

**145. László Zechmeister und Paul Rom:
Über die Reduktion von Nitro- zu Azoxykörpern mit Magnesium
und Salmiak-Lösung.**

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Pécs (Ungarn.)]

(Eingegangen am 9. Februar 1926.)

Die Verwertung des Magnesiums zur Reduktion von organischen Verbindungen beschränkt sich derzeit im wesentlichen auf die Anwendung des Metalls als Amalgam, als magnesium-organische Verbindung oder in aktivierter Form, z. B. in Gegenwart von Jod¹⁾. Wir bemühten uns, zur Ausbildung von weiteren Methoden auf diesem Gebiete beizutragen, mit Rücksicht auf die bequeme Handhabung und auf das niedrige Äquivalent-Gewicht des Magnesiums, das außerdem ein schwerlösliches Hydroxyd bildet und somit auch für alkali-empfindliche Substanzen in Frage kommt.

Es zeigte sich, daß zwei Arbeitsweisen allgemeinere Anwendbarkeit versprechen, nämlich: Wasserstoff-Entwicklung aus wasser-armem Methylalkohol mit Magnesium²⁾ — worüber später berichtet werden soll — und ferner Abfangen des aus Chlorammonium-Lösung durch das Metall in Freiheit gesetzten Wasserstoffs³⁾ zur Verwertung desselben für Reduktions-Zwecke.

Die Löslichkeit von Magnesium in wäßrigem Salmiak ist schon Wöhler bekannt gewesen⁴⁾. Nach H. Mouraour⁵⁾ kann das Salz durch eine Reihe anderer Verbindungen ersetzt werden. Die ausführliche Untersuchung solcher Umwandlungen oder ein Referat über die einschlägige Literatur liegt jedoch nicht in dem Rahmen dieser Arbeit. Es sei darüber nur Folgendes vermerkt:

Magnesium wird durch Wasser und Salmiak schon in der Kälte, unter Wärmeabgabe gelöst. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, scheidet aber später, nachdem mehr Metall in Lösung gegangen, Magnesiumhydroxyd ab. Neben dem Wasserstoff entweicht dann auch reichlich Ammoniak.

¹⁾ vergl. z. B. R. Stoermer, Oxydation und Reduktion, in Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 2, S. 442 [1925]; Th. Evans und W. C. Fetsch, Am. **26**, 1158 [1904]; Th. Evans und H. S. Fry, ebenda, S. 1161; H. Meerwein und R. Schmidt, A. **444**, 221 [1925] und D. R. P. 384351 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik. — Enthalogenisierung mittels Magnesiums: J. v. Braun und G. Lemke, B. **56**, 1562 [1923].

²⁾ vergl. E. Szarvasy, B. **30**, 806 [1897]; N. Bjerrum und L. Zechmeister, B. **56**, 894 [1923].

³⁾ Die Verfahren sind zum Patent angemeldet worden [1925].

⁴⁾ Gmelins Handbuch, 6. Aufl., II., 1, 426; vergl. M. Bailó, B. **15**, 3006 [1882].

⁵⁾ Mouraour, C. r. **129**, 291 [1900], cit. nach C. **1900**, I 395. — Einwirkung von Salmiak-Dampf auf Metalle: K. A. Hofmann, F. Hartmann und K. Nagel, B. **58**, 808 [1925].

Die Reaktion wird nicht etwa durch einen kleinen Säure-Gehalt des Ammoniumchlorids eingeleitet, denn sie findet auch statt, wenn man die Wasserstoffionen-Konzentration, vor Einführung des Metalls, durch Zusatz von viel Ammoniak bedeutend herabdrückt. Ebenso wenig wirkt das im Verlaufe der Umsetzung freiwerdende Ammoniak hemmend. Vielmehr scheint uns ein wesentlicher Zug des Reaktionsmechanismus darin zu bestehen, daß die auf der Metall-Oberfläche zunächst entstehende, passivierende Hydroxyd-Schicht durch den Salmiak gelöst und stetig entfernt wird. Einige, von Mouraour angewandte Substanzen, z. B. Seignette-Salz, vermögen ebenfalls, Magnesiumhydroxyd in Lösung zu halten.

Die Löslichkeit des Metalls in Salmiak ist beträchtlich, nämlich bei passenden Versuchsbedingungen z. B. 10 Äquivalente Magnesium auf 1 Gramm-Molekül Chlorammonium.

Der hierbei freiwerdende Wasserstoff hat, soweit wir imstande sind, die Literatur zu überblicken, noch keine präparative Anwendung gefunden, obwohl dies, wie wir feststellen konnten, nach mehreren Richtungen möglich ist. Die vorliegende erste Mitteilung beschränkt sich indessen auf einen Beitrag zur Reduktion von substituierten Nitro-benzolen nach folgendem Verfahren: Die verdünnte, methylalkoholische Lösung des Nitro-körpers wird mit etwa 0.3—0.5 Vol. einer gesättigten Salmiak-Lösung versetzt. Es kam dabei die Beobachtung zugute, daß Ammoniumchlorid zahlreiche Substanzen in wäßrig-methylalkoholischer Lösung hält, die bei Anwendung von Wasser ausfallen würden. So kann die Reduktion in homogenem Medium vorgenommen werden.

Beispiel: Die Lösung von 0.75 g *p*-Chlor-nitro-benzol in 25 ccm Holzgeist gibt mit 10 ccm Wasser sofort eine Fällung, mit 10 ccm gesättigter Salmiak-Lösung aber nicht einmal nach 1-tägigem Stehen.

Das Magnesium wird in die klare Flüssigkeit in Form von Schnitzeln eingeführt und beginnt sich alsbald zu lösen. Zuweilen krystallisiert das Reduktionsprodukt direkt aus, wird aber gewöhnlich, nachdem das Metall verschwunden, durch Verdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser isoliert.

Als Hauptprodukt der Reaktion wurden unter diesen Bedingungen Azoxykörper gefaßt, und zwar, je nach dem Substituenten, in ungleichen Mengen. Am wenigsten glatt verläuft die Umsetzung bei *o*-Halogen-nitrobenzolen, während sich *meta*- und *para*-substituierte Derivate mit guten oder vorzüglichen Ausbeuten reduzieren lassen. Die Ausbeuten an reiner Substanz betragen: Beim *o*-, *m*- und *p*-Nitro-toluol 61, 69 bzw. 71%, bei den drei Chlor-nitro-benzolen 57, 90 und 81%, bei den entsprechenden Bromderivaten 30, 59, 57% d. Th. Tatsächlich wird ein größerer Prozentsatz der Nitro- in Azoxyverbindung übergeführt, da die Reinigung mit Verlusten verbunden ist.

Angewandt wurde meist das Zweifache des zur Bereitung der Azoxykörper berechneten Magnesiums. Aber auch die Verdoppelung dieser Menge änderte nicht viel an dem Resultat.

Azoxyverbindungen sind also im Reaktionsgemisch merkwürdig beständig; hingegen tritt die Azo-Stufe in den Hintergrund, im Gegensatz zu Reduktionen mit Calcium und Alkoholen⁶⁾ oder mit Magnesium-Amalgam⁷⁾.

6) F. M. Perkin und L. Pratt, Soc. **95**, 159 [1909].

7) Th. Evans und W. C. Fetsch, l. c.; vergl. auch Th. Evans und H. S. Fry, l. c.

Und doch können Azoxykörper, außerhalb des Reaktionsgemisches, der Weiter-Reduktion nach der beschriebenen Methode zugänglich sein. Geht man z. B. von Azoxybenzol aus, so wird in fast theoretischer Ausbeute reines Hydrazobenzol erhalten. Ähnlich verhält sich auch Azobenzol. Diese Umsetzungen verlaufen glatt und sind im Unterrichts-Laboratorium verwendbar.

Verschieden von den meisten untersuchten Nitrokörpern, nämlich ungünstiger in bezug auf die Azoxy-Ausbeute, verhält sich Nitro-benzol. Es gelang uns nicht, trotz zahlreicher Versuche, die Ausbeute an Azoxybenzol zuverlässig über 40% zu steigern, obwohl der Nitrokörper verschwand und Hydrazoverbindung nur nachweisbar war, sofern ca. 1 Tl. Magnesium auf 1 Tl. Nitro-benzol entfiel. Die Resultate waren außerdem schwankend. Es ist bemerkenswert, daß Nitro-benzol, nach Perkin und Pratt (l. c.) auch mit Calcium und Methylalkohol nur wenig Azoxy- und Azokörper liefert, und daß auch in äthylalkoholischer Lösung ausschließlich Azoxybenzol (und zwar nur 21%) gefaßt werden konnte.

Wir versuchten auch, in wäßriger Salmiak-Lösung suspendiertes Nitrobenzol (bei Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln) mit Magnesium zu reduzieren und erhielten z. B. 37% Azoxykörper. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

In Zusammenhang mit obigen Ergebnissen gestatten wir uns noch, auf die grundlegenden Arbeiten von E. Bamberger hinzuweisen. Bekanntlich hat dieser Forscher entdeckt, daß Nitro-benzol mit Zinkstaub und Wasser Phenyl-hydroxylamin liefert⁸⁾. Nach A. Wohl⁹⁾ wird der Vorgang durch Zusatz von Neutralsalzen, darunter z. B. von Magnesiumchlorid, befördert. Im Laufe seiner umfangreichen Studien hat dann Bamberger auch mit Reduktionsgemischen gearbeitet, denen unsere in qualitativer Hinsicht bis auf das Metall ähnlich sind. So wurden Nitro-mesitylen und Nitro-xylol mit Zinkstaub und Wasser, in Anwesenheit von viel Alkohol und etwas Salmiak, mit guter Ausbeute in die entsprechenden Hydroxylamine übergeführt¹⁰⁾.

Die in vorliegender Mitteilung angegebenen Reaktionsbedingungen sind zur Bereitung von Hydroxylaminen aus mehreren Gründen unvorteilhaft. Wir vermochten immerhin, namentlich bei Versuchen mit Nitro-benzol in der Kälte, Phenyl-hydroxylamin nachzuweisen und in kleinen Mengen rein zu isolieren. Es muß aber noch abgewartet werden, ob auch die Magnesium-Methode, die vorerst auf die Gewinnung von Azoxykörpern eingestellt ist, den Anforderungen zur Darstellung von Hydroxylaminen angepaßt werden kann.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, daß zahlreiche Nitrokörper, z. B. Halogen-nitro-benzole, auch mit Magnesium und Methylalkohol in guter Ausbeute Azoxyverbindungen liefern. Wir sind damit beschäftigt, diese Beobachtung weiter zu verfolgen und beide Reduktionsverfahren auf andere Körperklassen auszudehnen. Für die Salmiak-Methode kommen unter anderem Ketone in Betracht; so wird Benzophenon durch Magnesium und Ammoniumchlorid glatt zu Benzhydrol reduziert.

⁸⁾ B. 27, 1347, 1548 [1894].

⁹⁾ B. 27, 1434 [1894].

¹⁰⁾ E. Bamberger und A. Rising, B. 33, 3623 [1900]; E. Bamberger und F. Brady, ebenda, S. 3642.

Beschreibung der Versuche.

2.2'-Dimethyl-azoxybenzol¹¹⁾ (*o*-Azoxytoluol),
 $\text{CH}_3(2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (2')\text{CH}_3$.

12 g *o*-Nitro-toluol wurden in 300 ccm Methylalkohol am Rückfluß mit 160 ccm gesättigter Chlorammonium-Lösung und 6 g Magnesium versetzt¹²⁾. Die bald heftig werdende Reaktion haben wir durch Kühlung gemäßig und durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Metalls zu Ende geführt. Nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser krystallisierte ein Rohprodukt (7.0 g vom Schmp. 50°), das, aus Weingeist umkrystallisiert, 6.0 g reinen Azoxykörper ergab. Hellgelbe, dünne Prismen, Schmp. richtig (59°). Die Ausbeute (61% der theoretischen) änderte sich nicht bei Anwendung von 12 g Magnesium auf das gleiche Gewicht des Nitrokörpers. 0.1985 g Sbst.: 21.20 ccm N (14°, 744 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.43.

3.3'-Dimethyl-azoxybenzol¹³⁾ (*m*-Azoxytoluol),
 $\text{CH}_3(3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (3')\text{CH}_3$.

12 g *m*-Nitro-toluol in 300 ccm Holzgeist, 160 ccm gesättigte Chlorammonium-Lösung, 6 g Magnesium. Arbeitsweise, wie beim *o*-Derivat beschrieben. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Zusatz von 1 Vol. Wasser schied sich ein dunkles Öl ab, das im Eisschrank erstarrte. Dieses Rohprodukt wurde rasch abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, was mit Rücksicht auf den niedrigen Schmelzpunkt nicht ganz leicht war. Es krystallisierten bei 0° 6.8 g reiner Azoxykörper aus. Bräunlichgelbe Blättchen. Schmp. 37°. Reinausbeute 69% der Theorie.

Bei Anwendung von 12 g Magnesium auf 12 g Nitroverbindung war das Ergebnis etwas ungünstiger. Erhalten: 6.8 g Rohprodukt (Schmp. 30°) und daraus 6.0 g reines *m*-Azoxytoluol (Schmp. 37°). Ausbeute 61% der Theorie. 0.1303 g Sbst.: 14.10 ccm N (16°, 742 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.48.

4.4'-Dimethyl-azoxybenzol¹⁴⁾ (*p*-Azoxytoluol),
 $\text{CH}_3(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (4')\text{CH}_3$.

12 g *p*-Nitro-toluol in 500 ccm Methylalkohol, 160 ccm gesättigte Salmiak-Lösung, 6 g Magnesium. Das beim *o*-Derivat angegebene Verfahren ergibt hier ein günstiges Resultat, wozu die geringere Löslichkeit des *p*-Azoxykörpers beiträgt. Bereits aus dem methylalkohol-haltigen Reaktionsgemisch schießen beim Erkalten hellgelbe, zuweilen zentimeter-lange Nadeln bzw. Prismen hervor, die den Kolben erfüllen. Eine zweite Fraktion gewinnt man durch Abdestillieren des Alkohols und Zusatz von 1 Vol. eiskalten Wassers. Umkrystallisieren aus Äthylalkohol. Erhalten 6.05 g *p*-Azoxytoluol und aus

¹¹⁾ H. Petriew, vergl. B. **6**, 557 [1873]; H. Klinger und R. Pitschke, B. **18**, 2551 [1885]; A. L. Guitermann, B. **20**, 2016 [1887]; W. Löb, B. **33**, 2329 [1900].

¹²⁾ Bei allen Versuchen kam das Metall als Band von etwa 0.2 mm Dicke zur Anwendung, das am Versuchstage blank geschmirgelt, mit Watte gereinigt und in $\frac{1}{2}$ —1 cm lange Schnitzeln zerschnitten wurde.

¹³⁾ K. Buchka und F. Schachtebeck, B. **22**, 834 [1889]; E. Bamberger und E. Renauld, B. **30**, 2278 [1897]; E. Bamberger, B. **35**, 3697 [1902].

¹⁴⁾ Melms, B. **3**, 549 [1870]; H. Petriew, vergl. B. **6**, 557 [1873]; J. V. Yanovsky und K. Reimann, B. **22**, 40 [1889]; H. v. Pechmann und A. Nold, B. **31**, 559 [1898]; E. Bamberger und E. Renauld (l. c.); E. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolajski, B. **32**, 210 [1899]; J. Schmidt, ebenda, S. 2919; A. Reißert, B. **42**, 1364 [1909].

der Mutterlauge (auf vorsichtigen Zusatz von Wasser) weitere 0.95 g. Beide Präparate waren rein und schmolzen bei 70°. Ausbeute-71% der berechneten.

Ein ähnlicher Versuch, aber mit doppelt soviel Magnesium durchgeführt (6 g auf 6 g Nitrokörper), lieferte reine Azoxyverbindung in kaum geringerer Menge. Ausbeute 67% der Theorie.

o.1278, o.1699 g Sbst.: 13.50 ccm N (17°, 743 mm), 17.80 ccm N (17°, 749 mm).
C₁₄H₁₄ON₂. Ber. N 12.39. Gef. N 12.16, 12.15.

2.2'-Dichlor-azoxybenzol¹⁵), Cl(2).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(2')Cl.

12 g *o*-Chlor-nitro-benzol in 500 ccm Holzgeist, dazu 160 ccm gesättigte Salmiak-Lösung und 6 g Magnesium. Die Umsetzung ist heftig, so daß man mit der gewöhnlichen Arbeitsweise nicht zum Ziele kommt. Hier darf das Reaktionsgemisch nicht erhitzt werden; es wird vielmehr sich selbst überlassen, bis, etwa im Laufe eines Tages, das Metall verschwunden ist. Das nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von Wasser ausfallende Rohprodukt ist ein dunkles Öl, welches im Eisschrank erstarrt, jedoch beim Absaugen teilweise wieder schmilzt und durch das Filter geht. Die auf der Nutsche verbliebene feste Substanz lieferte beim Umkrystallisieren aus Alkohol 5.8 g reinen Azoxykörper. Gelbe Nadeln mit hellrötlichem Stich. Schmp. 56°. Ausbeute 57% d. Th. Die wäßrige Mutterlauge gab positive Chlorkalk-Reaktion.

o.1812 g Sbst.: 16.50 ccm N (15°, 738 mm). — C₁₂H₈ON₂Cl₂. Ber. N 10.49. Gef. N 10.48.

3.3'-Dichlor-azoxybenzol¹⁶), Cl(3).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(3')Cl.

12 g *m*-Chlor-nitro-benzol, 500 ccm Methylalkohol, 160 ccm gesättigte Chlorammonium-Lösung, 6 g Magnesium. Hat sich die anfangs heftige Reaktion gemäßigt, so wird bis zum Lösen des Metalls erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit ist bereits nach wenigen Stunden mit gelben Krystallen durchsetzt. Weiterverarbeitung wie beschrieben. Rohprodukt 8.0 g; aus Benzol-Alkohol (1 : 4) umkrystallisiert, rein. Ausbeute 7.0 g (= 68% d. Th.), Schmp. 97°. Die Anwendung von mehr Magnesium, nämlich von 6 g auf ebensoviel Nitrokörper (400 ccm Methylalkohol, 160 ccm NH₄Cl-Lösung), ergab ein recht reines Rohprodukt in theoretischer Menge (4.9 g, Schmp. 94°). Es wurde in heißem Benzol gelöst und die filtrierte Lösung mit 4 Vol. Alkohol versetzt. Goldgelbe Nadeln bzw. langgestreckte Prismen. Erhalten 3.8 g vom Schmp. 97°; die Mutterlauge lieferte weitere 0.83 g (Schmp. 95°). Ausbeute 90% der Theorie.

o.1832 g Sbst.: 16.50 ccm N (15°, 737 mm). — C₁₂H₈ON₂Cl₂. Ber. N 10.49. Gef. N 10.35.

4.4'-Dichlor-azoxybenzol¹⁷), Cl(4).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(4')Cl.

6 g *p*-Chlor-nitro-benzol, in 200 ccm Methylalkohol heiß gelöst, wurden mit 80 ccm gesättigter Chlorammonium-Lösung und 3 g Magnesium versetzt. Schon während der Umsetzung erfüllte sich der Kolben mit gelben bis orangefarbenen Nadeln oder dünnen Prismen. Die vom Holzgeist befreite, mit Wasser

¹⁵) J. pr. [2] 67, 148; C. 1903, I 870.

¹⁶) A. Laubenheimer, B. 8, 1621 [1875]; G. Schultz, B. 17, 464 [1884].

¹⁷) K. Heumann, B. 5, 910 [1872]; A. W. Hofmann und A. Geyger, ebenda, S. 915; A. Laubenheimer, l. c.; C. Willgerodt, B. 14, 2632 [1881], 15, 1002 [1882]; E. Bamberger und E. Renaud, l. c.; E. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolayski, l. c.

verdünnte Flüssigkeit schied ein gutes Rohprodukt in reichlichen Mengen ab (4.5 g, Schmp. 150°). Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol wurden daraus 4.0 g an reinem Azoxykörper gewonnen. Schmp. 156°. Aus der Mutterlauge: 0.2 g (Schmp. 154°). Ausbeute 81% der Theorie.

0.1520 g Sbst.: 14.30 ccm N (17°, 730 mm). — $C_{12}H_8ON_2Cl_2$. Ber. N 10.49. Gef. N 10.64.

2.2'-Dibrom-azoxybenzol¹⁸⁾, Br(2).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(2')Br.

6 g *o*-Brom-nitro-benzol in 200 ccm Holzgeist, 80 ccm gesättigte Salmiak-Lösung, 3 g Magnesium. Verfahren wie beim *o*-Chlor-Derivat (Erhitzen ist zu vermeiden). Das Rohprodukt lieferte 1.6 g (30%) reinen, aus Alkohol und dann als Ligroin umkrystallisierten Azoxykörper. Aus Ligroin: Leuchtend gelbe, zu Garben vereinigte Blättchen bzw. zugespitzte Prismen. Schmp. 112°. 0.1550 g Sbst.: 11.20 ccm N (19°, 724 mm). — $C_{12}H_8ON_2Br_2$. Ber. N 7.87. Gef. N 8.05.

3.3'-Dibrom-azoxybenzol¹⁹⁾, Br(3).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(3')Br.

6 g *m*-Brom-nitro-benzol, 200 ccm Methylalkohol, 80 ccm gesättigte Salmiak-Lösung, 3 g Magnesium. Ausführung des Versuches, wie beim entsprechenden Chlor-Derivat. Schon während der Umsetzung erschienen seidige, goldgelbe Blättchen. Weiterverarbeitung wie gewöhnlich (Abdampfen des Alkohols, Zusatz von Wasser). Ergebnis: 3.1 g an reinem Produkt (aus Benzol-Alkohol 1 : 5 umkrystallisiert). Schmp. 111°. Ausbeute 59% der berechneten. 0.2043 g Sbst.: 14.10 ccm N (16°, 742 mm). — $C_{12}H_8ON_2Br_2$. Ber. N 7.87. Gef. N 7.96.

4.4'-Dibrom-azoxybenzol²⁰⁾, Br(4).C₆H₄.N₂O.C₆H₄.(4')Br.

6 g *p*-Brom-nitro-benzol in 300 ccm Methylalkohol. Der auf Zusatz von 80 ccm gesättigter Salmiak-Lösung entstehende Niederschlag verschwindet wieder beim Erwärmen. Nun wird Magnesium (3 g) in die heiße Lösung eingetragen und das Kochen auf dem Wasserbade bis zum Lösen des Metalls fortgesetzt. Bereits die methylalkohol-haltige Flüssigkeit scheidet seidige, gelbe Nadeln bzw. lange Prismen ab, deren Menge nach Verjagen des Alkohols und Zusatz von kaltem Wasser sich stark vermehrt. Sie werden in heißem Benzol gelöst und nach Zusatz von viel Alkohol durch Abkühlen auskrystallisiert. Reinausbeute: 3.0 g = 57% d. Th. Schmp. 172° (unkorr.). 0.1906 g Sbst.: 13.49 ccm N (19°, 733 mm). — $C_{12}H_8ON_2Br_2$. Ber. N 7.87. Gef. N 7.98.

Reduktion des Nitro-benzols.

Von vielen Versuchen seien nur die folgenden, typischen angeführt:

12.3 g Nitro-benzol in 400 ccm Holzgeist, 200 ccm gesättigte Salmiak-Lösung und 7.3 g Magnesium (das Doppelte der Theorie) wurden einen Tag lang sich selbst überlassen und dann das noch vorhandene Metall warm gelöst. Nach Abdampfen des Alkohols und Zusatz von kaltem Wasser ließ sich das Ansammeln eines Öles beobachten, das im Eisschrank zu rötlich-gelben Nadeln erstarrte. Letztere wurden bei Eiskälte abgesaugt, gewaschen und ohne vorheriges Trocknen vorsichtig (eventuell unter Impfung) aus

¹⁸⁾ scheint noch nicht beschrieben zu sein.

¹⁹⁾ S. Gabriel, B. 9, 1405 [1876]; E. Bamberger und E. Renauld, B. 30, 2278 [1897].

²⁰⁾ K. Heumann, B. 5, 910 [1872]; A. W. Hofmann und A. Geyger, ebenda, S. 915; H. Pechmann, B. 30, 2871 [1897]; E. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolajski, B. 32, 210 [1899].

Alkohol umkrystallisiert. Erhalten: 4.1 g reines Azoxybenzol vom Schmp. 36° und aus der Mutterlauge auf Wasser-Zusatz weitere 0.2 g (Schmp. 35°). Ausbeute ca. 43% der Theorie.

Es sei betont, daß die Ausbeute bei ähnlichen Ansätzen, aus unbekanntem Gründen bis auf 10–25% d. Th. sinken kann. Einmal stieg sie auf 65%. Das Reaktionsprodukt ist in der Regel frei von Anilin, Hydrazobenzol und Nitrobenzol, enthält aber Phenylhydroxylamin, namentlich, wenn die Zimmertemperatur nicht überschritten wird.

0.1500 g Sbst.: 18.65 ccm N (18°, 742 mm). — $C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.24.

Reduktion in wäßriger Suspension.

6 g Nitrobenzol wurden in 100 ccm 10-proz. Salmiak-Lösung suspendiert und unter Schütteln, bei Wasser-Kühlung, mit 6 g Magnesium in vier Portionen versetzt. Nach Ablauf der Reaktion, die nicht zu heftig werden soll, wurde solange destilliert, als noch Öltropfen übergingen. Im Destillate befanden sich 2.7 g (45%) unverändertes Nitrobenzol. Die zurückgebliebene Flüssigkeit schied, nach vorsichtigem schwachem Ansäuern mit Salzsäure, ein im Eisschrank erstarrendes Öl ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: 1.78 g Azoxybenzol = ca. 37% d. Th. Schmp. 36°.

0.1714, 0.1495 g Sbst.: 21.80 ccm N (22°, 733 mm), 19.40 ccm N (22°, 735 mm).
 $C_{12}H_{10}ON_2$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.19, 14.52.

Bei einem, in Anlehnung an die E. Fischersche Vorschrift²¹⁾ ausgeführten, orientierenden Versuch konnten einige Prozente Phenylhydroxylamin als weiße Nadeln isoliert werden. Die Mutterlauge reduzierte Fehlingsche, sowie ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte.

Hydrazobenzol.

a) Aus Azoxybenzol: 5 g Azoxybenzol in 300 ccm Methylalkohol, 80 ccm gesättigte Salmiak-Lösung, 3 g Magnesium (das 2.4-fache der berechneten Menge). Das Reaktionsgemisch, am Rückflußkühler sich selbst überlassen, entfärbte sich und schied über Nacht reichlich farblose Tafeln ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: 4.6 g = 99% d. Th. Schmp. 126°. Vollkommen farblos. Glatt in Benzidin überföhrbar.

0.1143 g Sbst.: 15.05 ccm N (16°, 747 mm). — $C_{12}H_{12}N_2$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.28.

Manchmal bildeten sich kleine Mengen einer dunklen, alkohol-unlöslichen Substanz, die bei der Umkrystallisation auf dem Filter zurückblieb.

b) Aus Azobenzol: 6 g Azobenzol in 250 ccm Holzgeist, 40 ccm gesättigte Salmiak-Lösung, 1.5 g Magnesium (das 1.8-fache der berechneten Menge). Das Metall beginnt sich alsbald zu lösen. Nachdem die Reaktion langsamer geworden, wird sie durch Erwärmen bis zum Verschwinden des Magnesiums und völliger Entfärbung der Flüssigkeit zu Ende geführt. Durch Abdestillieren des Alkohols gewinnt man farblose Tafeln (6.0 g) vom Schmp. 123°, also von hohem Reinheitsgrad. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert: 5.5 g, Schmp. 126°. Ausbeuten fast 99% bzw. 91% d. Th. Farblos, in Benzidin überföhrbar.

0.1392 g Sbst.: 18.70 ccm N (19°, 740 mm). — $C_{12}H_{12}N_2$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.29.

Auch die Anwendung von 3 g Magnesium auf 6 g Azobenzol (300 ccm Methylalkohol, 80 ccm der Salmiak-Lösung) führte die Reduktion im wesentlichen nicht über die Hydrazo-Stufe hinaus. Erhalten: 6.0 g krystallinisches Rohprodukt vom Schmp. 120°.

²¹⁾ Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 7. Aufl., S. 8.

Anhang: Salmiak-Lösung und Magnesium.

a) Löslichkeit: 50 ccm 2-n. Salmiak-Lösung lösten 5 g Magnesium-Schnittel in ca. 2 Stdn. auf (Selbsterwärmung). Bis zum Verschwinden etwa des ersten Grammes blieb die Flüssigkeit klar. Zwei weitere Portionen von je 3 g Magnesium gingen in 5 Stdn. bzw. $\frac{1}{2}$ Tag in Lösung, während ein letzter Zusatz (3 g) nach weiteren 24 Stdn. noch 2 g Metall (in Hydroxyd eingehüllt) zurückließ. Verbraucht: 12 g Magnesium = fast 5 Atome Mg pro Mol. Salmiak.

b) Die Fällung, entstanden aus 6 g Magnesium und 100 ccm 2-n. Salmiak-Lösung, war halogen- und ammoniak-frei. 0.2066 g ihres Glührückstandes verbrauchten 10.25 ccm n-Salzsäure, also genau die für Magnesiumoxyd berechnete Menge.

c) Der freiwerdende Wasserstoff ist mit dem Magnesium äquivalent. Beispiel: 0.0407 g Magnesium entwickelten 37.9 ccm H_2 . Ber. 37.5 ccm (0° , 760 mm).

146. C. Paal und Leonardo di Pol: Über kolloides Wismuthydroxyd.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 18. März 1926.)

Kolloides Wismuthydroxyd wurde von Biltz¹⁾ durch hydrolytische Spaltung einer verdünnten, wäßrigen Wismutnitrat-Lösung erhalten, die er einer länger dauernden Dialyse gegen Wasser unterwarf. Das so gewonnene, verdünnte Hydrosol (0.23 % $Bi(OH)_3$) enthielt nur mehr Spuren von basischem Nitrat.

Schon zwei Jahre vorher wurde nach dem Verfahren des einen von uns durch Umsetzung eines Gemisches von in Glycerin gelöstem Wismutnitrat und einer wäßrigen Lösung von Natrium-protalbinat und -lysalbumin mit Natronlauge Wismuthydroxyd-Hydrosol dargestellt, das sich, nachdem es durch Dialyse gereinigt worden war, in feste, kolloidlösliche Form überführen ließ²⁾. In diesem „Bismon“ benannten Produkt liegt jedoch nicht mehr das ursprünglich als Hydrosol vorhandene Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, vor, das in trockenem Zustande unbeständig ist, sondern das stabilere Wismutmetahydroxyd, $BiO.OH$, das auch beim Wiederdösen in Wasser als Wismutmetahydroxyd-Hydrosol erhalten bleibt. Eine Regeneration zum Trihydroxyd-Hydrosol dürfte jedenfalls nur sehr langsam und unvollständig vor sich gehen.

Da bei der technischen Darstellung des „Bismons“ das Gemisch von protalbinsaurem und lysalbuminsaurem Natrium, wie es bei der alkalischen Hydrolyse des Ei-Albumins unmittelbar entsteht, Verwendung als Schutzkolloid fand, so haben wir, um die Schutzwirkung der beiden Salze, jedes für sich, kennen zu lernen, die Darstellung der Wismuthydroxyd-Hydrosole in Anwesenheit von protalbinsaurem Natrium einerseits, von lysalbuminsaurem Natrium andererseits, ausgeführt und die so erhaltenen, stabilisierten Hydrosole ebenfalls in feste, haltbare, kolloidlösliche Form gebracht. Diese Präparate dienten uns neben dem technischen Bismon als Ausgangsmaterialien zur Darstellung haltbarer Hydrosole des elementaren Wismuts (siehe die auf S. 877 folgende Abhandlung).

Die obere Grenze der Schutzwirkung des protalbinsauren und lysalbuminsauren Natriums auf das kolloide Wismutmetahydroxyd liegt bei einem

¹⁾ B. 35, 4434 [1902].

²⁾ Chem. Fabrik Kalle & Co., D. R. P. 164636 vom 6. Dezember 1900.