

halten. Zwecks Identifizierung wurde das Drehungsvermögen bestimmt.

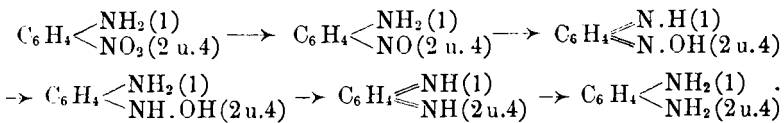
0.1118 g Subst. in 3.5 ccm Wasser gelöst; Gesamtgewicht der Lösung 3.6833 g. Drehte im 0.5-dm-Rohr mit Natriumlicht  $-0.295^\circ$  nach links. Mithin  $[\alpha]_D = -19.44^\circ$ .

Der Purinbasen-Niederschlag, der mittels Silbersulfat erhalten worden war, wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgeschwämmt und mittels Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltrieren schieden sich beim Erkalten des Filtrats schöne, lange Nadeln aus, die in allen Eigenschaften mit dem Guanin-Sulfat vollständig übereinstimmten.

### 362. K. Brand und Ed. Stohr: Die elektrochemische Reduktion des *p*-Nitroacetanilids.

(Eingegangen am 16. Juni 1909.)

Nach den Untersuchungen von Elbs und seinen Schülern liefern *o*- und *p*-Nitroanilin entgegen dem Haberschen Schema bei der kathodischen Reduktion auch in alkalischer Lösung die entsprechenden Phenylendiamine und keine Azoxy- oder Azoverbindungen. Elbs<sup>1)</sup> führt das anomale Verhalten der genannten Verbindungen darauf zurück, daß die Reduktionszwischenprodukte (*o*- bzw. *p*-Nitroso- und Hydroxylaminoaniline) gemäß folgender Gleichung in Chinoderivate umgelagert werden:



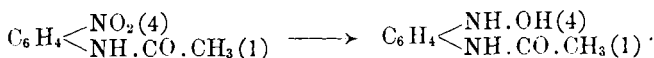
Diese Chinonverbindungen sind zur Azoxykondensation nicht befähigt, sondern werden infolge ihres hohen Depolarisationsvermögens sofort weiter reduziert. Hiermit stimmt überein, daß nach Bamberger<sup>2)</sup> *o*- und *p*-Nitroanilin nicht die entsprechenden Hydroxylaminverbindungen, sondern ebenfalls Diamine liefern, wenn man sie in neutraler Lösung mit Zinkstaub reduziert. Acetyliert man dagegen die genannten Nitroamine, hindert man also die Umlagerung der Reduktionszwischenprodukte in Chinoderivate, so entstehen, wie

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochem. **7**, 133 f. [1900].

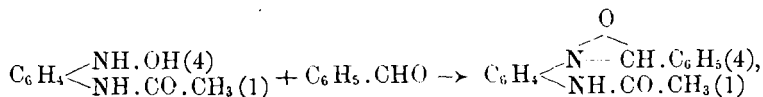
<sup>2)</sup> Diese Berichte **28**, 250 f. [1895].

Elbs, Sonneborn und Stohr<sup>1)</sup> für *p*-Nitroacetanilid und Brand und Stohr<sup>2)</sup> für *o*-Nitroacetanilid nachgewiesen haben, bei der Reduktion in alkalischer Lösung die normalen Reduktionsprodukte, Azoxy- und Azoacetanilid.

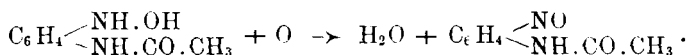
In einer früheren Mitteilung hatten Brand und Stohr<sup>2)</sup> den Nachweis geführt, daß sich *o*-Nitroacetanilid auch in fast neutraler Lösung normal verhält, d. h. *o*-Hydroxylamino-acetanilid liefert. Bei der damals schon angekündigten Untersuchung des *p*-Nitroacetanilids fanden wir nun, daß auch dieses bei der kathodischen Reduktion in fast neutraler Lösung in *p*-Hydroxylamino-acetanilid übergeht:



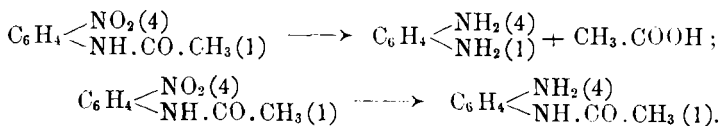
Gerade so wenig wie bei der *o*-Verbindung war es möglich, das *p*-Hydroxylamino-acetanilid in fester Form zu erhalten, da es sich ebenfalls sehr leicht verändert<sup>3)</sup>. Wir konnten es aber der Kathodenflüssigkeit sowohl in Form der Benzylidenverbindung:



als auch als *p*-Nitrosoacetanilid entziehen:



Im Anschluß hieran haben wir auch die bisher noch ausstehende kathodische Reduktion des *p*-Nitroacetanilids in saurer Lösung ausgeführt. In mineral-saurer Lösung erhielten wir bei Anwendung des Böhringerschen Verfahrens<sup>4)</sup> unter Abspaltung der Acetylgruppe in der Hauptsache *p*-Phenylendiamin, in essigsaurer Lösung dagegen *p*-Aminoacetanilid:



<sup>1)</sup> Zeitschr. für Elektrochem. **6**, 509 [1899—1900]; **7**, 145 [1900]; Stohr, Inaug.-Dissert. Gießen 1903.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 4058 [1906].

<sup>3)</sup> Wir haben bei einigen Versuchen Natriumacetat durch Borax, Essigsäure durch Borsäure ersetzt, jedoch ohne nennenswerte Änderung der Versuchsergebnisse.

<sup>4)</sup> D. R.-P. 116942 und 117007, vergl. auch Chilesotti, Zeitschr. für Elektrochem. **7**, 768 f. [1900/1901].

## Experimenteller Teil.

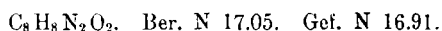
a) Reduktion des *p*-Nitroacetanilids in fast neutraler Lösung.

Die Versuchsanordnung war die von Brand<sup>1)</sup> und später von Brand und Stohr<sup>2)</sup> angegebene. Als Anodenflüssigkeit diente verdünnte Schwefelsäure. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 10 g *p*-Nitroacetanilid, 3 ccm Eisessig, 10 g Natriumacetat, 270 ccm Alkohol und 120 ccm Essigester. Der Zusatz von Essigester ist wegen der geringen Löslichkeit des *p*-Nitroacetanilids in kaltem Alkohol erforderlich. Die Versuchstemperatur soll 40° nicht übersteigen. Gearbeitet wurde mit einer Stromdichte von 6 Ampere auf den Quadratdezimeter. Nachdem die berechnete Strommenge eingeleitet worden war, wurde die Kathodenflüssigkeit, welche ammoniakalische Silbernitratlösung sofort reduzierte, mit wenig Wasser versetzt und von dem in geringer Menge nebenbei gebildeten Azoxy- bezw. Azoacetanilid abfiltriert.

*p*-Nitroso-acetanilid.

Die filtrierte Kathodenflüssigkeit wurde in eine eiskalte Lösung von überschüssigem Quecksilberchlorid gegossen, die zur Bindung der entstehenden Salzsäure mit Natriumacetat versetzt worden war. Die Lösung färbte sich sofort grün. Das gebildete Nitrosoacetanilid wurde mit Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge mit einer wäßrigen Lösung von Natriumbicarbonat von mitgelöstem Quecksilberchlorid und Essigsäure befreit. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert und der grüne Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten das *p*-Nitrosoacetanilid in grünen derben Prismen, welche bei 174—175° unter Gasentwicklung zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Die Oxydation der Kathodenflüssigkeit mit Eisenchlorid lieferte weniger befriedigende Resultate.

Die Lösung des *p*-Nitrosoacetanilids in Alkohol wird auf Zusatz von Natronlauge braun gefärbt und scheidet nach einiger Zeit *p*-Azoxyacetanilid ab.



*p*-Nitrosoacetanilid ist inzwischen von Cain<sup>3)</sup> auf anderem Wege erhalten worden, er gibt den Schmelzpunkt zu 173° an. Die von Cain beschriebene zweite hellgrüne bis farblose bimolekulare Form des *p*-Nitrosoacetanilids konnten wir nicht beobachten.

Benzyliden-*p*-Hydroxylamino-acetanilid.

Die in der oben angegebenen Weise erhaltene Kathodenlösung wurde auf 10 g angewandtes *p*-Nitroacetanilid mit 6 g Benzaldehyd

<sup>1)</sup> und <sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 3076 [1905]; **39**, 4058 [1906].

<sup>3)</sup> Transact. of the Chemic. Soc. **1908**, 681—684.

versetzt und sich selbst überlassen. Allmählich schied sich ein hellgelber, in Blättchen krystallisierender Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde und dann den Schmp. 215° zeigte. Die Rohausbeute betrug im Durchschnitt 10 g auf 10 g angewandtes *p*-Nitroacetanilid.

$C_{15}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 70.8, H 6.10.  
Gef. » 70.4, » 6.27.

Seine erwärmte Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung relativ rasch. Beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge oder alkoholischer Salzsäure tritt unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppe Umwandlung des Benzyliden-*p*-Hydroxylamino-acetanilids in Azoanilin (Schmp. 181°) und *p*-Phenylendiamin ein. Auch mit verdünnten Säuren und Laugen erleidet die Verbindung bald Zersetzung unter Bildung von *p*-Azoxyacetanilid usw. In Benzol ist Benzyliden-*p*-Hydroxylamino-acetanilid fast unlöslich.

#### Benzyliden-*p*-Amino-acetanilid.

Um diese Verbindung zu erhalten, leiteten wir in die wie oben angegeben zusammengesetzte Kathodenflüssigkeit einen sehr großen Stromüberschuß ein. Hierbei geht das *p*-Nitroacetanilid in das *p*-Aminoacetanilid über. Sobald die für die Hydroxylaminostufe nötige Strommenge dem Elektrolyten zugeführt worden ist, setzt sofort lebhaftere Wasserstoffentwicklung ein, ein Beweis dafür, daß *p*-Hydroxylaminoacetanilid ein sehr schwacher Depolarisator ist. Die erhaltene Lösung wurde mit der entsprechenden Menge Benzaldehyd versetzt und sich selbst überlassen. Es scheiden sich sehr bald gelbbraune Blättchen ab (3—10 g). Sie wurden aus Alkohol umkrystallisiert und in Form schwach gefärbter, glänzender Blättchen (die entsprechende *o*-Verbindung ist goldgelb gefärbt) vom Schmp. 165—166° erhalten.

$C_{15}H_{14}N_2O$ . Ber. C 75.6, H 5.90.  
Gef. » 75.2, » 6.30.

In Alkohol und in Benzol ist Benzyliden-*p*-Amino-acetanilid leicht löslich. Beim Kochen mit Basen oder Säuren tritt Spaltung in Benzaldehyd und *p*-Aminoacetanilid ein. Wir erhielten die Verbindung auch, wenn wir zu einer wäßrig-alkoholischen Lösung des *p*-Aminoacetanilids Benzaldehyd fügten. In neutraler Lösung geht die Kondensation langsam, bei Gegenwart von Wasserstoffionen verläuft sie dagegen sehr rasch. Da bei genügender Konzentration der *p*-Aminoacetanilidlösung das gebildete Benzylidenderivat sofort auskrystallisiert, so eignet sich die Reaktion auch zur Demonstration.

b) Reduktion des *p*-Nitroacetanilids in saurer Lösung.

## 1. Reduktion in mineralsaurer Lösung.

Wir bedienen uns zur Reduktion des *p*-Nitroacetanilids in saurer Lösung des Böhrringerschen Verfahrens<sup>1)</sup>. Als Anodenflüssigkeit wandten wir verdünnte Schwefelsäure an. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 5 g Nitroacetanilid, 0.5 g Zinnchlorür, 50 ccm Alkohol, 20 ccm konzentrierte Salzsäure und 100 ccm Wasser. Die Anode bestand aus Blei, die Kathode war ein Nickeldrahtnetz. Statt 260 wurden 300 Amp.-Min. eingeleitet. Neben wenig Azoxyacetanilid erhielten wir *p*-Phenylendiamin. Die Acetylgruppe war also während der Reduktion abgespalten worden.

## c) Reduktion in stark essigsaurer Lösung.

Die Versuchsanordnung war die eben angegebene. Die Kathodenflüssigkeit hatte folgende Zusammensetzung: 10 g Nitroacetanilid, 10 g Natriumacetat, 0.5 g Zinnchlorür, 50 ccm Eisessig und 100 ccm 50-prozentigen Alkohol. D.-K.: 2 Amp./qdem. Versuchstemperatur: 70°. Statt 520 wurden 600 Amp.-Min. dem Katholyten zugeführt. Nachdem der größte Teil der Essigsäure und des Alkohols abdestilliert worden war, wurde der Rückstand mit Soda fast neutralisiert. Die Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das *p*-Aminoacetanilid scheidet sich in allmählich rotbraun werdenden Nadeln vom Schmp. 160° ab.

Gießen, Physik.-chem. Institut, im Juni 1909.

## 363. F. Kaufler und E. Kunz: Über saure Haloidsalze. II.

(Eingegangen am 18. Juni 1909.)

In Fortsetzung unserer ersten Mitteilung<sup>2)</sup>, in welcher hauptsächlich saure Chloride beschrieben waren, sind in der vorliegenden die analogen Verbindungen des Bromwasserstoffs und Jodwasserstoffs, sowie einige Ergänzungen der Hydrochloridreihe beschrieben.

Den Vergleich der Halogenwasserstoffe haben wir hauptsächlich deshalb vorgenommen, um Anhaltspunkte für die Konstitution der Reste [HCl<sub>2</sub>], [HBr<sub>2</sub>], [HJ<sub>2</sub>] zu gewinnen.

<sup>1)</sup> D. R. P. 116942 und 117007; vergl. auch Chilesotti, Zeitschr. für Elektrochem. 7, 768 f. (1900—1901).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 385 [1909].