure.

Die partielle Reduktion der Pikrinsäure, in der sich die Phenolgruppe mit den drei Nitrogruppen vereint findet, machte anfangs ebenfalls ziemliche Schwierigkeiten. Bei den zunächst gewählten Versuchsbedingungen, Anwendung des Vanadins in einer Mischung von 4- und 5-wertiger Stufe bei gewöhnlicher und bei erhöhter Temperatur, Benutzung hoher Vanadinkonzentration, schwankten an der Platinkathode die Potentiale sehr stark, außerdem wurden die Lösungen sofort braun, und nach kurzer Elektrolysendauer setzte Wasserstoffentwicklung ein. Erst als wir die am Trinitrotoluol gewonnenen Erfahrungen zunutze machten, gelang die Reduktion gut. Als Kathode wurde ein Kupferdrahtnetz verwendet, als Kathodenelektrolyseflüssigkeit eine Lösung von der Zusammensetzung 180 ccm Alkohol, 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, 35 ccm 28-prozentiger Vanadylsulfatlösung. Die Stromstärke betrug 1.2 Ampere, zu deren Erzielung 2.6—2.9 Volt benötigt wurden. Die kathodischen Potentiale lagen auch hier wieder außerordentlich tief, sie hielten sich im wesentlichen konstant bei — 0.33 bis — 0.31 Volt und stiegen erst gegen Schluß auf — 0.23 Volt.

Die Lösung blieb bis zum Schlusse olivgrün, Wasserstoffentwicklung trat nicht ein. Nach geschehener Elektrolyse schieden sich beim Erkalten 7 g eines rotbraunen Körpers aus, weiterhin ließen sich nach Wasserzusatz noch 14 g und durch Ausäthern der vom Alkohol befreiten Lösung 3 g des gleichen Produkts gewinnen. Wie der Schmp. 168° und weitere Reaktionen bewiesen, bestand der Körper im wesentlichen aus Pikraminsäure.

Auch hier wurde durch einen Kontrollversuch ohne Vanadinzusatz konstatiert, daß die Anwendung der Kupferelektrode allein

1) Recueil trav. chim. Pays-bas **16**, 424.

2) Diese Berichte **3**, 217 [1870]; **13**, 242 [1880].

3) Holleman, loc. cit.

nicht Schuld an dem guten Resultat ist. Die Potentiale stiegen von — 0.33 bis — 0.05 Volt, die Lösung wurde braun, und in der elektrolysierten Flüssigkeit fanden sich nur unveränderte Pikrinsäure und amorphe Substanzen, aber keine Pikraminsäure.

524. S. F. Acree, J. M. Johnson, R. F. Brunel, G. H. Shadinger und Sidney Nirdlinger: Über die Reaktionen tautomerer Säuren und Salze mit Diazomethan und Alkylhaloiden¹⁾.

[14. Mitteilung über Urazole²⁾.]

(Eingegangen am 18. Mai 1908.)

Schwach saure tautomere Verbindungen, wie die Säureamide, der Acetessigester und ähnliche Substanzen, reagieren bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel nur sehr langsam mit Alkylhaloiden, Säurechloriden usw., da die genannten schwachen Säuren nur wenige Anionen der tautomeren Formen bilden, die sich dann mit den Alkylhaloiden usw. umsetzen können. Das Hinzufügen von Basen, wie Pyridin, Alkalien oder anderen Metallhydroxyden, auch von Natriumäthylat, verursacht eine Vergrößerung³⁾ der Reaktionsgeschwindigkeit oder eine Katalyse, da Zusätze dieser Art — in mehr oder weniger großem Maße abhängig von der Stärke der Säure und der Base — das Auftreten von tautomeren Salzen der Säureamide, des Acetessigesters usw. veranlassen. Die so entstehenden Salze, die in erheblich größerem Betrage ionisiert sind, als die ursprüngliche Säure, veranlassen, daß sich die Lösung bis zu weit stärkerer Konzentration mit den Anionen von zwei oder auch mehreren tautomeren Formen anreichert, wodurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßt werden muß. Die zutage tretende Beschleunigung ist völlig analog de

¹⁾ Diese quantitative Untersuchung über tautomere Salze wurde im Laboratorium der Johns-Hopkins-Universität von Dr. R. F. Brunel im April 1905 begonnen, nachdem ich selbst die Vorarbeiten im Universitätslaboratorium von Utah in den Jahren 1902—1903 ausgeführt hatte. (Vergl. Amer. Chem. Journ. **31**, 187.)

²⁾ Vergl. die früheren Mitteilungen im Amer. Chem. Journ. Acree **27**, 118; **31**, 185; **32**, 606; **37**, 71, 361; **38**, 1; **39**, 124, 226. Diese Berichte **35**, 553 [1902]; **36**, 3139 [1903]; **37**, 184, 618 [1904].

³⁾ Acree, Amer. Chem. Journ. **37**, 71; **38**, 1, 259.