

Eine bestimmte Abhängigkeit der Absorptionswerte von der Wolframmenge und der Temperatur ist nicht zu erkennen. Die Zahlen sind also keinesfalls Gleichgewichtswerte. Man kann aus ihnen aber schließen, daß die Löslichkeit von Wasserstoff in Wolfram bis 1500° aufwärts sehr klein ist<sup>1)</sup>.

Zusammenfassung: 1. Die Löslichkeit des Wasserstoffes in Tantal wurde bis 1330° aufwärts gemessen; sie wird für gleichen Wasserstoffdruck mit steigender Temperatur kleiner und ist bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Durch Glühen in Wasserstoff erfährt der Tantaldraht eine Strukturänderung, die auch bestehen bleibt, wenn der Wasserstoff dem Metall durch Glühen im Vakuum entzogen wird. Stickstoff reagiert mit Tantal langsam oberhalb 900° unter Nitridbildung.

2. Wolfram löst Wasserstoff bis 1500° nur in sehr geringer Menge; Stickstoff reagiert mit Wolfram bis 1500° nicht.

Die vorstehende Arbeit ist mit Unterstützung der Jubiläumstiftung der deutschen Industrie ausgeführt.

Leipzig, 14. Juli 1911.

### 311. Th. Zerewitinoff und Iw. Ostromisslensky:

#### Über Bariumoxyd als Reduktionsmittel:

#### Die Reduktion von Nitrobenzol zu Nitroso-, Azo-benzol, Anilin, Phenazin und Ammoniak.

[Mitt. aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Beim Erwärmen einer Mischung von Bariumoxyd mit Nitrobenzol bis auf 208° kann man die Bildung von Nitrosobenzol leicht nachweisen; damit sich die Ausbeute an diesem Produkt möglichst gut gestaltete, schien es uns von vornherein notwendig, es aus der Reaktionsmischung sofort nach der Bildung zu entfernen. Wir ließen daher die Dämpfe von Nitrobenzol über in einem Rohr erwärmtes Bariumoxyd streichen. Dabei ergab sich, daß so die Reduktion noch weiter geht: sie kann nicht bei der Bildung von Nitrosobenzol festgehalten werden. Als Hauptprodukt tritt hierbei Azobenzol auf; gleichzeitig bilden sich in nicht unbedeutlicher Menge Phenazin und Anilin, nebenher sehr wenig Ammoniak.

Wir haben weiter versucht, das Nitrobenzol mittels Kohle bezw. Bimsstein zu reduzieren. Die Durchgangsgeschwindigkeit des Nitro-

<sup>1)</sup> Der letzte Versuch der Tabelle 6 ist mit Kohlenoxyd angestellt und zeigt, daß dieses sich gegen Wolfram ähnlich verhält wie Wasserstoff.

benzols wurde bedeutend vermindert, während die Reaktionstemperatur erhöht wurde; das Nitrobenzol blieb aber ohne Veränderung.

Dieselben negativen Resultate haben wir auch beim Ersatz des Bariumoxydes durch ungelöschten Kalk, wie auch durch Strontiumoxyd erhalten.

Bei der Reduktion von *p*-Nitrotoluol mittels Bariumoxyd entsteht *p*-Toluidin (Hauptprodukt) neben einer krystallinischen, gelbrot gefärbten Substanz vom Schmp. 139°; diese ist offenbar das entsprechende Azotoluol, sie wurde aber nicht analysiert.

*o*-Nitrotoluol gibt mit Bariumoxyd behandelt ausschließlich *o*-Toluidin.

*m*-Dinitrobenzol wird durch BaO nicht verändert; bei höherer Temperatur tritt Verharzung ein.

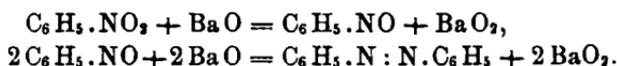
Die Einwirkung des Bariumoxydes auf aliphatische Nitroverbindungen ist von uns bisher noch nicht genügend untersucht worden. Bei der Reduktion von Nitromethan mittels Bariumoxyd (250—265°) werden unter anderem Ammoniak, Methylamin und Kohlenwasserstoffe der Grenzreihe gebildet. Jedenfalls ist hier die Bildung von Nitrosomethan bzw. Methylenoxim:  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO} \rightleftharpoons \text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$ , nicht zu erwarten, da dies sich anscheinend sehr leicht schon im Entstehungszustande zersetzt.

Wird das Bariumoxyd durch Baryt ersetzt, so bilden sich — wenn man von Nitrobenzol ausgeht — nur Anilin und Phenazin: Nitroso- bzw. Azo-benzol werden nicht gebildet.

Bei quantitativ angestellten Versuchen konnten wir in den gasförmigen Reaktionsprodukten mit alkalischer Pyrogallollösung keine Spur Sauerstoff nachweisen.

Einige der beschriebenen Versuche sind auf unsere Veranlassung von Hrn. stud. A. Dmitriew angestellt worden.

Über den Mechanismus der Reaktion. Die Bildung des Nitrosobenzols und Azobenzols verläuft hier unzweifelhaft nach der Gleichung:



Wie zu erwarten war, konnten wir im Bariumoxyd nach der Verwendung keine Spur Superoxyd finden: unter den innegehaltenen Reaktionsbedingungen (230°) müßte das gebildete Superoxyd sofort in Sauerstoff und Oxyd zerfallen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Nitrobenzol verkohlt z. T. in Bariumoxyd; die Oberfläche des letzteren bedeckt sich daher nach einiger Zeit mit einer Schicht kohligter Substanz; dann bleibt die Reaktion stehen.

In Übereinstimmung mit der eben angeführten Reaktionsgleichung tritt die Reaktion, wenn Bariumoxyd durch Strontium- bzw. Calciumoxyd ersetzt wird, nicht ein: es bildet sich kein Nitroso- bzw. Azobenzol, da die angeführten Metalle kein Superoxyd bilden.

In den gasförmigen Reaktionsprodukten konnten wir — wie schon erwähnt — keine Spur von Sauerstoff nachweisen; Sauerstoff müßte aber nach der Gleichung:  $2\text{BaO}_2 = 2\text{BaO} + \text{O}_2$  entstehen. Offenbar verbrennt dieser Sauerstoff einen Teil des zufließenden Nitrobenzols.

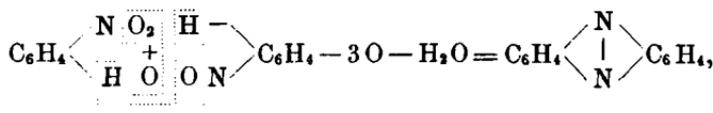
Es bleibt nun übrig zu erklären, auf welche Weise die Bildung von Anilin und Ammoniak vor sich geht.

Von vornherein könnte man vermuten, daß der Wasserstoff der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bzw. des  $\text{NH}_2$ -Moleküls durch pyrogene Abspaltung aus Nitrobenzol entsteht. Aber diese Vermutung ist schon an sich sehr unwahrscheinlich. Wir sind auch eben zu dem Schluß gekommen, daß das Nitrobenzol während der Reaktion oxydiert werden müßte. Ferner wird beim Durchstreichen von Nitrobenzol über erhitzte Kohle, Bimsstein, Kalk bzw. Strontiumoxyd ( $230\text{--}260^\circ$ ) kein Anilin und kein Ammoniak gebildet. Auch wird beim Erwärmen von *o*-Nitrotoluol in einem zugeschmolzenen Robr bis auf  $275^\circ$  keine Spur von Amin gebildet<sup>1)</sup>.

Es ist schon lange bekannt, daß sich manche organische Verbindungen beim Erwärmen mit Ätznatron bzw. mit Kali ( $150\text{--}300^\circ$ ) oxydieren. So wird z. B. Glykol,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ , beim Erwärmen mit Kali sehr leicht in Oxalsäure verwandelt; gleichzeitig entwickelt sich aus der Mischung freier Wasserstoff<sup>2)</sup>, der offenbar die Reduktionsprozesse unter geeigneten Bedingungen hervorrufen könnte. Durch eine ähnliche Reaktion könnte die Reduktion wohl auch im vorliegenden Falle verursacht werden.

Übrigens kann bei der Bildung von Anilin und Ammoniak Bariumoxyd auch durch Baryt ersetzt werden (siehe weiter unten).

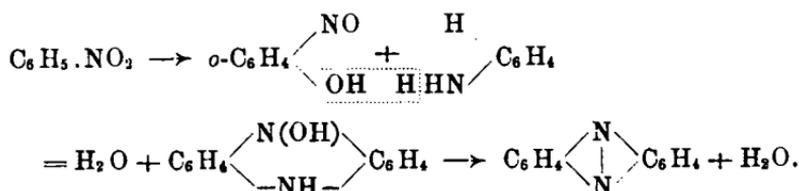
Das Phenazin bildet sich entweder durch Reduktion und gleichzeitige Kondensation unter Austritt von Wassermolekülen,



<sup>1)</sup> Offenbar entsteht er durch Dissoziation der anwesenden, bzw. während der Reaktion sich bildenden Wassermoleküle. Vergl. darüber: I. Ostromisslensky, Ph. Ch. 57, 341 [1906].

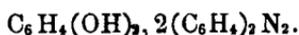
<sup>2)</sup> I. Ostromisslensky, B. 43, 2774 [1910].

oder aber es wird nach einer Reaktion erzeugt, die zuerst von Wohl und Aue beim Erwärmen einer Mischung von Anilin und Nitrobenzol mit Ätznatron auf 140° beobachtet wurde:



Unter den oben angeführten Reaktionsbedingungen wird Anilin bei Gegenwart von noch nicht verändertem Nitrobenzol und Bariumoxyd (230°) gebildet<sup>1)</sup>. Ferner haben wir beobachtet, daß Phenazin sich neben Anilin auch beim Überleiten von Nitrobenzol-Dämpfen über Baryt reichlich bildet.

Bei der Identifizierung der von uns erhaltenen Verbindung mit Phenazin haben wir einige bis jetzt noch nicht beschriebene Doppelverbindungen desselben mit Hydrochinon, Resorcin und Brenzcatechin dargestellt; sie haben die Zusammensetzung:



#### Experimenteller Teil.

**Bildung von Nitrosobenzol.** 80 g BaO und 200 g  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$  werden im Ölbad 1½—2 Stunden lang auf 208° erwärmt. Beim darauffolgenden Destillieren des Nitrobenzols geht das gebildete Nitrosobenzol in der ersten, schön grün gefärbten Fraktion über.

Beim Erwärmen der Ausgangsstoffe an einem Rückflußkühler sublimiert das Nitrosobenzol; es scheidet sich oft im kalten Teile des Kühlrohres in festem Zustande aus. Die Ausbeute ist sehr gering.

**Bildung von Azobenzol, Anilin, Ammoniak und Phenazin.**

In ein schwer schmelzbares gläsernes Rohr (Durchmesser 27 mm, Länge ca. 130 cm) wurde in dicken, bohngroßen Stückchen Bariumoxyd eingeführt (Schichtenlänge ca. 60 cm; Gesamtgewicht ca. 400 g). An das Ende dieses Reaktionsrohres wurde mittels eines Stopfens ein mit Nitrobenzol gefüllter Scheidetrichter mit schräg gebogenem Ansatz dicht eingesetzt; das andere Ende wurde mit der Vorlage, die

<sup>1)</sup> Schichutsky hat Phenazin beim Überleiten von Anilin über bis auf Rotglut erwärmtes Bleioxyd hergestellt (*Z.* 6, 248); nach Bernthsen entsteht das Phenazin direkt beim Durchstreichen von Anilin durch ein stark erhitztes Glasrohr (*B.* 19, 3257 [1886]). Offenbar hat die von uns bei 213° beobachtete Reaktion mit diesem pyrogenen Prozeß nichts zu tun.

mit einem Rückflußkühler versehen war, verbunden. Das obere Ende des Kühlers verbindet man mit einer leeren (bzw. mit Wasser gefüllten) Drechslerschen Flasche, die ihrerseits mit einer Wasserpumpe in Verbindung steht. Die Reaktionsprodukte und unverändertes Nitrobenzol wurden aus dem Rohre immer abgesaugt.

Das schräg gestellte Reaktionsrohr wurde mit einem eisernen, mit Thermometer versehenen Mantel umgeben.

Die Zuflußgeschwindigkeit des Nitrobenzols (reguliert durch eingeschliffenen Hahn im Scheidetrichter) betrug 9—11 Tropfen pro 1 Min., die Temperatur des Bariumoxydes 225—230°.

Eingeführt wurden 84 g  $C_6H_5.NO_2$ ; Versuchsdauer: 4.5 Stunden. Das Gesamtgewicht der Rohprodukte betrug ca. 80 g. Im Destillat (Saugflasche) wurde eine nach Ammoniak und Anilin riechende dunkelbraune Flüssigkeit erhalten, aus welcher nachher Azobenzol auskrySTALLIERT.

Das Ammoniak wurde mit Wasser extrahiert und mit Neblers Reagens nachgewiesen.

Die Hauptmasse des Azobenzols kondensierte sich im kalten Teile des Reaktionsrohres. Das gut abgepreßte Azobenzol wurde mit Salzsäure in der Kälte sorgfältig extrahiert, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrySTALLIERT. Charakteristische, glänzende, rote Täfelchen vom Schmp. 68°.

Bei Neutralisation des oben erwähnten salzsauren Extraktes mit Natron scheidet sich in Flocken eine Substanz aus, die abfiltriert und aus Alkohol umkrySTALLIERT wurde. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 171°.

0.1645 g Sbst.: 0.4865 g  $CO_2$ , 0.0691 g  $H_2O$ . — 0.2090 g Sbst.: 28.35 ccm N (16°; 754 mm).

$C_{12}H_8N_2$ . Ber. C 80.0, H 4.48, N 15.56.

Gef. » 80.65, » 4.72, » 15.61.

Die Analyse des Pikrates (dargestellt aus alkoholischen Lösungen der Komponenten: seidenglänzende, gelbe Nadelchen, Schmp. 181°) ergab:

0.1013 g Sbst.: 15.1 ccm N (18.8°, 761 mm).

$C_{12}H_8N_2, C_6H_5(NO_2)_2(OH)$ . Ber. N 17.11. Gef. N 17.17.

Die ursprüngliche Substanz löst sich in kochendem Wasser nur in Spuren auf; sie ist aber in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich. Sie ist sublimierbar. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv purpurroter Färbung auf.

Wird die Lösung der Substanz in absolutem Alkohol mit Wasser vorsichtig versetzt, so scheidet sich allmählich die freie Base in farblosen, oft noch größeren Nadelchen, als die ursprüngliche Sub-

stanz, aus. Beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol (oder beim Sublimieren) nimmt dies farblose Präparat wieder gelbe Färbung<sup>1)</sup> an. In der Substanz fehlen Wasserstoffatome, die mit dem Stickstoff verbunden sind; dies wurde nach der »magnesiumorganischen« Methode, die der eine von uns ausgearbeitet hat<sup>2)</sup>, bewiesen. Hieraus ergibt sich die Struktur der Substanz:



Wir haben das Phenazin auf synthetischem Wege durch Erwärmen von Brenzcatechin mit *o*-Phenylendiamin nach Reiß<sup>3)</sup> hergestellt. Es erwies sich mit der oben beschriebenen Substanz identisch. Wir haben einige noch nicht beschriebene Doppelverbindungen des Phenazins, und zwar mit den Dioxymenzolen dargestellt. Man erhält sie durch Zusammenbringen alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten in der Kälte. Die Krystallisation der Verbindungen geht allmählich vor sich.

Phenazin-Hydrochinon,  $C_6H_4(OH)_2, 2C_{12}H_8N_2$ . Orangegelbe Nadelchen, verkohlt beim langsamen Erwärmen im Capillarrohr allmählich; schmilzt unter Zersetzung etwa bei 232°.

0.1268 g Sbst.: 13.45 cm N (18.5°, 748.5 mm).

$C_{30}H_{22}O_2N_4$ . Ber. N 11.94. Gef. N 12.07.

Phenazin-Resorcin,  $C_6H_4(OH)_2, 2C_{12}H_8N_2$ . Hellgelbe Nadelchen, Schmp. 213.5°.

0.1237 g Sbst.: 13.35 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{30}H_{22}O_2N_4$ . Ber. N 11.94. Gef. N 12.30.

Phenazin-Brenzcatechin,  $C_6H_4(OH)_2, 2C_{12}H_8N_2$ . Hellgelbe Nadelchen, krystallisiert aus Alkohol in sternartig verzweigten Aggregaten. Schmilzt bei 184°.

Die flüssigen Produkte destillieren etwa bei 183° über; sie stellen freies Anilin dar. Es wurden nur sehr unbedeutende Mengen unveränderten Nitrobenzols wiedererhalten.

Durch einen speziell angestellten quantitativen Versuch haben wir festgestellt, daß bei der Reduktion des Nitrobenzols mittels Bariumoxyd unter den oben angegebenen Bedingungen sich die Reaktionsprodukte in folgender Ausbeute bilden:

100 g des Nitrobenzols gaben	}	2.7 g Phenazin,
		3.4 g Anilin,
		28.4 g Azobenzol.

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt der Substanz bleibt immer ohne Veränderung; diese Eigentümlichkeit des Phenazins ist bisher noch nicht beschrieben.

<sup>2)</sup> Th. Zerewitinoff, B. 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908]; 43, 3590 [1910].

<sup>3)</sup> B. 19, 2207 [1886].

### Wirkung von Veränderungen der Reaktionsbedingungen.

1. Schichtenlänge des Bariumoxyds: 38 cm (ca. 280 g); Zuflußgeschwindigkeit des Nitrobenzols: 4–6 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 228–238°. — Das Nitrobenzol blieb ohne Veränderung. Wir konnten im Destillate keine Spur Anilin mit Chlorkalk usw. nachweisen.

2. Schichtenlänge: 38 cm; Zuflußgeschwindigkeit: 6 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 250°. — Es bilden sich Anilin und Ammoniak; Azobenzol wird nicht gebildet. Die Hauptmasse des Nitrobenzols bleibt ohne Veränderung.

3. Schichtenlänge: 60 cm (ca. 400 g); Zuflußgeschwindigkeit: 6–8 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 213°. — Es bilden sich Anilin, Ammoniak, Phenazin und Azobenzol; die Hauptmasse des  $C_6H_5.NO_2$  bleibt ohne Veränderung.

4. Schichtenlänge: 60 cm; Zuflußgeschwindigkeit: 9–11 Tropfen pro 1 Minute; Temperatur 230°. — Diese Bedingungen sind für die Reduktion des Nitrobenzols die günstigsten, wie von uns rein empirisch festgestellt wurde.

*o*-Nitrotoluol läßt sich mittels Bariumoxyd zu *o*-Toluidin reduzieren (Reaktionstemperatur: 265–270°; Zuflußgeschwindigkeit: 4–5 Tropfen pro 1 Minute; Schichtenlänge: 60 cm). Die Bildung des entsprechenden Azotoluols bzw. Tolazins wurde nicht beobachtet; die Hauptmasse des *o*-Nitrotoluols bleibt ohne Veränderung.

*p*-Nitrotoluol wird durch Bariumoxyd bei ca. 270–280° zu *p*-Toluidin reduziert. (Zuflußgeschwindigkeit: 6 Tropfen pro 1 Minute, Schichtenlänge: 60 cm.) Gleichzeitig bildet sich in sehr unbedeutender Menge eine krystallinische, orangegelb gefärbte Substanz vom Schmp. 139–140°, die in Alkohol schwer, in Benzol, Äther usw. leicht löslich ist. Die Substanz enthält Stickstoff; basische Eigenschaften fehlen: sie löst sich in Salzsäure nicht, so daß sie auf diesem Wege leicht vom Toluidin zu befreien ist. Offenbar stellt diese Substanz das entsprechende Azotoluol dar, das nach Petriew bei 144° schmilzt.

*m*-Dinitrobenzol wird durch Bariumoxyd unter den angegebenen Bedingungen gar nicht verändert, bei höherer Temperatur tritt Verkohlung ein.

Über die Veränderungen im Bariumoxyd. Durch die ausbleibenden Reaktionen mit Chromsäure, sowie mit Titansäure wurde bewiesen, daß im Bariumoxyd, das mehrere Male zur Reaktion gebracht war, keine Spur von Superoxyd enthalten ist. Auf der Oberfläche ist dies Bariumoxyd immer mit einer Schicht kohligter Substanz bedeckt.

Durch Strontiumoxyd, Kalk, Kohle, Bimsstein wird das Nitrobenzol bzw. Nitrotoluol unter denselben Bedingungen — ja sogar bei höherer Temperatur (255°) und einer Zuflußgeschwindigkeit des

$C_6H_5.NO_2$  von 5 Tropfen pro 1 Minute — gar nicht verändert. Bei weiterem Erwärmen des Reaktionsrohres tritt nur Verkohlung ein.

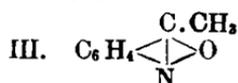
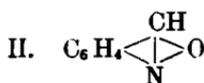
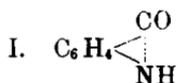
Bariumhydroxyd reduziert das Nitrobenzol bei ca.  $250^\circ$  zu Anilin und Phenazin. Azobenzol wird hierdurch nicht gebildet. Die Hauptmasse des Nitrobenzols bleibt ohne Veränderung. Das Anilin nebst Phenazin wurde mit Salzsäure von unverändertem Nitrobenzol befreit. Man fügt zu diesem salzsauren Extrakte der basischen Reaktionsprodukte heißes Wasser: das Phenazin scheidet sich als freie Base sofort aus, während das Anilinchlorhydrat in Lösung bleibt.

### 312. Johannes Scheiber: Über die Homologie von Anthranil und Methyl-anthranil.

[Mitteilung aus dem Inst. von E. Beckmann, Lab. f. a. Ch. der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

Zur Entscheidung der Frage, ob Anthranil (I bezw. II) und Methylanthranil<sup>1)</sup> (III) homolog sind oder nicht, ist von physikalischen



Methoden der Konstitutionsbestimmung bislang lediglich die refraktometrische herangezogen. Das Ergebnis war kein eindeutiges. Denn wenn auch J. W. Brühl<sup>2)</sup> unbedingt Vorliegen von Homologie annahm, so war doch kurz zuvor von R. Anschütz<sup>3)</sup> und O. Schmidt<sup>4)</sup> das nichthomologe Anthranilsymbol I ebenfalls refraktometrisch begründet<sup>5)</sup>.

In der Folgezeit ist denn auch das vorliegende Homologieproblem ständig von neuem diskutiert worden. Auf die Debatte kann hier

<sup>1)</sup> In vorliegender Arbeit ist die alte Nomenklatur beibehalten. G. Heller (B. 36, 4184 [1903]) bezeichnet Methylanthranil als Methylanthroxan. Von E. Bamberger (B. 42, 1674 [1909]) sind für Anthranil bezw. Methylanthranil die Namen Benzisoxazol bezw. Iz-Methylbenzisoxazol vorgeschlagen.

<sup>2)</sup> B. 36, 3637, 4294 [1903]; Ph. Ch. 59, 507 [1907]; auch die Differenz der Molvolumina deutet auf Vorliegen von Homologie (B. 36, 3644 [1903]).

<sup>3)</sup> R. Anschütz und O. Schmidt, B. 35, 3472 [1902].

<sup>4)</sup> B. 36, 824, 2465 [1903]; Ph. Ch. 58, 539 [1907].

<sup>5)</sup> Nach E. Bamberger, B. 42, 1649 [1909], haben die genannten Autoren inzwischen ihren Standpunkt geändert.