

Von Pyridin wird das Nitril aufgenommen, weniger von Aceton; Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol sind keine Lösungsmittel für die Substanz.

Wird das Nitril mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat auf dem Wasserbade acetyliert, so gewinnt man nach dem Eingießen in Wasser ein rasch krystallisierendes Produkt, das, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Pentaacetyl-glykonsäure-nitril (Schmp. 84,5⁰) erweist.

Das Nitril wird schon durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu glykon-saurem Ammonium verseift.

Hrn. Ing.-Chemiker Dionys Kiss spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen besten Dank aus.

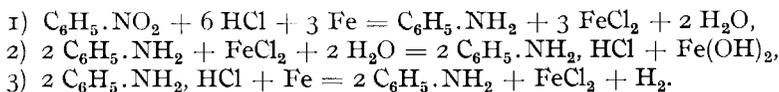
Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

30. Robert E. Lyons und Lee T. Smith: Die Reduktion von Nitroverbindungen mit Eisen und löslichen Chloriden.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Indiana.]

(Eingegangen am 2. November 1926.)

Beauchamp¹⁾ hat 1854 gefunden, daß Nitrokörper bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure die entsprechenden Amine liefern. Perkin²⁾, der 1856 das Mauve entdeckte, schuf hierdurch Nachfrage nach Anilin und eröffnete damit den Weg für die technische Herstellung dieser Base. In der Praxis verwendete man statt der Essigsäure die billigere Salzsäure. Bald hernach wurde dann die interessante Tatsache aufgefunden, daß man mit weit geringeren als den theoretisch erforderlichen Mengen dieser Säure ebenfalls die Reaktion bis zu Ende führen kann. Muspratt³⁾ war der erste, der eine Erklärung für diese Beobachtung durch Aufstellung der folgenden Gleichungen gab:



Später folgten dann von Witt⁴⁾, Wohl⁵⁾, Raikow⁶⁾ und anderen weitere Deutungen der Reaktionsfolge zwischen Nitro-benzol, Eisen und Salzsäure, welche auf experimentellem Wege die zuerst von Muspratt gegebene Erklärung bestätigten. Als Gesamtergebnis ist anzusehen, daß man Nitro-benzol mit Eisen und $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{60}$ des theoretisch erforderlichen Betrages an Salzsäure reduzieren kann, da das bei der Reaktion primär entstehende Eisen(II)-chlorid ebenfalls als Reduktionsmittel wirkt.

¹⁾ Jahresber. Chem. **7**, 660 [1854].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **14**, 232; Engl. Patent vom 26. August 1856.

³⁾ Handbuch d. Techn. Chemie, S. 942 [1888].

⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **6**, 594 [1881]; C. **58**, 236 [1887].

⁵⁾ B. **27**, 1432, 1815 [1894]; vergl. a. Wohl-Meyer in Weyls Organ. Chemie, Bd. II [1911].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **29**, 196, 239 [1916].

Die Verfasser vorliegender Mitteilung haben nun gefunden, daß man die Nitroverbindung auch mit Eisen und Neutralsalzen, z. B. Natriumchlorid oder Eisenchlorid, in wäßriger Lösung zu Anilin reduzieren kann, und es unternommen, die optimalen Bedingungen, sowie den Mindestbetrag an Salz ausfindig zu machen, der bei Gegenwart von Eisen eine befriedigende Reduktion von Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol, *m*-Dinitrobenzol, *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure zu den entsprechenden Aminen ermöglicht.

Beschreibung der Versuche.

Materialien und Apparat: Als „Eisen“ wurden Gießerei-Drehspäne ausgewählt, die in passender Größe ausgesiebt, durch Waschen mit Alkohol und Äther von Fett und dann durch Ausglühen von Resten organischer Materie befreit wurden. Eine 80-Maschen-Probe des so gewonnenen Eisens gab bei der Analyse 85% Fe, während die gröberen Partikel 93–95% Fe aufwiesen. Das etwas feuchte Eisenchlorid enthielt 70% FeCl₃. 175 g dieses Salzes wurden in 250 ccm Wasser aufgenommen, so daß 1 ccm der Lösung 0.2315 g Cl entsprach. Das Natriumchlorid („Reagens-Qualität“) wurde in trockenem Zustande hinzugesetzt.

Der zu den Versuchen benutzte Apparat bestand aus einem 3-halsigen Kolben aus Pyrex-Glas, der mittels eines Gummistopfens mit einem Rückflußkühler verbunden war, durch welchen kaltes Wasser hindurchströmte. Der Kolben war auf einem tragbaren Wasserbade montiert. Durch das innere Rohr des Kühlers war ein Eisenstab von $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser hindurchgeführt, der bis zum Boden des Kolbens reichte. An diesem Stab war mittels eines Zapfens ein drehbarer eiserner Flügel befestigt; dieser war so geschnitten, daß er in der Ruhestellung dem Boden des Kolbens eng anlag. Am oberen Ende des Stabes über dem Kühler war eine Riemenscheibe angebracht. Diese Rührvorrichtung wurde durch einen elektrischen Motor angetrieben, der dem Stab eine Geschwindigkeit von 34 Umdrehungen in der Minute erteilte.

Ausführung der Reaktion: Die erforderlichen Mengen von Wasser, Salz-Lösung und Nitrokörper, sowie $\frac{1}{3}$ der insgesamt erforderlichen Menge Eisen wurden in den Kolben gebracht; dann wurde dieser, mit dem Rückflußkühler und Rührer versehen, in das zuvor angeheizte Wasserbad versenkt und der Rührer in Gang gesetzt. Der Rest des Eisens wurde in zwei Anteilen und in gleichen Zeitabständen eingetragen. Nachdem dann das reagierende Gemisch unter Regulierung der Temperatur die erforderliche Zeit erwärmt worden war, wurde das dem Rückflußkühler und Rührer anhaftende Material durch sorgfältiges Abspritzen mit heißem Wasser in den Kolben hineingebracht und nunmehr das Ganze mit Dampf destilliert oder auch extrahiert, bis mit geeigneten Proben des Rückstandes ausgeführte Kontrollen kein Amin mehr zu erkennen gaben. Das Destillat bzw. der Extrakt wurde dann mit genügend Salzsäure versetzt, so daß sämtliches Amin in sein Hydrochlorid verwandelt war. Die so erhaltenen Lösungen der salzsaurer Salze wurden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Amin-Gehalt durch Titrieren mit einer Standardlösung von Natriumnitrit ermittelt.

Für die Gewinnung des Anilins und *p*-Toluidins durch Dampf-Destillation war kein Zufügen von Natronlauge oder Ätzkalk zwecks Freimachens der

Basen aus dem Schlamm im Kolben erforderlich. Denn es wurde experimentell festgestellt, daß das Hinzufügen von Natriumhydroxyd vor dem Destillieren nur in dem Sinne vorteilhaft wirkt, daß es den Zeitbedarf des Übertreibens der Basen herabmindert und das Volumen der Destillate verringert. Erklärungen für diese Beobachtung sind von Norris⁷⁾ und Groggen⁸⁾ gegeben worden, von welchen der letztere sagt: „Kalk ist dann anzuwenden, wenn es sich um die Zerlegung der etwa vorhandenen löslichen Eisen-Verbindungen von Hydroxylaminen handelt“. Das *m*-Nitranilin wurde durch Extrahieren mit Wasser allein isoliert, das *p*-Amino-phenol mit Wasser, welches 1 Proz. Natriumbisulfit enthielt, und die Pikraminsäure mit wäßriger Soda-Lösung.

Reduktion des Nitro-benzols mit Eisen und Eisen(III)-chlorid.

Tabelle I: Einfluß des Rührens.

Angewendetes Gemisch: Nitro-benzol 100 g, 20-Maschen-Eisen 225 g, Wasser 325 ccm, FeCl₃-Lösung 50 ccm (0.0319 g Cl als FeCl₃ pro ccm der Gesamtlösung).

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Tourenzahl des Rührers	Ausbeute an Anilin in %
1	2	0	66.0
2	2	34	95.4
3	2	76	93.8
4	1	34	93.2

Diese Versuche zeigen, daß durch das Rühren eine vollständigere Reduktion des Nitro-benzols innerhalb einer gegebenen Zeit ermöglicht wird. Den Rührer mehr als 34 Umdrehungen in der Minute machen zu lassen, bringt keinen Vorteil mit sich.

Tabelle II: Einfluß der Größe der Eisen-Partikeln.

Angewendetes Gemisch: Nitro-benzol 100 g, Eisen 123 g, Wasser 45.5 ccm, FeCl₃-Lösung 7.5 ccm (0.035 g Cl als FeCl₃ pro ccm der gesamten Lösung).

Vers.-Nr.	Tourenzahl des Rührens	Zeit in Stdn.	Eisen, Maschen pro qcm	Ausbeute an Anilin in %
1	34	1.5	80	100.0
2	34	7.0	40	96.7
3	34	9.0	20	78.0
4	34	2.5	13	66.0

Diese Ergebnisse lehren, daß die Größe der zur Reduktion von Nitro-benzol verwendeten Eisen-Partikeln ein zweiter, für die Ausbeute an Anilin wesentlicher Faktor ist. Wenn annähernd 2% mehr als der theoretische Betrag an 80-Maschen-Eisen verwendet werden, so wird eine 100-proz. Ausbeute innerhalb der Minimalzeit von 1—1½ Stdn. erzielt. Bei Anwendung von größeren Drehspänen setzt die Reaktion nicht so rasch ein und verläuft

⁷⁾ Introduction to Organic Chemistry, S. 455 [1922].

⁸⁾ Anilin and its Derivatives, S. 23 [1924].

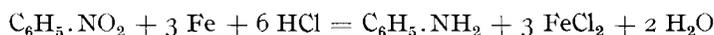
auch nicht so energisch. Die Geschwindigkeit der Reduktion wird im wesentlichen durch das Tempo reguliert, in welchem man das Eisen zugibt. Will man auch mit groben Eisenteilchen eine nahezu theoretische Ausbeute an Anilin erzielen, so ist mehr als die theoretische Menge Metall hinzuzugeben und ein längerer Zeitaufwand erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Tabelle III: Einfluß von Veränderungen im Betrage des zugesetzten Eisenchlorids.

Angewendetes Gemisch: Nitro-benzol 100 g, 80-Maschen-Eisen 123 g (2% Überschuß über die Theorie). Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute.

Vers.- Nr.	Zeit in Stdn.	Wasser ccm	FeCl ₃ ccm Lösung	g Cl als FeCl ₃ pro ccm Lösung	Ausbeute an Anilin in %
1	2	325	50	0.0319	95.4
2	1	325	50	0.0319	93.2
3	1	315	60	0.0360	94.3
4	1.5	325	50	0.0319	96.1
5	1	315	60	0.0316	95.1
6	1.5	151	22	0.0314	93.0
7	2	151	22	0.0314	98.5
8	2	67	11	0.0354	94.1
9	2	69	5.5	0.0174	93.6
10	2	16.5	2.5	0.0313	80.0
11	2	33	2.5	0.0165	88.0
12	2	33	3	0.0197	90.0
13	2	50	2.5	0.0111	86.0
14	2	47.5	4	0.0184	95.0
15	1.5	45.5	7.5	0.035	100.0

Die zu dieser Tabelle zusammengestellten Ergebnisse lassen die Bedeutung der Konzentration des Cl als FeCl₃ pro ccm der Reaktionsflüssigkeit erkennen. Bei dem Versuch 1 mit 325 ccm Wasser und 50 ccm FeCl₃-Lösung wurde keine bessere Ausbeute erzielt als bei dem Versuch 15, bei welchem 45.5 ccm Wasser und 7.5 ccm der Eisen-Lösung Verwendung fanden. Versuch 8 mit 67 ccm Wasser und 11 ccm FeCl₃-Lösung gab gleich gute Resultate. Die Konzentration des Chlors war bei allen diesen Versuchen die gleiche, nämlich ca. 0.034 g pro ccm. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß Nitro-benzol mit Hilfe von Eisen und Eisenchlorid bei 100° leicht zu Anilin reduziert werden kann, wenn die Konzentration des Chlors als Eisen(III)-chlorid sich zwischen den Grenzen 0.0174 und 0.0319 bewegt. Eine Konzentration von 0.035 g Cl als FeCl₃ pro ccm der Reaktionsflüssigkeit gibt in 1½ Stdn. eine quantitative Ausbeute an Anilin. Diese Konzentration ist 1/100 der theoretisch im Sinne der Gleichung:



erforderlichen Menge Salzsäure äquivalent. Geringere Konzentrationen erfordern mehr Zeit. Mit 50 ccm Wasser pro 100 g Nitro-benzol durchgeführte Versuche gaben ebenso hohe Ausbeuten an Anilin als solche mit größeren Mengen Wasser, denen die äquivalenten Beträge an FeCl₃-Lösung zugesetzt worden waren.

Versuche zur Beschleunigung der Korrosion von groben
Eisen-Partikeln.

Es wurden die Chloride einiger Schwermetalle, wie Quecksilber, Kupfer usw., in kleinen Beträgen dem Eisenchlorid zugesetzt, in der Hoffnung, daß sie die Korrosion der Eisen-Drehspäne beschleunigen und dadurch einen energischeren Verlauf der Reduktion herbeiführen würden. Die Ergebnisse waren jedoch negativ.

Reduktion des Nitro-benzols mit Eisen und Natriumchlorid.

Einfluß der Konzentration des Chlors: Bei einer Reihe von Versuchen wurde das Eisenchlorid durch Kochsalz ersetzt. Hierbei wurde die geringste Konzentration des als NaCl angewendeten Chlors so groß gewählt, daß sie bei Benutzung von Eisenchlorid noch gute Resultate gegeben hätte, d. h. 0.0184 g Cl pro ccm der Lösung. Das Resultat war dann dem mit Eisenchlorid erzielten vergleichbar.

Bei einigen orientierenden Versuchen hatte sich gezeigt, daß in Gegenwart von Natriumchlorid die Reaktion nicht so rasch in Gang kam, wie bei Verwendung von Eisenchlorid. Bei den späteren Versuchen wurde das Verfahren deshalb wie folgt abgeändert: Die Gesamtmengen von Wasser und Salz wurden mit $\frac{1}{3}$ des nötigen Eisens 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde dann wieder abgekühlt und nunmehr erst das Nitro-benzol hinzugegeben. Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß bereits eine genügende Korrosion erzielt war, bevor das Eisen mit dem Nitro-benzol in Kontakt kam.

Tabelle IV.

Angewendete Materialien: Nitro-benzol 100 g, 80-Maschen-Eisen 123 g; 34 Umdrehungen des Rührers in der Minute.

Vers.- Nr.	Zeit in Stdn.	Wasser ccm	NaCl g	g Cl als NaCl pro ccm Lösung	Ausbeute an Anilin in %
1	2	50	1.523	0.0184	84.0
2	2	50	1.523	0.0184	84.0
3	2	50	1.523	0.0184	88.0
4	2	50	2.10	0.0252	93.3
5	2	50	2.350	0.0282	97.5
6	2	45	2.10	0.0280	98.5
7	4	50	2.10	0.0250	99.4
8	2	50	2.90	0.0350	100.2
9	2	42	2.10	0.0300	98.8
10	2	40	2.10	0.0315	93.6

Die vollständigste Reduktion bei 2-stdg. Erwärmen (Vers. 8) wurde mit 50 ccm Wasser als Minimum und 0.035 g Cl als NaCl pro ccm Lösung auf je 100 g Nitro-benzol erzielt. Nahezu gleich gute Resultate wurden mit 42 ccm Wasser und einer Chlor-Konzentration von 0.030 erreicht; bei Verwendung von weniger als 42 ccm Wasser wurden selbst bei höherer Konzentration des Chlors geringere Ausbeuten erhalten.

Die Wirkung des Natriumchlorids ist nach Tab. V (S. 178) ein wenig ungünstiger als die des Eisenchlorids. Die Reaktion mit letzterem setzte sofort ein und ging dann schrittweise weiter, auch bevor eine weitere Menge Eisen hinzugefügt wurde. Beim Kochsalz kam die Reaktion nur langsam in Gang, verlief aber, sobald sie erst einmal begonnen hatte, gleichförmig bis zu Ende.

Tabelle V: Vergleich von Natrium- und Eisenchlorid.

Angewendete Materialien: Nitro-benzol 100 g, Eisen 123 g, Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute.

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Eisen, Maschen-Zahl	Chlorid	Wasser ccm	Menge des Chlorids	g Cl pro ccm Lösung	Ausbeute an Anilin in %
1	2	80	NaCl	50	1.523 g	0.0183	88.0
2	2	80	FeCl ₃	47.5	4.0 ccm	0.0184	95.0
3	2	80	NaCl	50	2.90 g	0.035	100.2
4	1.5	80	FeCl ₃	45.5	7.5 ccm	0.035	100.0
5	7	40	FeCl ₃	45.5	7.5 ccm	0.035	96.7
6	9	20	FeCl ₃	45.5	7.5 ccm	0.035	78.0
7	9	13	NaCl	50	2.90 g	0.035	45.6
8	9	40	NaCl	50	2.90 g	0.035	78.8
9	9	20	NaCl	50	2.90 g	0.035	43.0

Tabelle VI:

Einfluß einer Veränderung in der Größe der Eisen-Partikelchen.

Angewendete Materialien: Nitro-benzol 100 g, Eisen 123 g, Wasser 50 ccm, Kochsalz 2.90 g, Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute.

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Eisen, Maschen-Zahl	Ausbeute an Anilin in %
1	9	13	45.6
2	9	20	44.2
3	9	40	78.8
4	2	80	100.2

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß auch hier der Zerteilungs-Grad des Eisens einer der Faktoren ist, welche sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion als auch die prozentuale Ausbeute beeinflussen.

Tabelle VII:

Reduktion von *p*-Nitro-toluol mit Eisen und Eisenchlorid.

Angewendete Materialien: *p*-Nitro-toluol 100 g, 80-Maschen-Eisen 123 g, Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute, Zeit 2.5 Stdn., mit Ausnahme von Versuch 5, der nur 1½ Stdn. im Gang erhalten wurde.

Vers.-Nr.	FeCl ₃ -Lösung ccm	Wasser ccm	g Cl als FeCl ₃ pro ccm Lösung	Ausbeute an <i>p</i> -Toluidin in %
1	2.0	48	0.0092	27.36
2	3.2	46	0.0148	38.93
3	3.7	46	0.0171	94.40
4	5.6	46	0.0259	98.57
5	7.5	45	0.035	100.10

Wie ersichtlich, läßt sich *p*-Nitro-toluol unter gleichen Bedingungen reduzieren, wie Nitro-benzol und auch mit gleich gutem Resultat. Zu der theoretischen Ausbeute kommt man, wenn man die Menge des verwendeten Eisens auf 132 g erhöht bei einer Konzentration des Cl als $\text{FeCl}_3 = 0.0259$ g pro ccm Lösung und Herabsetzung der Reduktionsdauer auf 2 Stdn.

Reduktion des *p*-Nitro-toluols mit Eisen und Natriumchlorid.

Bei zwei Reduktions-Versuchen wurde Kochsalz zugesetzt. In dem ersten dieser Versuche war die Konzentration des Cl als $\text{NaCl} = 0.0295$ g pro ccm Lösung, beim zweiten = 0.035 g. In beiden Versuchen wurden 84% Ausbeute erzielt. Dies deutet darauf hin, daß NaCl nur ungefähr 84% der Wirksamkeit des FeCl_3 erreicht, wenn beide unter gleichen Bedingungen Verwendung finden.

Reduktion des *m*-Dinitro-benzols.

Diese Verbindung kann zu *m*-Nitranilin mit Hilfe von Eisen und FeCl_3 oder NaCl unter ähnlichen Bedingungen wie beim Nitro-benzol reduziert werden. In diesem Falle ist jedoch entweder eine höhere Cl-Konzentration oder eine längere Dauer der Reaktion erforderlich. Die Ergebnisse dreier Reihen von Versuchen, zu welchen Duponts *m*-Dinitro-benzol „gereinigt“ (Schmp. 82°) benutzt wurde, sind in den Tabellen VIII und IX zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Verwendete Materialien: *m*-Dinitro-benzol 50 g, 80-Maschen-Eisen 40 g.

Vers.-Nr.	FeCl_3 -Lösung ccm	Wasser ccm	Zeit in Stdn.	g Cl als FeCl_3 in ccm Lösung	Ausbeute an <i>m</i> -Nitranilin in %
1	7.5	45	1	0.035	90.0
2	7.5	45	2.5	0.035	100.3

Tabelle IX.

Verwendete Materialien: *m*-Dinitro-benzol 50 g, 80-Maschen-Eisen 40 g, Zeit 2 1/2 Stdn.

Vers.-Nr.	NaCl g	Wasser ccm	g Cl als NaCl in ccm Lösung	Ausbeute an <i>m</i> -Nitranilin in %
1	0.76	25	0.0182	66.0
2	3.05	100	0.0182	72.4
3	3.05	100	0.0182	72.0
4	6.08	200	0.0182	77.5
5	9.01	300	0.0182	42.0
6	6.08	100	0.0364	76.0
7	3.66	50	0.0441	100.0
8	2.90	50	0.0350	73.3

Als für den Verlauf der Reduktion wesentlicher Faktor ist hier eher die Konzentration als die Menge des zugesetzten Salzes zu betrachten. Theoretische Ausbeuten wurden in 2 1/2 Stdn. erzielt, wenn die Cl-Konzentration bei Verwendung von FeCl_3 auf 0.035 g und bei Verwendung von NaCl auf 0.0441 g pro ccm Lösung erhalten wurde.

Reduktion von *p*-Nitro-phenol mit Eisen und Natriumchlorid.

Einige Vorversuche lehrten, daß hier eine geringere Cl-Konzentration und eine sorgfältige Regulierung der Temperatur erforderlich sind, falls man die heftige Reaktion in der Hand behalten will.

Tabelle X.

Verwendete Materialien: *p*-Nitro-phenol 25 g, 80-Maschen-Eisen 28 g, Cl als NaCl 0.0184 g pro ccm der Lösung.

Vers.-Nr.	NaCl g	Wasser ccm	Bad- Temperatur	Zeit in Stdn.	Ausbeute an <i>p</i> -Amino-phenol in %
1	3.0	100	65—90°	1.5	76.0
2	2.28	75	75—90°	1.5	75.0
3	3.80	125	85—90°	1.25	80.0
4	2.28	75	Siedetemp.	1.25	96.9
5	3.0	100	„	1.25	100.3
6	1.14	37.5	„	1.25	87.0
7	3.0	100	90—95°	1.25	80.5
8	3.0	100	95—98°	1.25	100.5
9	3.0	100	90—95°	1.25	96.9

Die Resultate zeigen, daß ein Überschuß an Salz-Lösung nur einen geringen Einfluß ausübt und die Höhe der Temperatur der entscheidende Faktor ist.

Tabelle XI: Einfluß der Salz-Konzentration.

Vers.-Nr.	NaCl g	Wasser ccm	g Cl als NaCl pro ccm	Bad- Temperatur	Zeit in Stdn.	Ausbeute <i>p</i> -Amino- phenol in %
1	3.0	100	0.0180	95—98°	1.25	100.5
2	1.5	100	0.009	Siedetemp.	1.25	100.0
3	0.76	100	0.0045	„	1.25	76.0
4	1.14	100	0.0067	„	1.25	84.3

Diese Tabelle lehrt, daß man im siedenden Wasserbade die theoretische Ausbeute erzielen kann bei einer Minimal-Konzentration des Cl als NaCl von 0.009 g pro ccm Lösung, und daß man auf 25 g *p*-Nitro-phenol am besten 100 ccm Salz-Lösung verwendet. Als ein Gemisch von *p*-Nitro-phenol, Eisen und Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Reduktion ein.

Reduktion der Pikrinsäure.

Bei einer Reihe von Vorversuchen mit Pikrinsäure verlief die Reaktion so stürmisch, daß der sich bildende Schaum bis über das obere Ende eines 25 Zoll langen Kühlers hinwegstieg. Über die Ergebnisse der bis zu Ende durchgeführten Versuche berichten die Tabellen XII und XIII.

Tabelle XII.

Verwendete Materialien: Pikrinsäure 25 g, 80-Maschen-Eisen 18 g.

Vers.-Nr.	Salz	Salz-Mengen	Wasser ccm	g Cl pro ccm Lösung	Zeit in Stdn.	Bad- Temperatur	Ausbeute an Pikramin- säure in %
1	FeCl ₃	3.7 ccm	48	0.0092	1.25	80—85°	16.0
2	FeCl ₃	37.5 ccm	480	0.0092	1.25	80—85°	15.0
3	NaCl	0.76 g	50	0.0092	1.0	Siedetemp.	30.0
4	NaCl	2.66 g	175	0.0092	1.0	„	16.0
5	NaCl	0.76 g	50	0.0092	1.25	„	36.5
6	NaCl	0.50 g	50	0.006	1.0	„	36.5

Wie ersichtlich, haben eine allzu heftig verlaufende Reaktion und auch die Temperatur des siedenden Wasserbades die Zersetzung eines Teiles der sich bildenden Pikraminsäure zur Folge.

Tabelle XIII: Einfluß der Temperatur und der Reduktions-Dauer.

Verwendete Materialien: Pikrinsäure 25 g, 80-Maschen-Eisen 18 g.

Vers.-Nr.	NaCl g	Wasser ccm	g Cl als NaCl pro ccm	Zeit in Stdn.	Bad- Temperatur	Ausbeute an Pikramin- säure in %
1	0.76	50	0.0092	1.0	85°-Siedetemp.	30.0
2	0.5	50	0.006	1.0	85°-Siedetemp.	35.0
3	0.5	50	0.006	2.0	75—85°	49.0
4	0.5	50	0.006	3.0	82—85°	66.6
5	0.5	50	0.006	5.0	82—58°	96.0
6	0.5	50	0.006	6.0	80—85°	100.0
7	FeCl ₃ 2.4 ccm	48	0.0114	3.0	80—85°	90.0
8	0	50	0	6.0	80—85°	59.7

Zusammenfassung.

1. Bei der Reduktion von Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol, *m*-Dinitro-benzol, *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure zu den entsprechenden Aminen bzw. Nitro-aminen mit Eisen können statt der Salzsäure auch Natrium- oder Eisenchlorid Verwendung finden.

2. Hierbei ist schon ein sehr kleiner Betrag an diesen Salzen ausreichend, nämlich 1.672—2.675 g FeCl₃ oder 1.523—2.9 g NaCl auf 100 g Nitrokörper, d. h. $\frac{1}{160}$ — $\frac{1}{100}$ des sich aus 3 Fe + 6 HCl berechnenden Quantums Chlor.

3. Eine Konzentration des Cl als FeCl₃ oder NaCl von 0.0183—0.035 g pro ccm Lösung ergab Ausbeuten von 95—100% d. Th. an dem entsprechenden Amin beim Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol und *m*-Dinitro-benzol. Eine Konzentration von 0.009 und 0.006 lieferte theoretische Ausbeuten an Amin beim *p*-Nitro-phenol bzw. bei der Pikrinsäure.

4. 80-Maschen-Eisen gab die besten Resultate bei kurzer Dauer der Reduktion. 40-, 20- und 13-Maschen-Eisen sind entsprechend weniger wirksam.

5. Natriumchlorid besitzt nur etwa 84% von der Wirksamkeit des Eisenchlorids unter gleichen Bedingungen.

6. *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure werden von Eisen bei Gegenwart der beiden genannten Salze weit leichter reduziert als Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol und *m*-Dinitro-benzol. Pikrinsäure wird (vergl. Vers. 8 der Tab. XIII) auch vom Eisen allein reduziert.

7. Ein in *p*-Stellung stehendes Hydroxyl verringert die Widerstandsfähigkeit der Nitrogruppe gegen den Angriff des Reduktionsmittels sehr bedeutend.

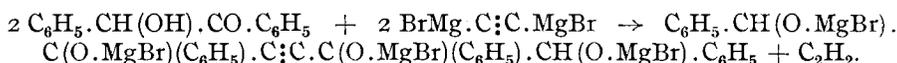
Bloomington (Indiana, U. S. A.), September 1926.

31. J. Salkind und E. Komarowskaja: Über einen Erythrit der Acetylen-Reihe.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Bis jetzt war kein einziger Erythrit der Acetylen-Reihe bekannt. Nur das Dioxyd eines solchen Erythrits, $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$, konnte von Lespieau¹⁾ auf ziemlich umständlichem Wege gewonnen werden. Da dem einen von uns für seine Arbeiten unter sich möglichst verschiedene Acetylen-Derivate erwünscht waren, haben wir auch Versuche zur Darstellung von Tetraoxyverbindungen der Acetylen-Reihe angestellt. Zu diesem Zweck ließen wir Di-brommagnesyl-acetylen auf Keton-alkohole einwirken. Bis jetzt sind die Versuche mit Benzoin abgeschlossen, die auch zu dem gewünschten Resultat geführt haben.

Die Reaktion verläuft ziemlich glatt nach der Gleichung:



Nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit angesäuertem Wasser konnte der erwartete Erythrit, das $\alpha, \beta, \epsilon, \zeta$ -Tetraphenyl- $\alpha, \beta, \epsilon, \zeta$ -tetraoxy- γ -hexin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \equiv \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in einer Ausbeute bis zu 63% d. Th. gewonnen werden.

Diese Verbindung stellt ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 218—219° dar, wenig löslich in Aceton, Essigester oder heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigsäure. 100 ccm der siedenden alkohol. Lösung scheiden beim Erkalten etwa 0.3 g Krystalle aus. Der Erythrit läßt sich nur schwer acetylieren. Beim langen Kochen mit Essigsäure-anhydrid und einem Stückchen Natriumacetat konnte nur das Triacetylderivat erhalten werden. Brom wird nur sehr langsam addiert. Beim Erwärmen mit einer Brom-Chloroform-Lösung färbt sich das Gemisch tief rot unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Zum Beweise der angenommenen Strukturformel wurde der Erythrit mit Ätzkali erhitzt. A. Faworski hat nämlich festgestellt²⁾, daß Acetylen-

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 1367.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 647.