

**112. K. Brand und Joseph Steiner: Die katalytische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen und eine neue Darstellungsweise von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen. (1. Mitteilung.)**

(Eingegangen am 13. Februar 1922.)

Über den Verlauf der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit den üblichen festen und flüssigen Reduktionsmitteln und mit Hilfe des elektrischen Stromes sind wir durch die Untersuchungen von Bamberger, Wohl, Elbs, Häußermann, Gattermann, Haber, Löb, Brand und anderen<sup>1)</sup> recht gut unterrichtet. Die Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen vollzieht sich, abgesehen von wenigen gut begründeten Ausnahmen, gemäß dem Haberschen Schema<sup>2)</sup>, das, entsprechend ergänzt, auch für den Reduktionsverlauf aromatischer Polynitroverbindungen Gültigkeit behält<sup>3)</sup>. Auch die für die Darstellung der im Haberschen Schema vereinigten Reduktionsprodukte einzuhaltenden Versuchsbedingungen sind uns genau bekannt.

Im Gegensatz hierzu liegen über den Verlauf der katalytischen Reduktion von Nitroverbindungen mit gasförmigem Wasserstoff nur wenige und kurze Mitteilungen vor. Daß Nitro-benzol bei der katalytischen Reduktion als Endprodukt Anilin gibt, stellten zuerst Paal und Amberger<sup>4)</sup> und später Skita und Meyer<sup>5)</sup> fest, wclch letztere auch *o*-Nitro-acetophenon zu *o*-Amino-acetophenon reduzierten. F. F. Nord<sup>6)</sup> suchte den Reaktionsverlauf bei der katalytischen Reduktion des Nitro-benzols festzulegen; doch beschränkte er sich darauf, den Nachweis, daß auch hier  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin als Zwischenprodukt entsteht, mittelbar zu erbringen. Nord glaubt, daß die Zwischenprodukte bei der katalytischen Reduktion von Nitro-benzol nur sehr schwer und höchstens in Spuren isoliert werden können, und schreibt:

»1. Während nämlich die elektrolytische Reduktion in der Änderung des Kathodenpotentials ein bequemes Mittel besitzt, die Geschwindigkeit der Reduktion zu beeinflussen, kann bei der katalytischen Reduktion die Änderung des Wasserstoff-Druckes hierfür nur einen teilweisen Ersatz bieten.«

<sup>1)</sup> s. z. B. K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl., Halle 1911; K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper usw., Stuttgart 1908.

<sup>2)</sup> Haber, Z. El. Ch. 4, 506 [1898]; Haber und Schmidt, Ph. Ch. 32, 271 [1900].

<sup>3)</sup> Brand, s. o. S. 249.

<sup>4)</sup> B. 38, 1406, 2414 [1905].

<sup>5)</sup> B. 45, 3579 [1912].

<sup>6)</sup> B. 52, 1709 [1919].

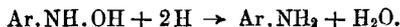
»2. Schon das Studium der mit gleichmäßiger Geschwindigkeit verlaufenden Reduktion ließ voraussehen, daß die Zwischenprodukte sich auf diesem Wege nur sehr schwer und höchstens in Spuren festhalten lassen würden.

Zu dieser Auffassung wurde Nord wohl bestimmt durch die Ergebnisse der Reduktion von Nitro-benzol mit Wasserstoffgas unter dem Einflusse von kolloider Platinlösung. Hierbei erhielt er in der Hauptsache Anilin, während  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin nur in Spuren in den Reduktionsprodukten mit Fehlingscher Lösung oder mit Benzaldehyd nachweisbar war. Um nun den Beweis für die Bildung von  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin als Zwischenprodukt bei der katalytischen Reduktion von Nitro-benzol wenigstens mittelbar zu erbringen, reduzierte Nord solche Nitroverbindungen, die in ihrem eigenen Molekül Substituenten enthalten, welche die bei der Reduktion aus der Nitrogruppe sich bildende Hydroxylaminogruppe zu binden vermögen: *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitro-acetophenon. Die aus diesen bei der Reduktion als Zwischenprodukte entstehenden Hydroxylaminoverbindungen sollten unter Wasserabspaltung in Anthranil bezw. Methyl- $\beta$ -anthranil übergehen. Wirklich gelang es Nord, durch katalytische Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd Anthranil und von *o*-Nitro-acetophenon Methyl- $\beta$ -anthranil zu erhalten.

Auf Grund der auf dem Gebiete der Nitrokörper-Reduktion gewonnenen Erfahrungen kamen wir hinsichtlich der Gewinnung von Zwischenprodukten bei der katalytischen Reduktion des Nitro-benzols zur gegenteiligen Auffassung wie Nord. Wir glaubten bestimmt, daß nicht nur die Herstellung von  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin, sondern auch die von Azoxybenzol und damit die von Azo- und Hydrazobenzol durch katalytische Reduktion möglich sein müsse. Die in der folgenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen bestätigen unsere Annahme in weitgehendstem Maße, ja es dürfte die katalytische Reduktion sogar in vielen Fällen ein recht bequemes und geeignetes Mittel nicht nur zur Bereitung von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen, sondern auch von anderen Reduktionsprodukten der Nitroverbindungen sein.

Für das Endergebnis der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen ist das Verhalten der  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine unter den jeweils herrschenden Versuchsbedingungen von ausschlaggebender Bedeutung; es wird durch die drei folgenden Reaktionen wesentlich bestimmt:

1.  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine gehen unter Wasserstoff-Aufnahme in Amine über:



2.  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine und die entsprechenden Nitroso-aryle vereinigen sich unter Wasserabgabe zu Azoxyverbindungen:



3.  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine lagern sich in die entsprechenden Amino-phenole oder kern-chlorierte Amine um:



Welche von den drei Reaktionen in den Vordergrund tritt, hängt von den eingehaltenen Versuchsbedingungen ab, und die Darstellung von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen gelingt nur, wenn die drei Reaktionen überhaupt unterbunden oder wenigstens auf ein Minimum beschränkt werden. Die Reaktion 3 ist leicht auszuschalten, denn sie findet in nennenswertem Umfange nur in Gegenwart starker Schwefelsäure oder Salzsäure statt. Ebenso wenig Schwierigkeiten bietet es, die Bildung von Azoxyverbindungen zu verhindern. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion (2) erreicht einen die Herstellung von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen störenden Betrag im allgemeinen nur in Gegenwart von Hydroxyl-Ionen, in Anwesenheit von Wasserstoff-Ionen ist sie von mäßiger Größe und in neutraler Lösung gering<sup>1)</sup>. Mithin muß die Reduktion zur Gewinnung von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen in neutraler Lösung vorgenommen werden, eine Bedingung, die von keinem anderen Reduktionsmittel so vollkommen erfüllt wird, wie von katalytisch erregtem Wasserstoffgas.

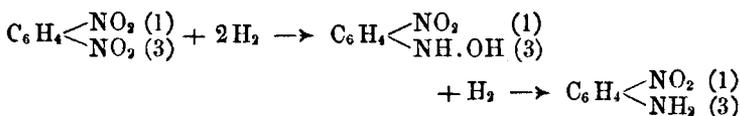
Schwieriger scheint zunächst die Ausschaltung der Weiterreduktion der entstandenen  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine zu Aminen (Reaktion 1) zu sein. Nun sind aber die  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine viel schwächere Oxydationsmittel als die entsprechenden Nitroverbindungen. Erfahrungsgemäß werden jene denn auch — von einigen auf  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine spezifisch wirkenden Reduktionsmitteln abgesehen — langsamer reduziert als diese. Außerdem nimmt nach den Untersuchungen von Goldschmidt und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitro- und Hydroxylaminoverbindungen wenigstens bei Verwendung von Stannohalogeniden mit sinkender Säure-Konzentration ab, eine Beobachtung, die man, namentlich was die  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine anbelangt, auch bei der elektrolytischen Reduktion machen kann. Es ist also zu erwarten, daß Neutralität der Reduktionsflüssigkeit auch bei der katalytischen Reduktion verzögernd auf Reaktion 1 einwirken wird. Die Weiterreduktion der entstandenen  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine wird auch hier erst dann in nennenswertem Umfange einsetzen — mäßige Reduktionswirkung vorausgesetzt —, wenn die Nitroverbindungen größtenteils in  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine verwandelt worden sind. Nur bei Verwendung eines auch mit  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen sehr schnell reagierenden Reduktionsmittels besteht die Gefahr

<sup>1)</sup> Es gibt zwar Substituenten, welche die Bildung von Azoxyverbindungen aus Aryl-hydroxylaminen und Nitroso-arylen beschleunigen, z. B.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}$ ; doch ist deren Wirkung nicht so groß, daß sie unter den fraglichen Bedingungen stören würde. Über diesen beschleunigenden Einfluß von Kernsubstituenten auf die Bildung von Azoxyverbindungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>2)</sup> H. Goldschmidt und Ingebrectsen, Ph. Ch. 48, 435 [1904]; Goldschmidt und Sunde, Ph. Ch. 56, 1 [1906]; Goldschmidt und Eckard, Ph. Ch. 56, 385 [1906]; 57, 255 [1907].

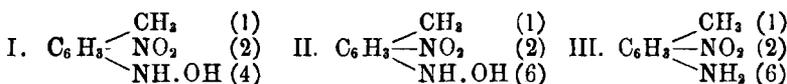
einer gleichzeitigen Reduktion von Nitro- und Hydroxylaminverbindungen. Es kommt also bei der katalytischen Reduktion noch darauf an, die Wirkung des Wasserstoffs zu mildern, was nicht nur durch Herabsetzung von dessen Druck, sondern auch durch Wahl eines geeigneten Katalysators und dessen Menge möglich ist<sup>1)</sup>. Als brauchbarer Katalysator erwies sich die von Mannich und Thiele<sup>2)</sup> empfohlene Palladium-Tierkohle, welche vor kolloider Palladium- oder Platinlösung obendrein den Vorzug hat, daß bei ihr das lästige Ausflocken, z. B. in stark alkalischer Lösung, von vornherein ausgeschlossen ist.

Wir erhielten mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoffgas von normalem Druck aus Nitro-benzol das  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin in einer Ausbeute von 80%. Selbstverständlich konnte die Reduktion durch Anwendung der entsprechenden Wasserstoffmenge auch leicht bis zum Anilin getrieben werden. Unsere Erwartungen wurden sogar noch weit übertroffen, denn es gelang uns auch, die partielle Reduktion von 1.3-Dinitro-benzol zum 1-Nitro-3-hydroxylamino-benzol und zum 1-Nitro-3-amino-benzol durchzuführen:



1-Nitro-3-hydroxylamino-benzol war bisher nur auf elektrochemischem Wege zugänglich<sup>3)</sup>. Da die katalytische Reduktion des 1.3-Dinitro-benzols sofort zu einem leicht zu isolierenden und sehr reinen  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin führt, so dürfte sie zurzeit die bequemste Darstellungsweise für diese reaktionsfähige Verbindung sein.

In gleicher Weise erhielten wir aus dem 2.4-Dinitro-toluol das 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (I)<sup>3)</sup> und aus dem 2.6-Dinitro-toluol das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol (II)<sup>3)</sup> und das 2-Nitro-6-amino-toluol (III.), während uns die glatte Gewinnung des 2-Nitro-4-amino-toluols bisher noch nicht gelang.



Nach den bei der katalytischen Darstellung von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen gemachten günstigen Erfahrungen zweifeln wir nicht, daß die katalytische Reduktion nicht nur zur Gewinnung von besonders empfindlichen  $\beta$ -Aryl-

<sup>1)</sup> s. a. Die Beeinflussung der Wirksamkeit von Katalysatoren durch Zusätze, Karl W. Rosenmund und F. Zetzsche, B. 54, 425, 638 [1921].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. 26, 36 [1916].

<sup>3)</sup> Brand, B. 38, 4006 [1905]; Brand und Zöllner, B. 40, 3324 [1907].

hydroxylaminen mit Erfolg herangezogen werden kann, sondern daß sie auch mit Vorteil auf aliphatische Nitroverbindungen, Salpetersäure, salpetrige Säure und die Ester der beiden letzteren zu übertragen sein wird. Mit Versuchen in dieser Richtung wurde bereits begonnen.

Daß die katalytische Reduktion des 1.3-Dinitro-benzols, des 2.4-Dinitro-toluols und des 2.6-Dinitro-toluols zu den entsprechenden Diaminen keine Schwierigkeiten machen würde, war nach den bisherigen Literaturangaben zu erwarten, doch wollen wir nicht unterlassen, auf die große Reinheit der so gewonnenen Diamine hinzuweisen.

Die glatte Bildung von Azoxyverbindungen und deren Abkömmlingen setzt Alkalität der Reduktionsflüssigkeit voraus. Da die Bildungsgeschwindigkeit der Azoxyverbindungen mit der Hydroxylionen-Konzentration beträchtlich steigt, so kommt es darauf an, diese soweit zu erhöhen, daß die Weiterreduktion der  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine zu Aminen in den Hintergrund gedrängt wird. Nur in den Fällen, in denen durch die spezifischen Eigenschaften der fraglichen Nitroso-aryle und  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine deren Vereinigung zu Azoxyverbindungen nur langsam oder auch gar nicht erfolgt<sup>1)</sup>, oder aber in denen die Weiterreduktion der  $\beta$ -Aryl-hydroxylamine eine besondere Beschleunigung erfährt<sup>2)</sup>, ist mit einer störenden Aminbildung oder gar mit einem Vorwiegen derselben zu rechnen. Es mußte also auch hier wieder auf eine möglichst geringe Reduktionswirkung des Wasserstoffs Bedacht genommen werden.

Wir benutzten auch hier wieder Mannich-Thielesche Palladium-Tierkohle und Wasserstoffgas von gewöhnlichem Druck. Aber in einer Lösung, die auf 2 g Nitro-benzol und 40 ccm Alkohol nur 2 ccm 2-n. Kalilauge enthielt, entstand doch noch als Hauptprodukt Anilin. Erst durch Erhöhen der Alkali-Konzentration auf 5—10 ccm 2-n. Kalilauge wurden 80% des angewandten Nitro-benzols in Azoxy- bzw. Hydrazobenzol übergeführt.

Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß das in mäßig alkalischer Lösung entstandene Anilin seine Bildung nicht etwa einer Spaltung von zwischendurch entstandenem Azoxybenzol verdankt. Sowohl Azoxy- als auch Azobenzol werden unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nur bis zum Hydrazobenzol reduziert, eine Spaltung im Sinne der Gleichung:

<sup>1)</sup> Bamberger und Rising, A. 316, 257 [1901]; Elbs, Z. El. Ch. 7, 133, 141 [1900].

<sup>2)</sup> Es sei an die katalytische Beschleunigung der Reduktion von  $\beta$ -Aryl-hydroxylaminen durch Kupferpulver erinnert: Böhringer & Söhne D. R. P. 130742 und 131404; s. a. Elbs und Brand, Z. El. Ch. 8, 788 [1902].

$C_6H_5.N:N(O).C_6H_5 + 2H_2 \rightarrow C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 + H_2 \rightarrow 2C_6H_5.NH_2$   
trat nur in ganz untergeordnetem Maße ein <sup>1)</sup>.

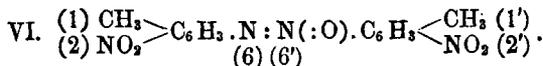
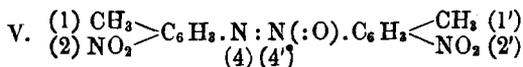
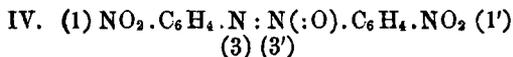
Auch die Umwandlung von  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin in Anilin und Azoxybenzol unter dem Einflusse von Alkali im Sinne der Gleichung:



spielt unter den von uns benutzten Versuchsbedingungen keine ausschlaggebende Rolle für die Bildung des Anilins bezw. Azoxybenzols. Wäre dies der Fall, so hätte bei der Reduktion in schwach alkalischer Lösung die Menge des entstandenen Azoxybenzols größer ( $\frac{2}{3}$  des Nitro-benzols), in stark alkalischer Lösung dagegen hätte die Menge des Anilins größer (mindestens  $\frac{1}{2}$  des Nitro-benzols) sein müssen, als wir sie tatsächlich fanden.

Durch die glatte Reduktion des Nitro-benzols zu Azoxybenzol und Hydrazobenzol ist aber auch der mittelbare Nachweis erbracht, daß auch bei der katalytischen Reduktion Nitroso-benzol als Zwischenstufe entsteht, denn die glatte Bildung von Azoxybenzol und seinen Abkömmlingen setzt das zeitweise Vorhandensein von Nitroso-benzol in der Reduktionsflüssigkeit voraus.

In ähnlicher Weise gelang uns die Überführung von 1,3-Dinitrobenzol in 1,1'-Dinitro-3,3'-azoxybenzol (IV.), von 2,4-Dinitrotoluol in 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol (V.) und von 2,6-Dinitrotoluol in 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol (VI.).



Bei der Darstellung dieser Dinitro-azoxyverbindungen kommt man mit einer geringeren Alkali-Konzentration aus als bei der Herstellung von Azoxybenzol.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Reduktion in neutraler Lösung.

$\beta$ -Phenyl-hydroxylamin,  $C_6H_5.NH.OH$ .

Das von uns benutzte Nitro-benzol wurde durch Waschen mit konz. Schwefelsäure und Wasser und nachfolgende Destillation gereinigt.

<sup>1)</sup> Wir haben die katalytische Reduktion auch mit gutem Erfolg benutzt, um hochmolekulare Azoxy- und Azoverbindungen, die durch die Analyse nicht voneinander zu unterscheiden sind, zu identifizieren.

Eine Lösung von 2 g Nitro-benzol in 30 ccm etwa 95-proz. Alkohol und 10 ccm Wasser wurde unter Zusatz von 0.2 g Palladium-Tierkohle (Pd-Gehalt = 2%) mit Wasserstoffgas von gewöhnlichem Druck bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, bis die für die Hydroxylaminostufe nötige Wasserstoffmenge aufgenommen worden war. Das von der Tierkohle erhaltene Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Alkohol befreit und das etwas Wasser enthaltende, schwach gelbe Öl mit Eis gekühlt. Letzteres erstarrte auf Zusatz von Petroläther sofort zu feinen, farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche nach dem Absaugen schon den Schmp. 80° zeigten, also fast reines  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin darstellten. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol stieg der Schmelzpunkt auf den in der Literatur<sup>1)</sup> angegebenen Wert von 81—82°. Mit Eisenchlorid lieferte das  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin das bei 68° schmelzende Nitroso-benzol. Die Ausbeute an  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin betrug 80%.

0.081 g Sbst.: 0.1956 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON. Ber. C 66.1, H 6.4.

Gef. » 65.9, » 6.6.

#### Anilin.

Eine Lösung von der oben angegebenen Zusammensetzung wurde unter den gleichen Bedingungen so lange mit Wasserstoffgas geschüttelt, bis keine Wasserstoff-Aufnahme mehr erfolgte. Nach etwa 4 Stdn. war die Reduktion beendet, es waren etwas mehr als 3 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden. Das von der Tierkohle abgetrennte Filtrat wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der verbleibende Rückstand mit Essigsäureanhydrid in Acetanilid verwandelt, welches sofort bei 115° schmolz<sup>1)</sup>, also rein war. Die Ausbeute an Acetanilid betrug 90%.

#### 1-Nitro-3-hydroxylamino-benzol ( $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin).

Sowohl käufliches als auch nach Gattermann<sup>2)</sup> bereitetes 1.3-Dinitro-benzol enthält stets neben den beiden isomeren Dinitro-benzolen auch Dinitro-thiophen, deren letzte Spuren durch einfaches Umkrystallisieren nur schwer zu entfernen sind. Deshalb benutzten wir für die katalytische Reduktion ein nach Willgerodt<sup>3)</sup> gereinigtes 1.3 Dinitro-benzol.

Eine Lösung von 3.36 g (= <sup>2</sup>/<sub>100</sub> Mol.) 1.3-Dinitro-benzol in 70 ccm 95-proz. Alkohol und 10 ccm Wasser wurde unter Zusatz von 0.1 g

<sup>1)</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

<sup>2)</sup> »Die Praxis des organischen Chemikers.« <sup>3)</sup> B. 25, 608 [1892].

Palladium-Tierkohle bei gewöhnlicher Temperatur und Druck mit Wasserstoffgas geschüttelt. Unter schwacher Selbsterwärmung färbte sich die Lösung gelbbraun, und es wurden in etwa  $1\frac{1}{2}$  Stdn. die berechneten  $\frac{4}{100}$  Mol. Wasserstoff aufgenommen. Das von der Tierkohle erhaltene Filtrat hinterließ beim Abdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck im Kohlensäurestrom einen Rückstand, welcher auf Zusatz von Wasser sofort gelbe Krystalle abschied, deren Menge durch Abkühlen mit Eis beträchtlich zunahm. Die nach dem Absaugen auf Ton abgepreßten und im Exsiccator über Chlorcalcium getrockneten Krystalle wurden aus warmen Benzol — übermäßig langes Kochen der Lösung ist hierbei zu vermeiden — umkrystallisiert. So erhielten wir das zuerst von Brand<sup>1)</sup> beschriebene und bisher nur elektrochemisch gewonnene  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]hydroxylamin in reinem Zustande vom Schmp. 118—119°. Es zeigte alle schon früher beschriebenen Eigenschaften, doch färbte sich seine alkoholische Lösung auf Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung nicht violett, sondern höchstens bräunlich, auf Zusatz von Ammoniak-Flüssigkeit überhaupt nicht<sup>1)</sup>. Aber alle drei Reagenzien riefen in der Lösung den schon in der früheren Arbeit erwähnten grauweißen Niederschlag (Dinitro-azoxybenzol?) hervor.

0.1121 g Sbst.: 0.1934 g CO<sub>2</sub>, 0.0432 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 46.8, H 3.9.

Gef. » 47.1, » 4.3.

<sup>1)</sup> B. 38, 4006 [1905]. Als Ausgangsmaterial für das in dieser Arbeit beschriebene  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin hatte damals ein lediglich durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigtes *m*-Dinitro-benzol Verwendung gefunden. Infolgedessen enthielt dieses  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin dann noch Spuren der Reduktionsprodukte von den oben genannten Begleitern des *m*-Dinitro-benzols. Auf sie ist die durch Natronlauge, Soda oder Ammoniak hervorgerufene Violettfärbung der alkoholischen Lösung des  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamins zurückzuführen. Der Schmelzpunkt wurde infolge der äußerst geringen Menge, in der diese Fremdstoffe in dem  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin enthalten sind, nicht verändert. Ich hatte schon vor einigen Jahren, als ich gemeinsam mit Hrn. Kowallek  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin für die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit des *m,m'*-Dinitro-azoxybenzols herstellte, bemerkt, daß ein nach Willgerodt gereinigtes *m*-Dinitro-benzol ein  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin liefert, das diese Farbenreaktion nicht zeigt. Wie mir nun Hr. Holleman in Amsterdam brieflich mitteilte, hat er inzwischen ebenfalls an reinem  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin das Ausbleiben der Farbenreaktion beobachtet. Ich verweise auch auf die Fußnote in meiner Arbeit J. pr. [2] 74, 464 [1906].

Brand.

1-Nitro-3-amino-benzol (*m*-Nitranilin).

Die Darstellung des *m*-Nitranilins erfolgte in gleicher Weise wie die des  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamins, doch wurden der Dinitrobenzol-Lösung  $\frac{6}{100}$  Mol. Wasserstoff zugeführt. Das entstandene *m*-Nitranilin konnte der Reaktionsflüssigkeit in Form der bekannten gelben, bei 114° schmelzenden Nadeln<sup>1)</sup> in der beim  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin beschriebenen Weise entzogen werden.

*m*-Phenylendiamin<sup>2)</sup>.

Eine Lösung von 1.68 g (=  $\frac{1}{100}$  Mol.) *m*-Dinitro-benzol in 50 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser wurde in Gegenwart von 0.15 g Palladium-Tierkohle mit Wasserstoffgas bis zur Aufnahme von etwas mehr als  $\frac{6}{100}$  Mol. Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion vollzog sich unter Selbsterwärmung der Flüssigkeit und war nach 50 Min. beendet. Die farblose Reaktionsflüssigkeit färbte sich an der Luft sofort bräunlich. Nach dem Abfiltrieren der Tierkohle wurde sie im Vakuum im Kohlensäure-Strom von Alkohol befreit und der verbleibende gelbe Rückstand mit Eis gekühlt. Er erstarrte beim Reiben mit einem Glasstab sofort zu einem gelben Krystallbrei, der abgesaugt, auf Ton abgepreßt und nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator — an der Luft färben sich die Krystalle sehr bald schwarz — aus heißem Benzol umkrystallisiert wurde. So wurden farblose glänzende Blättchen von bei 63° schmelzendem *m*-Phenylendiamin erhalten. Die Dibenzoylverbindung zeigte den Schmp. 240°<sup>3)</sup>.

## 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (I).

Das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigte 2.4-Dinitro-toluol zeigte den Schmp. 71°, wie er in der Literatur angegeben wird. Die Reduktion und die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit erfolgten in der gleichen Weise, wie beim  $\beta$ -[*m*-Nitro-phenyl]-hydroxylamin beschrieben wurde. Angewandt wurden 3.64 g (=  $\frac{2}{100}$  Mol.) 2.4-Dinitro-toluol und 0.15 g Palladium-Tierkohle. Wir erhielten aus heißem Benzol gelbe Krystalle, die alle Eigenschaften des von Brand und Zöllner<sup>4)</sup> beschriebenen 2-Nitro-4-hydroxylamino-1-toluols zeigten. Je nach der Art des Erhitzens schmolzen sie bei 99—100°, gaben bei längerem Verweilen auf dieser Temperatur Wasser ab, indem die Schmelze wahrscheinlich unter Bildung der entsprechenden Azoverbindung wieder fest wurde, und

<sup>1)</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

<sup>2)</sup> *m*-Phenylendiamin wurde schon von A. Skita und W. Berendt (B. 52, 1533 [1919]) bei der katalytischen Reduktion von *m*-Nitranilin gelegentlich der Darstellung von 1.3-Diamino-hexahydro-benzol erhalten.

<sup>3)</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

<sup>4)</sup> B. 40, 3324 [1907].

wurden schließlich zwischen 130—140° wieder flüssig. Beim Behandeln mit Eisenchlorid ging das  $\beta$ -[Nitro-tolyl]-hydroxylamin in das entsprechende Nitro-nitroso-toluol über. Die Mischprobe mit einem nach Brand und Zöllner bereiteten 2-Nitro-4-hydroxylamino-1-toluol zeigte ebenfalls den Schmp. 99—100°.

0.102 g Sbst.: 0.186 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.0, H 4.8.

Gef. » 49.8, » 5.1.

Die Ausbeute an reinem 2-Nitro-4-hydroxylamino-1-toluol betrug etwa 70%.

### 2-Nitro-6-hydroxylamino-1-toluol (II.)

wurde aus mehrmals aus Alkohol umkrystallisiertem, bei 66.5° schmelzendem 2,6-Dinitro-toluol genau so wie sein eben beschriebenes Isomeres dargestellt. Das von der Tierkohle getrennte Filtrat wurde aber nach Zusatz von einigen Tropfen verd. Salzsäure in der von Brand und Zöllner<sup>1)</sup> angegebenen Weise ausgearbeitet. Erhalten wurden die von Brand<sup>2)</sup> beschriebenen verschiedenen Formen des 2-Nitro-6-hydroxylamino-1-toluols teils rein, teils aber miteinander gemischt. Der Schmelzpunkt der reinen gelben Form lag bei 117—117.5°; die farblose Form ging bei etwa 105° in die gelbe Form über und schmolz dann je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 114—115°; denselben Schmelzpunkt zeigte auch eine Mischung von gelber und farbloser Form. Als sehr geeignet zum Umkrystallisieren von 2-Nitro-6-hydroxylamino-1-toluol erweist sich Chloroform, namentlich wenn mitentstandenes 2-Nitro-6-aminol-toluol entfernt werden soll. Beim Behandeln mit Eisenchlorid ging das  $\beta$ -[Nitro-tolyl]-hydroxylamin in das entsprechende Nitro-nitroso-toluol über. Eine Mischprobe mit Zöllnerschem 2-Nitro-6-hydroxylaminon-1-toluol zeigte die oben angegebenen Schmelzpunkte.

0.1075 g Sbst.: 0.1964 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.0, H 4.8.

Gef. » 49.8, » 5.1.

### 2-Nitro-6-amino-1-toluol (III.).

3.64 g 2,6-Dinitro-toluol wurden in der beim Nitranilin beschriebenen Weise so lange mit Wasserstoffgas geschüttelt, bis  $\frac{9}{100}$  Mol. Wasserstoff aufgenommen worden waren. Das von der Tierkohle abgetrennte Filtrat wurde im Kohlensäure-Strom unter Druckverminderung vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Wasser versetzt und

<sup>1)</sup> B. 40, 3324 [1907].

<sup>2)</sup> B. 44, 2045 [1911].

mit konz. Salzsäure schwach angesäuert. Die von den ausgeschiedenen Flocken abfiltrierte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, die ausgeschiedenen gelben Nadeln abgesaugt und schließlich aus heißem Wasser umkrystallisiert. So wurde das bei 92° schmelzende 2-Nitro-6-amino-1-toluol<sup>1)</sup> erhalten, dessen Benzoylverbindung den Schmp. 168<sup>o</sup>) zeigte. Eine Mischprobe des auf katalytischem Wege gewonnenen 2-Nitro-6-amino-1-toluols mit einem auf elektrochemischem von Zöllner hergestellten 2-Nitro-6-amino-1-toluol schmolz gleichfalls bei 92°.

#### Toluylen-2.4- und Toluylen-2.6-diamin.

Die beiden isomeren Toluylendiamine wurden aus den betreffenden Dinitro-toluolen in gleicher Weise wie *m*-Phenylendiamin dargestellt. Toluylen-2.4-diamin wurde aus heißem Benzol in farblosen Nadeln vom Schmp. 99<sup>o</sup>), das Toluylen-2.6-diamin aus heißem Benzol in farblosen Prismen vom Schmp. 106° erhalten. Die Diacetylverbindung des ersteren schmolz bei 221°, die des letzteren bei 303<sup>o</sup>). Die Analyse des Diacetyl-2.6-toluylendiamins ergab folgende Werte:

0.091 g Sbst.: 0.2146 g CO<sub>2</sub>, 0.0577 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 64.1, H 6.8.  
 Gef. > 64.3, > 7.1.

#### B) Reduktion in alkalischer Lösung.

##### Reduktion in schwach alkalischer Lösung.

Eine Lösung von 2 g Nitro-benzol in 30 ccm Alkohol, 8 ccm Wasser und 2 ccm 2-n. Kalilauge wurde nach Zusatz von 0.2 g Palladium-Tierkohle mit Wasserstoffgas geschüttelt. Nach 4 Stdn. waren statt der für die Hydrazostufe nötigen 975 ccm Wasserstoff (bei 17° und 754 mm Druck) 1160 ccm aufgenommen worden. Die von der Tierkohle abfiltrierte farblose Flüssigkeit färbte sich rasch gelbbraun und roch stark nach Anilin. Nachdem ein Teil des Alkohols abdestilliert worden war, schied sich beim Abkühlen eine geringe Menge von rotgelben Krystallblättchen ab, die bei 60° schmolzen und aus einem Gemisch von Azo- und Hydrazo-benzol bestanden. Die von diesen abgesaugte Mutterlauge gab nach dem Entfernen des noch in ihr enthaltenen Alkohols einen öligen Rückstand, der mit Essigsäure-anhydrid Acetanilid vom Schmp. 115<sup>o</sup>) lieferte. Als Hauptprodukt war also Anilin entstanden.

##### Azoxybenzol.

Einer aus 2 g Nitro-benzol, 30 ccm Alkohol und 10 ccm 2-n. Kalilauge bestehenden Lösung wurde in Gegenwart von 0.2 g Palla-

<sup>1)</sup> B. 44, 2045 [1911].

<sup>2)</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. Hier ist der Schmelzpunkt des Diacetyl-toluylen-2.6-diamins zu 203° angegeben.

<sup>3)</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

dium-Tierkohle die für die Bildung von Azoxybenzol nötige Wasserstoffmenge zugeführt. Die gelbe, von der Tierkohle befreite Flüssigkeit schied nach dem Einengen Azoxybenzol ab, welches nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in gelben, bei 36° schmelzenden Nadeln <sup>1)</sup> erhalten wurde.

### Hydrazobenzol.

Eine Lösung von 2 g Nitro-benzol in 30 ccm Alkohol, 8 ccm Wasser und 5 ccm 2-n. Kalilauge nahm in Gegenwart von 0.2 g Palladium-Tierkohle in 4 Stdn. statt der für die Hydrazostufe berechneten 975 ccm Wasserstoff 1010 ccm auf, und schon während der Reduktion schieden sich farblose Krystalle von Hydrazobenzol ab. Die Flüssigkeit wurde sofort nach Beendigung der Reduktion mit Essigsäure schwach angesäuert, um den die Oxydation des Hydrazobenzols beschleunigenden Einfluß des Alkalis <sup>2)</sup> aufzuheben, und nach dem Erwärmen von der Tierkohle abfiltriert. Aus dem erkalteten Filtrat schied sich reines Hydrazobenzol in farblosen Krystallen vom Schmp. 126° ab <sup>1)</sup>. Die Ausbeute betrug 80%, Anilin war nur in geringer Menge entstanden.

### Reduktion von Azoxybenzol zu Hydrazobenzol.

Eine Lösung von 1.98 g Azoxybenzol in 50 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser wurde mit 0.2 g Palladium-Tierkohle und Wasserstoffgas geschüttelt. Schon nach 30 Min. war die Reduktion beendet und statt der für die Hydrazostufe berechneten 480 ccm Wasserstoff 490 ccm aufgenommen worden. Ein Teil des Hydrazobenzols hatte sich schon während der Reduktion abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie eben beim Hydrazobenzol angegeben wurde. Die Ausbeute an bei 126° <sup>1)</sup> schmelzendem Hydrazobenzol war fast quantitativ, Anilin konnte nur in Spuren entstanden sein.

### Reduktion von Azobenzol zu Hydrazobenzol.

Innerhalb von 20 Min. nahmen 1.82 g Azobenzol unter den eben beschriebenen Bedingungen die berechnete Menge von 240 ccm Wasserstoff auf. Auch hier wurde das bei 126° schmelzende Hydrazobenzol in fast quantitativer Ausbeute erhalten, während Anilin höchstens spurenweise entstanden war.

### 1.1'-Dinitro-3.3'-azoxybenzol (IV.).

3.36 g 1.3-Dinitro-benzol, welche in 50 ccm Alkohol gelöst waren, wurden nach Zusatz von 10 ccm <sup>1</sup>/<sub>2</sub>-n. Kalilauge und 0.1 g

<sup>1)</sup> M. M. Richter, Lexikon der Kohlenstoffverbindungen.

<sup>2)</sup> Manchot, A. 314, 193 [1900]; Manchot und Herzog, A. 316, 331 [1901].

Palladium-Tierkohle so lange mit Wasserstoffgas geschüttelt, bis sie davon  $\frac{3}{100}$  Mol. aufgenommen hatten. Hierzu waren 20 Min. nötig. Der schon beim Schütteln entstandene Niederschlag vermehrte sich beim Öffnen der Schüttel-Ente. Er wurde abgesaugt und aus heißer Ameisensäure umkrystallisiert. So wurde das 1.1'-Dinitro-3.3'-azoxybenzol<sup>1)</sup> in farblosen, bei 146 5° schmelzenden Nadelchen erhalten.

0.093 g Sbst.: 0.1704 g CO<sub>2</sub>, 0.0256 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 50.0, H 2.8.

Gef. » 50.0, » 3.1.

#### 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxy-1.1'-toluol (V.).

Angewandt wurden 3.64 g 2.4-Dinitro-toluol und 1 ccm *n*-Kalilauge. Im übrigen wurde die Reduktion genau so ausgeführt wie die des 1.3-Dinitro-benzols und zeigte auch den gleichen Verlauf. 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxy-1.1'-toluol wurde nach dem Umkrystallisieren aus heißer Ameisensäure in fast farblosen Nadelchen vom Schmp. 164°<sup>2)</sup> erhalten. Eine Mischprobe desselben mit Zöllerschem Dinitro-azoxytoluol schmolz ebenfalls bei 164°.

0.103 g Sbst.: 0.2002 g CO<sub>2</sub>, 0.0349 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.1, H 3.8.

Gef. » 53.0, » 3.8.

#### 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxy-1.1'-toluol (VI.).

2.6-Dinitro-toluol wurde unter den eben beschriebenen Bedingungen reduziert. Auffallenderweise entstand hier während der 30 Min. in Anspruch nehmenden Reduktion kein Niederschlag; dieser bildete sich erst, als die Schüttel-Ente geöffnet wurde. Das 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxy-1.1' toluol wurde aus heißem Benzol in ganz schwach gelblichen, bei 188°<sup>2)</sup> schmelzenden Nadeln erhalten. Eine Mischprobe desselben mit einem noch von Zölller hergestellten Präparat schmolz ebenfalls bei 188°.

0.112 g Sbst.: 0.2174 g CO<sub>2</sub>, 0.0408 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 53.1, H 3.8.

Gef. » 52.95, » 4.07.

Gießen, Chem. Laborat. d. Landes-Universität.

<sup>1)</sup> Brand, B. 38, 4006 [1905]. <sup>2)</sup> Brand und Zöllner, B. 40, 3324 [1907].