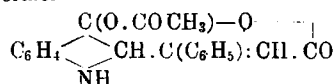


**187. Rud. Wegscheider: Der Acetyl-Abkömmling
der β -Indoxyl-zimtsäure.**

(Eingegangen am 24. Mai 1919.)

M. Scholtz¹⁾ hat aus der von ihm β -Indoxyl-zimtsäure genannten Säure einen Acetyl-Abkömmling erhalten, der nicht die Eigenschaften einer Säure hat, durch heiße Natronlauge wieder in die Säure übergeführt wird und mit Phenylhydrazin unter Acetyl-Abspaltung dasselbe Hydrazone liefert wie die Indoxyl-zimtsäure. Die Konstitution des Acetyl-Abkömmlings läßt er offen. Da Prof. Scholtz bereits der Wissenschaft durch den Tod entrissen worden war, als ich auf diese Mitteilung aufmerksam wurde, möchte ich an dieser Stelle darauf hinweisen, daß die Eigenschaften des Acetyl-Abkömmlings unter Zugrundelegung der Scholtzschen Formel für die Säure zwanglos durch die Formel



dargestellt werden können. Der Acetyl-Abkömmling ist also analog der von Liebermann und Kleemann²⁾ entdeckten Acetyl-opiansäure. Die Annahme des Lactonrings ist zulässig, da die Carbonylgruppe sich in δ -Stellung zum Carboxyl befindet. Die Existenz des Acetyl-Abkömmlings macht es wahrscheinlich, daß die Säure auch zur Bildung von ψ -Ethern³⁾ befähigt ist.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

**188. F. F. Nord: Festlegung des Reaktionsverlaufes bei der
katalytischen Reduktion von Nitro-benzol⁴⁾.**

[Aus dem Chem.-Techn. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 15. August 1919.)

Die Reduktion des Nitro-benzols zum Anilin führt, wie bekannt, über eine Reihe von Zwischenstufen, die man bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen auch als solche festzuhalten vermag. In alkalischer Lösung sind dies das Azoxy-, Azo- und Hydrazo-benzol, in saurer bzw. neutraler Lösung das Nitroso- und Hydroxylamino-benzol. Zu ähnlichen Ergebnissen führt die am eingehendsten wohl von Haber⁵⁾ studierte elektrolytische Reduktion des einfachsten aromatischen Nitrokörpers.

¹⁾ B. 51, 1646 [1918].

²⁾ B. 19, 2287 [1886]; vergl. auch Wegscheider und Späth, M. 37, 280 [1916].

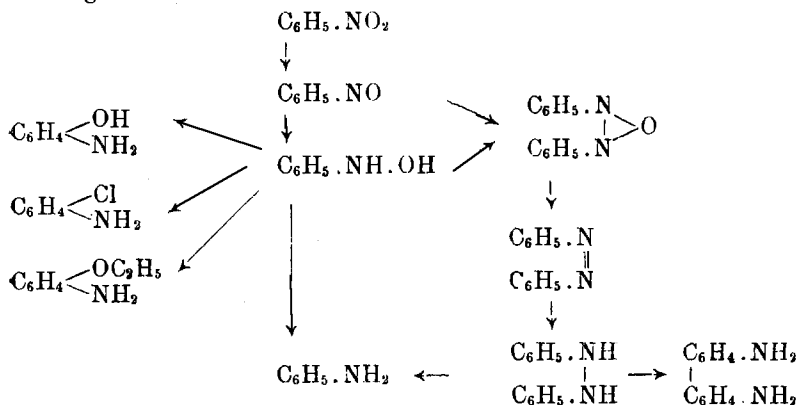
³⁾ Wegscheider, M. 13, 252 [1892].

⁴⁾ Diese Arbeit war bereits im November 1913 vollendet, die Veröffentlichung hat sich jedoch durch die Kriegsverhältnisse verzögert.

⁵⁾ Z. El. Ch. 4, 506 [1898]; 5, 77 [1898/99]; Z. Ang. 1900, 433; Ph. Ch. 32, 193, 271 [1901]; 47, 257 [1904].

Unter den angeführten Zwischenprodukten ist das Hydrazobenzol durch seine verhältnismäßig leichte Isomerisierbarkeit zu Benzidin charakterisiert; als besonders reaktionsfähig und wegen seiner mannigfaltigen Umgestaltungen interessant ist jedoch das oben als Hydroxylamino-benzol bezeichnete, gewöhnlich β - oder *N*-Phenyl-hydroxylamin genannte intermediäre Produkt $C_6H_5.NH.OH$ hervorzuheben, dessen Isolierung in größeren Mengen dementsprechend nur beim Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen¹⁾ gelingt. Mit noch unverändertem Nitroso-benzol tritt es zu Azoxybenzol zusammen; elektrolysiert man in schwefelsaurer Lösung, so lagert es sich in *p*-Aminophenol um; ist Salzsäure oder Alkohol zugegen, so verwandelt es sich in *p*-Chlor-anilin resp. *p*-Phenetidin.

Wir können demnach das bisher über die Reduktion des Nitrobenzols zum Anilin und über die dabei auftretenden drei Zwischen- bzw. Nebenprodukte bekannt Gewordene zu folgendem Gesamtbilde vereinigen:



Es schien mir nun von Interesse zu sein, festzustellen, wie sich die katalytische Reduktion des Nitrobenzols gestaltete; als Endprodukt ist auch hier Anilin erhalten worden²⁾, während die Frage hinsichtlich der Zwischenprodukte noch nicht gelöst ist. Hier eine sichere Entscheidung herbeizuführen, erschien aus zwei Gründen nicht leicht:

1. Während nämlich die elektrolytische Reduktion in der Änderung des Kathodenpotentials ein bequemes Mittel besitzt, die Geschwin-

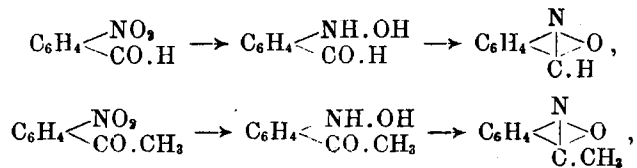
¹⁾ z. B. Reduzieren des Nitrobenzols mit Zinkstaub in Salmiaklösung (Bamberger, B. 27, 1327, 1548 [1894]; Wohl, B. 27, 1432 [1894]) oder elektrolytische Reduktion in essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (Brand, B. 38, 3076 [1905]).

²⁾ Paal und Amberger, B. 38, 1406, 2414 [1905].

digkeit der Reduktion zu beeinflussen, kann bei der katalytischen Reduktion die Änderung des Wasserstoffdruckes hierfür nur einen teilweisen Ersatz bieten.

2. Schon das Studium der mit gleichmäßiger Geschwindigkeit verlaufenden Reduktion ließ voraussehen, daß die Zwischenprodukte sich auf diesem Wege nur sehr schwer und höchstens in Spuren festhalten lassen würden.

Diese Schwierigkeiten mußten sich aber besonders dann geltend machen, wenn meine Vermutung zutraf, daß auch die katalytische Reduktion der aromatischen Nitrokörper sich über die bereits weiter oben in ihrem einfachsten Vertreter als so leicht veränderlich geschilderten β -Aryl-hydroxylamine hinweg vollzog. Man konnte nun zwar daran denken, diese Aryl-hydroxylamine durch Vermischen der Reaktionsflüssigkeit mit einem bestimmten Reagens nachzuweisen, das mit ihnen ein im weiteren Verlauf des Prozesses dann nicht mehr verändertes Derivat bildete, wie z. B. Haber das bei der elektrolytischen Reduktion des Nitro-benzols sich bildende Nitroso-benzol schon im Momente des Entstehens mittels α -Naphthols und Hydroxylamins als Benzolazo- α -naphthol sicherstellte. Noch zweckmäßiger mußte es jedoch sein, statt des Nitro-benzols selbst solche Nitrokörper zu reduzieren, die in ihrem eigenen Molekül Substituenten enthielten, welche die bei der Reduktion aus der NO_2 - sich bildende $\text{NH}(\text{OH})$ -Gruppe sofort zu binden vermochten. Als solche Substituenten kamen in erster Linie der *ortho*-ständige Formyl-, .CHO , und Acetylrest, .CO.CH_3 , in Betracht, zumal Bamberger und Mitarbeiter¹⁾ bereits auf dem Wege der chemischen Reduktion (z. B. mittels Aluminium-amalgams und Wasser) nachgewiesen haben, daß *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitro-acetophenon hierbei die gut charakterisierten Verbindungen Anthranil bzw. Methyl-3-anthranil liefern. Ich kam bei der katalytischen Reduktion derselben Nitrokörper zum gleichen Endergebnis, und es kann mithin nunmehr kaum einem Zweifel unterliegen, daß die von ihnen noch als hypothetisch gegebene Formulierung der beiden Vorgänge:



¹⁾ Vergl. u. a.: Bamberger und Elger, B. 36, 3645 [1903]; E. Bamberger, B. 42, 1647 [1909]; Bamberger und Lublin, B. 42, 1676 [1909].

die *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd bzw. *o*-Hydroxylamino-acetophenon als Zwischenprodukte voraussetzt, der Wirklichkeit entspricht. Daraus folgt dann aber als weitere einwandfreie Schlußfolgerung, daß auch bei der katalytischen Reduktion des Nitro-benzols selbst das entsprechende Hydroxylamin-Derivat — hier also das β -Phenyl-hydroxylamin, $C_6H_5.NH.OH$ — als Zwischenstufe anzunehmen ist.

Im einzelnen verfuhr ich wie folgt:

Ich reduzierte *o*-Nitro-benzaldehyd in der Weise, daß ich drei Mol Wasserstoff aufnehmen ließ und die Änderung der Geschwindigkeit der Reduktion genau verfolgte. Ich konnte sofort feststellen, daß nach Absorption von 2 Mol Wasserstoff eine bedeutende Verringerung der Reduktionsgeschwindigkeit eintrat, woraus leicht zu schließen war, daß sich ein Körper gebildet haben mußte, der sich sehr schwer oder überhaupt nicht weiter reduzieren ließ.

Als ich nun die Reduktion nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff sofort unterbrach und die Lösung aufarbeitete, konnte ich nachweisen, daß in der Hauptmenge sich das gesuchte Anthranil gebildet hatte.

Analog mußte man beim *o*-Nitro-acetophenon¹⁾ den Verlauf der Reaktion über das *o*-Hydroxylamino-acetophenon feststellen können. Nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff fand sich bei diesem Körper tatsächlich dessen Anhydroprodukt, das Methyl- β -anthranil, in großer Menge vor.

Zeigte jedoch die Reduktion beim *o*-Nitro-benzaldehyd nach der Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff eine bedeutende Verlangsamung, so fand die Reduktion von *o*-Nitro-acetophenon mit gleichmäßiger Geschwindigkeit statt. — Eine Erklärung für dieses verschiedentliche Verhalten ergab dann die Untersuchung der Produkte, die sich nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff bei beiden Körpern gebildet hatten.

Während beim *o*-Nitro-acetophenon in quantitativer Ausbeute *o*-Amino-acetophenon²⁾ erhalten wurde und daher das gebildete Methyl-anthranil den eigentlichen Reaktionsverlauf nicht gehindert hatte, konnte ich beim *o*-Nitro-benzaldehyd die Aminoverbindung nur in geringer Ausbeute erhalten, während sich in der Hauptmenge ein amorpher, schwach gefärbter Körper vorfand. Es war naheliegend, in diesem Körper das bereits von Friedländer und Göhring³⁾ beschriebene Kondensationsprodukt von *o*-Amino-benzaldehyd zu ver-

¹⁾ Engler, B. 18. 2238 [1885]; Camps, Ar. 240, 1, 423 [1902].

²⁾ Gevekot, A. 221, 326.

³⁾ P. Friedländer und C. F. Göhring, B. 17, 458 [1884].

muten, dessen Entstehung jedoch lediglich auf den Einfluß des sauren Lösungsmittels zurückzuführen ist.

Versuche.

Im Nachfolgenden ist die Reduktion von Nitro-benzol, *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitro-acetophenon teils in alkoholischer, teils in essigsaurer Lösung unter Anwendung von kolloidem Platin beschrieben.

Für diese Versuche war dadurch, daß die Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur und keinem bedeutenden Überdruck erfolgte, die Möglichkeit gegeben, durch eine verhältnismäßig einfache Apparatur die Wasserstoff-Absorption zu messen¹⁾. Die Apparatur kam in der bereits im hiesigen Institut mehrfach gebrauchten Anordnung²⁾ zur Anwendung. Sie besteht aus einem auf einer Schüttelmaschine montierten Reaktionsgefäß (Sektflasche) und dem damit verbundenen Gasbehälter. Letzterer besteht aus einem Messingzylinder, in dem der Wasserstoff unter dem Druck einer fließenden Wasserleitung steht. Die Regulierung erfolgt dadurch, daß das ausströmende Wasser noch den Widerstand einer Quecksilbersäule zu überwinden hat, deren Höhe je nach dem erwünschten Wasserstoff-Überdruck 760 mm oder den entsprechenden Teil dieser Höhe beträgt. Die Wasserstoff-Absorption wird an einer am Messingzylinder befindlichen Skala verfolgt.

1. Reduktion von Nitro-benzol zu Anilin.

5 g Nitro-benzol (Sdp. 207—208°) wurden in 40 ccm Alkohol unter Zusatz von 5 ccm Wasser gelöst und hierauf mit 10 ccm kolloider Platinlösung (1 ccm = 0.0031 g Pt) versetzt. Nach dem Einfüllen der schwarzen, vollkommen homogenen Flüssigkeit wurde das Reaktionsgefäß evakuiert, mit dem Wasserstoff-Behälter verbunden und mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Im Laufe der Wasserstoff-Aufnahme zeigte sich eine ziemliche Erwärmung des Reaktionsgefäßes — ähnlich wie dies Willstätter und Hatt bei der katalytischen Reduktion des Naphthalins³⁾ beobachteten. Absorbiert waren:

Nach 5 Min. . . .	0.30 l H ₂	nach 30 Min. . . .	1.82 l H ₂
» 10 »	0.60 » »	» 35 »	2.12 »
» 15 »	0.90 » »	» 40 »	2.44 » »
» 20 »	1.22 » »	» 45 »	2.74 » »
» 25 »	1.52 » »	» 50 »	3.04 » »

¹⁾ Vergl. F. F. Nord, Z. Ang. 32 [1919].

²⁾ Dissert. H. Ritter, Wien 1910. — Dissert. W. A. Meyer, Karlsruhe i. B. 1912; s. auch B. 45, 3594 [1912]. — A. Skita: Über katalytische Reduktion organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 26.

³⁾ B. 45, 1472 [1912].

Nach dieser Zeit war keine weitere Wasserstoff-Aufnahme mehr zu verzeichnen. Die Wasserstoff-Mengen sind auf 20° und 760 mm berechnet. Die theoretische Wasserstoff-Aufnahme für 5 g Anilin beträgt 2.92 l bei 20° und 760 mm.

Der Versuch zeigt, daß die Reduktion mit großer, fast gleichmäßiger Geschwindigkeit verläuft, denn es wurden durchschnittlich 0.30 l Wasserstoff in 5 Minuten aufgenommen.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde der Wasserdampf-Destillation unterworfen, wobei am Ende ein ganz reines Anilin vom Sdp. 187—188° überging. Bei einem anderen Versuch wurde die Zuführung des Wasserstoffs nach Aufnahme von 2 Mol abgebrochen. Auch hier zeigte sich eine bedeutende Erwärmung und eine gleichmäßige Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch konnte durch Fehlingsche Lösung bezw. Benzaldehyd Phenyl-hydroxylamin nur in Spuren im Reduktionsprodukt nachgewiesen werden.

2. Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd zu Anthranil.

10 g *o*-Nitro-benzaldehyd (Schmp. 46°) wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und nach dem Verdünnen mit 40 ccm Wasser, mit 18 ccm kolloider Platinlösung (1 ccm = 0.0031 g Pt) und 18 ccm einer 2-proz. Gummi-arabicum-Lösung versetzt. Die vollkommen klare Reaktionsflüssigkeit enthaltende Flasche wurde nach dem Evakuieren mit Wasserstoff von 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Es wurden absorbiert:

Nach 10 Min. . . .	1.0 l H ₂	nach 60 Min. . . .	2.74 l H ₂
» 20 »	1.74 » »	» 70 »	2.90 » »
» 30 »	2.08 » »	» 80 »	3.06 » »
» 40 »	2.34 » »	» 92 »	3.22 » »
» 50 »	2.56 » »		

Die Wasserstoff-Zuleitung wurde hier abgebrochen. 10 g *o*-Nitrobenzaldehyd erfordern für 2 Mol Wasserstoff 3.16 l bei 20° und 760 mm Druck. Die von Spuren ausgefallenen Platins etwas trübe Flüssigkeit wurde hierauf filtriert, mit entwässerter Soda schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene gelbliche Öl wurde im Scheidetrichter mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit geglühter Pottasche getrocknet und der Äther verdunstet. Das Reaktionsprodukt hatte den charakteristischen, an Pflanzenbasen erinnernden Geruch des Anthranils und siedete bei 210° unter Zersetzung.

0.1341 g Sbst.: 0.3467 g CO₂, 0.125 g H₂O.
 C₇H₅NO (119). C 70.6, H 4.2.
 Gef. • 70.51, • 4.35.

Das durch Zugabe einer wäßrigen Sublimatlösung zur Suspension des Öles in Wasser hergestellte Quecksilberdoppelsalz wurde filtriert und auf Ton getrocknet; es zeigte gleichfalls den richtigen Schmelzpunkt von 174°.

3. Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd zu *o*-Amino-benzaldehyd.

10 g *o*-Nitro-benzaldehyd wurden unter Zugabe von 35 ccm Wasser in 100 ccm Eisessig gelöst und nach dem Versetzen mit 20 ccm kolloider Platinlösung (wie oben) sowie 20 ccm einer 2-proz. Gummi-arabicum-Lösung nach erfolgter Evakuierung des Reaktionsgefäßes mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Es wurden absorbiert:

Nach 5 Min. . . .	0.80 l H ₂	nach 40 Min. . . .	2.90 l H ₂
» 10 »	1.40 » »	» 50 »	3.20 » »
» 15 »	1.90 » »	» 60 »	3.36 » »
» 20 »	2.30 » »	» 70 »	3.50 » »
» 27 »	2.52 » »	» 80 »	3.56 » »

Die Aufnahme des dritten Mol Wasserstoffs ging erheblich langsamer vor sich, und ich wendete von hierab einen Überdruck von 3 Atm. an; während einer weiteren Stunde wurde nur 0.36 l Wasserstoff aufgenommen, die endgültige Absättigung aber erst nach weiterem Schütteln während 12 Stdn. erreicht und eine Gesamtabsorption von 4.92 l (20° und 760 mm) konstatiert. Unter denselben Bedingungen berechnen sich für 10 g Substanz und 3 Mol Wasserstoff 4.76 l.

Das Reaktionsgefäß wurde hierauf geöffnet, die Flüssigkeit mit einer konzentrierten Lösung von Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Das milchige Destillat wurde im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit geglühter Pottasche am Wasserbade vom Äther befreit.

Es resultierte ein gelbliches Öl, das nach längerem Stehen zu feinen Nadeln erstarrte, die, aus Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 39—40° zeigten und sich als *o*-Amino-benzaldehyd erwiesen.

Der bei der Wasserdampf-Destillation im Kolben zurückgebliebene Körper wurde filtriert, getrocknet und durch Lösen in absolutem Alkohol gereinigt. Er war gelblich und zeigte den Schmelzpunkt von 183—186°. Es lag offenbar das schon erwähnte Friedländer-Göh-ringsche Kondensationsprodukt des *o*-Amino-benzaldehyds vor.

4. Reduktion von *o*-Nitro-acetophenon zu Methyl-3-anthranil.

Die Reduktion des *o*-Nitro-acetophenons wurde in alkoholischer Lösung ausgeführt, einerseits weil es in Eisessig erheblich schwerer löslich ist als *o*-Nitro-benzaldehyd, andererseits, um die durch das andere Lösungsmittel bedingten Änderungen der Aufarbeitung zu zeigen.

10 g *o*-Nitro-acetophenon (Sdp.₁₇ 159—160°) wurden in 120 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm kolloider Platinlösung (wie oben) versetzt. Nach dem Einfüllen der Flüssigkeit in das Reaktionsgefäß wurde dasselbe evakuiert und mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt. Es wurden absorbiert:

Nach 5 Min. . .	0.60 l H ₂	nach 25 Min. . .	1.80 l H ₂
» 10 » . . .	0.90 » »	» 30 » . . .	2.25 » »
» 15 » . . .	1.20 » »	» 40 » . . .	2.60 » »
» 20 » . . .	1.48 » »	» 50 » . . .	2.90 » »

Die Wasserstoff-Zufuhr wurde bei diesem Punkt abgebrochen. 10 g *o*-Nitro-acetophenon erfordern, für 2 Mol Wasserstoff berechnet, 2.90 l bei 20° und 760 mm Druck. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtriert und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Um Spuren von Alkohol zu entfernen, wurde das Öl nach dem Trennen im Scheidetrichter mit Chlorcalcium geschüttelt und dann ausgeäthert. Bei der Destillation im Vakuum erhielt ich reines Methyl-3-anthranil vom Sdp.₁₇ 121—122°.

0.1508 g Sbst.: 0.3986 g CO₂, 0.0737 g H₂O.

C₈H₇NO (133). Ber. C 72.2, H 5.3.

Gef. » 72.08, » 5.43.

Eine kleine Probe von in Alkohol gelöstem Methyl-anthranil wurde mit einer alkoholischen Sublimatlösung versetzt; das momentan ausgefallene Quecksilberdoppelsalz wurde nach dem Waschen mit Wasser abfiltriert und am Tonteller getrocknet. Schmp. 166°.

5. Reduktion von *o*-Nitro-acetophenon zu *o*-Amino-acetophenon.

10 g *o*-Nitro-acetophenon wurden in einer Mischung von 120 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser gelöst und nach dem Versetzen mit 30 ccm kolloider Platinlösung (wie oben), sowie erfolgter Evakuierung des Reaktionsgefäßes mit Wasserstoff unter 1 Atm. Überdruck geschüttelt.

Die Reaktion war in 70 Minuten beendet. Es wurden absorbiert:

Nach 10 Min. . .	1.56 l H ₂	nach 40 Min. . .	3.90 l H ₂
» 25 » . . .	3.36 » »	» 50 » . . .	4.12 » »
» 30 » . . .	3.54 » »	» 70 » . . .	4.42 » »

Nach dieser Zeit wurde keine weitere Wasserstoff-Aufnahme beobachtet. Die Gasmengen sind auf 20° und 760-mm berechnet. Die theoretische Wasserstoff-Aufnahme für 10 g *o*-Nitro-acetophenon beträgt unter denselben Bedingungen 4.36 l.

Die Flüssigkeit wurde vom ausgefallenen Platin getrennt und destilliert. Das erhaltene *o*-Amino-acetophenon siedete unter gewöhnlichem Druck bei 250—252°.