

226. M. Busch und Karl Schulz: Zur katalytischen Reduktion von Nitroverbindungen.

[Aus d. Institut für angewandte Chemie d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 10. April 1929.)

Über die Vorgänge bei der katalytischen Hydrierung von Nitroverbindungen mit molekularem Wasserstoff liegen bereits eine Reihe von Untersuchungen vor. Hier sei als einschlägig auf die Arbeiten von Paal und Amberger¹⁾, sowie von Skita und Meyer²⁾ hingewiesen, die aus Nitro-benzol durch Einleiten von Wasserstoff in kolloide Lösungen von Palladium oder Platin Anilin als Endprodukt erhielten, während K. Brand und Jos. Steiner³⁾ als Katalysator palladierte Tierkohle verwendeten und feststellten, daß in neutraler Lösung als primäre Reduktionsprodukte β -Arylhydroxylamine gebildet werden und dann je nach den Versuchsbedingungen die übrigen Reduktionsstufen der Nitro-benzole entstehen können.

Wir haben zur Reduktion von Nitro-benzolen das für die Eliminierung von organisch gebundenem Halogen mit Erfolg angewandte Hydrierungsverfahren⁴⁾ herangezogen, bei dem als Katalysator palladiertes Calciumcarbonat und als Wasserstoffquelle Hydrazin, d. h. die durch Palladium eingeleitete Katalyse des Diamids, dient. Diese Methode bietet den Vorteil, daß sie denkbar einfach in der Ausführung und die Reaktionsgeschwindigkeit eine sehr hohe ist, allerdings ist man an ätzalkalische Lösung gebunden, mit deren Konzentration die gewünschte Zerlegung des Hydrazins in Stickstoff und Wasserstoff in Zusammenhang steht. Unter diesen Umständen war zunächst zu erwarten, daß die auch sonst in alkalischen Medien resultierenden Reduktionsprodukte der Nitro-benzole, d. h. Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Verbindungen, anfallen würden. Tatsächlich konnten wir aus Nitro-benzol in kürzester Frist Azoxybenzol in einer Reinheit und Ausbeute erhalten, wie dies bei anderen Verfahren bisher nicht möglich war.

Wir haben nun zunächst beim Nitro-benzol die günstigsten Bedingungen für die Hydrierung zum Azoxybenzol ermittelt und diese, um vergleichbare Resultate zu erhalten, unseren weiteren Versuchen mit Nitro-benzol-Derivaten zugrunde gelegt; dabei konnten wir gleichzeitig den Einfluß verfolgen, den Änderungen in den Faktoren des Reduktionsgemisches hervorrufen. Man arbeitet zweckmäßig in 5-proz. alkohol. Kali bei Siedetemperatur. Der Katalysator — 1-proz. palladiertes Calciumcarbonat — wurde meist zur Hälfte gleich, der Rest in 2—3 Portionen während der Operation eingetragen. Die Menge des Katalysators beeinflußt ganz erheblich den zeitlichen wie qualitativen Verlauf der Reduktion. Hydrazin-Hydrat ist natürlich stets in reichlichem Überschuß zu verwenden, zumal dieses nur zum Teil der Katalyse anheimfällt. Wie hier gleich bemerkt sei, leistet als Gas eingeleiteter Wasserstoff in unserem Falle nicht entfernt die Dienste wie Hydrazin. Von bemerkenswertem Einfluß auf die Reduktionswirkung

1) B. **38**, 1406, 2414 [1905].

2) B. **45**, 3579 [1912].

3) B. **55**, 875 [1922]; hier auch Literatur-Angaben.

4) Busch, Ztschr. angew. Chem. **38**, 519 [1925].

ist die Natur des Lösungsmittels, und zwar verläuft der Prozeß in Methylalkohol weit energischer als in Äthylalkohol⁴⁾. Während z. B. aus Nitrobenzol in Äthylalkohol, wie bereits bemerkt, bei bestimmten Verhältnissen ausschließlich Azoxybenzol entsteht, erhält man in Methylalkohol unter den gleichen Bedingungen Azobenzol. Erhöht man die Menge des Katalysators, so geht die Reduktion bis zum Hydrazobenzol und weiterhin bis zum Anilin, von dem wir bei solchem Versuch 50% der berechneten Menge vorfanden.

Die Erscheinung der erhöhten Reduktionswirkung in Methylalkohol ließ sich in allen Fällen beobachten; sie muß mit der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in Zusammenhang stehen, denn durch entsprechende Verdünnung von Äthylalkohol mit Wasser lassen sich ähnliche Verhältnisse wie beim Methylalkohol schaffen. Man wird danach annehmen, daß eine partielle Dissoziation des Nitrobenzols, sei es in Form eines Hydrats oder Alkoholats, in der Lösung erfolgt und die ionisierte Nitroverbindung, d. h. das Ion $R:NOO'$ dem Angriff des Wasserstoffs leichter zugänglich ist. Mit dieser Annahme stehen unsere weiteren Beobachtungen in bestem Einklang. Nitroverbindungen, die zur tautomeren Umlagerung, Bildung von Pseudosäuren, neigen, werden viel leichter und auch weitgehender, meist direkt bis zum Amin, reduziert. Aus *o*- und *p*-Nitrophenol bekamen wir ganz glatt — und zwar ohne erhöhte Zugabe von Katalysator — die entsprechenden Amino-phenole, in Methylalkohol in gleicher Weise auch die *m*-Verbindung, so daß man der Methode hier sogar eine gewisse präparative Bedeutung beimessen kann. Von Nitro-sulfonsäuren lieferte das *m*-Derivat fast ausschließlich die Amino-säure. Ähnliche Verhältnisse fanden wir bei den Nitranilinen. *o*- und *p*-Nitranilin gaben die entsprechenden Phenylendiamine, das *m*-Isomere bildet in Äthylalkohol noch die Azoxyverbindung, während in Methylalkohol ebenfalls das Diamin resultiert.

Wir hegen keinen Zweifel, daß auch in den vorliegenden Fällen die Reduktion zum Amin über die bekannten bimolekularen Zwischenstufen verläuft. Hinsichtlich des Verhaltens der letzteren bei der weiteren Reduktion fanden wir übrigens, daß unter gleichen Bedingungen Azoxybenzol nahezu quantitativ und Azobenzol zu etwa 50% zu Hydrazobenzol hydriert wurden, während Hydrazobenzol selbst fast unverändert aus dem gleichen Versuch hervorging, d. h. Anilin nur in geringem Betrage entstand. Mit dieser Indifferenz des Hydrazobenzols gegen Wasserstoff, die auch Brand und Steiner (l. c.) festgestellt haben, steht scheinbar im Widerspruch, daß Nitrobenzol bis zu 50% der theoretisch möglichen Menge Anilin bei unserem Verfahren liefern kann, wie oben bereits angeführt wurde. Die Versuche sind aber nicht ganz gleich zu bewerten, da im letzten Falle die Menge des Katalysators eine erheblich höhere war.

Bei den Nitro-toluolen ist die Stellung der Methylgruppe von wesentlichem Einfluß auf den Grad der Hydrierung, und zwar derart, daß die Wasserstoff-Aufnahme vom *o*- über *m*- zum *p*-Derivat steigt; so wurde in Äthylalkohol im ersten Fall Azoxy-, im zweiten Fall Azo- und im dritten ein Gemisch von Azo- und Hydrazo-toluol erhalten, durchweg in guten Ausbeuten.

⁴⁾ Diese Beobachtung wurde zuerst gelegentlich einer Untersuchung über die Reduktion von Halogenbenzolen von W. Schmidt gemacht, über die demnächst berichtet wird. Busch.

Die energischere Reduktionswirkung in Methylalkohol kommt hier besonders deutlich zum Ausdruck, allerdings nicht ganz im Sinn obiger Folge. *o*-Nitro-toluol lieferte in vorzüglicher Ausbeute *o*-Toluidin, *m*-Nitro-toluol dagegen *m*-Hydrazotoluol und *m*-Toluidin, während die *p*-Nitroverbindung ein Gemisch von *p*-Azo- und *p*-Hydrazo-toluol, sowie *p*-Toluidin ergab.

Schließlich haben wir noch einige Halogen-nitro-benzole zu unseren Versuchen herangezogen, da hier nicht nur der Einfluß der Stellung, sondern auch die Einwirkung des Wasserstoffs auf beide Substituenten in Frage kam. Unserer Erwartung entsprechend, greift der Wasserstoff zunächst an der Nitrogruppe an, wobei gleichzeitig eine erhöhte Reaktionsfähigkeit durch die Gegenwart des Halogens in Erscheinung tritt. Die Untersuchung wird hier einigermaßen dadurch erschwert, daß unter unsern Bedingungen, die wir des Vergleichs halber zunächst nicht variieren wollten, wie schon bei den Nitro-toluolen häufig verschiedene Reduktionsstufen nebeneinander anfallen. Wir konnten aber zweifelsfrei feststellen, daß die Bildung von Azoxyderivaten hier ganz zurücktritt, nur in einem Falle — beim *p*-Brom-nitro-benzol — erhielten wir ein solches als Hauptprodukt, und zwar wohl deshalb, weil dieses Dibrom-azoxybenzol infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgeschieden und damit der weiteren Reduktion entzogen wird. Im übrigen überwiegen beim Operieren in Äthylalkohol die Halogen-azobenzole, in Methylalkohol entstehen daneben wechselnde Mengen von Halogen-anilinen und selbst Anilin; aus *o*-Brom-nitro-benzol wurde letzteres sogar als Hauptprodukt gewonnen. Die von Zechmeister⁶⁾ bei der Reduktion der Chlor-nitro-benzole mit Magnesium und Salmiak beobachtete geringere Reaktionsfähigkeit der *o*- gegenüber der *p*-Verbindung erscheint hier in das Gegenteil umgeschlagen, wahrscheinlich weil in unserem Falle, wie oben angedeutet, die Dissoziationsverhältnisse in der Lösung das Bild ändern.

Beschreibung der Versuche.

Bereitung des Katalysators.

Zu einer Aufschlammung von 100 g Calciumcarbonat läßt man unter Umschütteln die mit einigen Tropfen verd. Salzsäure versetzte Lösung von 1.66 g Palladiumchlorür in 100 ccm Wasser zutropfen. Dann wird das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Palladium niedergeschlagen ist, d. h. die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Nachdem das durch Palladiumhydroxyd bräunlich gefärbte Carbonat bis zum Verschwinden der Halogenreaktion ausgewaschen ist, wird es an der Luft, vor Staub geschützt, getrocknet.

Versuche mit Nitro-benzol.

5 g Nitro-benzol wurden in 100 ccm Alkohol, in dem 5 g Ätzkali gelöst waren, aufgenommen — von etwa vorhandenem Kaliumcarbonat muß unbedingt abfiltriert werden, da dieses sich sonst auf den Katalysator legt und dessen Wirkung beeinträchtigt —, 3 g Katalysator und 2 g Hydrazin-Hydrat hinzugefügt und 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde der Alkohol zur Hälfte abdestilliert und

⁶⁾ B. 59, 867 [1926].

nun die Flüssigkeit mit reichlich Wasser verdünnt, wobei eine dunkelgelbe, feste Masse zur Abscheidung kam, die sich als fast reines Azoxybenzol erwies. Ausbeute 4 g, d. h. nahezu quantitativ. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielten wir lange, gelbe Nadeln, die den Schmp. 36° des Azoxybenzols aufwiesen.

Leitet man bei obigem Versuch unter Weglassung des Hydrazins unter sonst gleichen Bedingungen Wasserstoff-Gas bei gewöhnlicher Temperatur ein, so wird das Nitrobenzol kaum angegriffen, bei Siedetemperatur resultiert ein harziges, stark nach Nitrobenzol riechendes Produkt. — Um die Wirkung des alkoholischen Kalis als solchem hier festzustellen, wurden 5 g Nitrobenzol in 100 ccm 5-proz. alkoholischen Kalis 1 Stde. gekocht, der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und nun mit Wasser gefällt; dabei fiel ein harziges Produkt an, aus dem ein einheitlicher Körper nicht zu isolieren war. — Zinin⁷⁾ hat bekanntlich als erster Azoxybenzol ebenfalls aus Nitrobenzol und alkohol. Kali, aber unter anderen Bedingungen, gewonnen, und zwar errechnet sich aus seiner Angabe eine Ausbeute von 62%.

Die weiteren Versuche bezweckten, die Reduktion bis zum Azo- und Hydrazobenzol zu führen. Längeres Kochen der Reaktionsflüssigkeit (2 Stdn.) beeinträchtigte durch teilweise Verharzung des Materials nur die Ausbeute an Azoxybenzol; andererseits fanden wir, daß unter den oben angegebenen Konzentrations-Verhältnissen die Reduktion des Nitrobenzols zu Azoxybenzol schon nach 1/2-stdg. Kochen beendet war. Erhöht man dagegen die Menge des Katalysators und des Hydrazins, so geht die Reduktion bis zum Hydrazobenzol.

5 g Nitrobenzol wurden in 100 ccm 5-proz. alkoholischem Kali mit 6 g Katalysator und 4 g Hydrazin-Hydrat 1 Stde. gekocht, wobei von dem Katalysator je die Hälfte zu Beginn der Operation und nach 1/2 Stde., das Hydrazin in 4 Portionen zugegeben wurde. Nach dem Entfernen des Katalysators wurde die Flüssigkeit in ca. 2 l ausgekochtes Wasser gegossen, wobei fast farbloses Hydrazobenzol ausgeschieden wurde. Nach Umkrystallisieren aus Ligroin erschien es vollkommen farblos und vom Schmp. 126°. Ausbeute 87%. In dem wäßrig-alkoholischen Filtrat konnte etwas Anilin nachgewiesen werden.

Bei anderen Versuchen wurde die alkoholische Reaktionsflüssigkeit zum größeren Teil abdestilliert und die Lösung zum Krystallisieren beiseite gestellt; über Nacht hatten sich farblose Blättchen (Hydrazobenzol) und eine geringe Menge roter Kryställchen abgesetzt, welche letztere als Azobenzol erkannt wurden und zweifellos durch Oxydation in der Lösung entstanden waren, ein Vorgang, der bei dem vorhergehenden Versuch vermieden wurde. Die Ausbeute an Hydrazobenzol schwankte bei mehreren Versuchen um 90% der berechneten.

Reduktion in Methylalkohol.

5 g Nitrobenzol in 100 ccm Methylalkohol mit 5 g Ätzkali, 2 g Hydrazin-Hydrat und 3 g Katalysator werden 1 Stde. gekocht. Die Reaktionsflüssigkeit liefert auf Zusatz von reichlich Wasser einen orangefarbenen Niederschlag, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in roten Blättchen anfiel und sich als reines Azobenzol erwies. Ausbeute 62%.

Den gleichen Effekt erreicht man bei Verwendung von verd. Äthylalkohol. Nimmt man unter sonst gleichen Bedingungen auf 85 ccm 96-proz.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [1] 36, 93 [1845].

Alkohol 15 ccm Wasser, so erhält man ein Gemisch von Azoxy- und Azobenzol, bei 70 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser entstand dagegen fast reines Azobenzol in einer Ausbeute von 80%.

Auf Grund der Beobachtung, daß bei der Reduktion auch Anilin entsteht, haben wir einen weiteren Ansatz mit 10 g Katalysator gemacht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde in viel ausgekochtes Wasser gegossen, wobei Hydrazobenzol in einer Ausbeute von 40% anfiel, dem durch Petroläther geringe Mengen Azobenzol entzogen werden konnten. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Lauge übergossen und das abgeschiedene, deutlich nach Anilin riechende Öl mit Äther aufgenommen. Ausbeute an Anilin, das über das salzsaure Salz leicht zu reinigen war, 50% der berechneten.

Azoxybenzol wie Azobenzol werden in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Hydrazin bei Gegenwart von Palladium zu Hydrazobenzol reduziert, und zwar unter den gleichen Bedingungen Azoxybenzol in einer Ausbeute von 96%, Azobenzol in einer solchen von nur 50% Hydrazobenzol.

Schließlich stellten wir noch einen Versuch an, um festzustellen, wie weit Hydrazobenzol noch Wasserstoff aufzunehmen vermag: 2 g Hydrazobenzol wurden in 100 ccm 5-proz. alkohol. Kali mit 2 g Hydrazin und 3 g Katalysator 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol wurde nach Entfernen des Katalysators größtenteils abdestilliert und nun das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf abgetrieben. Dabei ging ein rotes, bald erstarrendes Öl, Azobenzol (0.5 g), über, außerdem ließ sich im Destillat Anilin nachweisen. Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten reines Hydrazobenzol (0.8 g) aus; jedenfalls erreicht die Bildung von Anilin nur einen geringen Betrag. Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns noch, daß Hydrazobenzol bei der Destillation mit Wasserdampf keine Zerlegung in Anilin und Azobenzol erfährt, auch nicht in alkalischer Lösung.

Nitro-toluole.

Die Versuche wurden durchweg so angestellt, daß auf 5 g Nitroverbindung in 100 ccm Alkohol mit 5 g Kaliumhydroxyd 2 g Hydrazin und 3 g Katalysator kamen und 1 Stde. gekocht wurde.

a) Versuche in Äthylalkohol.

o-Nitro-toluol, in der eben angegebenen Weise behandelt, ergab *o*-Azoxytoluol (Schmp. 59–60°) in einer Ausbeute von 97%. Von der Reaktionsflüssigkeit wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert, wobei die Hauptmenge des Azoxytoluols als gelbes, bald erstarrendes Öl hinterblieb. Aus dem Filtrat wurden mit Wasser die letzten Anteile des Azoxytoluols gefällt.

Über die Gewinnung von *o*-Azoxytoluol liegt nur eine Angabe von Klinger und Pitschke⁸⁾ vor, die es aus *o*-Nitro-toluol und Natriummethylat herstellten. Ein nach dieser Vorschrift angestellter Versuch ergab nur eine sehr geringe Ausbeute an Azoxyverbindung.

⁸⁾ B. 18, 2554 [1885].

Aus *m*-Nitro-toluol wurde *m*-Azotoluol in einer Ausbeute von 95% erhalten. Durch Abdestillieren der größeren Menge des Alkohols von der Reaktionsflüssigkeit ließ sich das *m*-Azotoluol am zweckmäßigsten isolieren; es hinterblieb als ölige, bald krystallin erstarrende Masse vom Schmp. 54–55°.

p-Nitro-toluol: Gießt man die Reaktionsflüssigkeit in etwa 1½ l Wasser, so scheidet sich eine feste, gelbe Masse ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 133° aufwies. Dieser stimmt mit dem des *p*-Hydrazotoluols überein, doch deutet die gelbe Farbe des umkrystallisierten Produktes darauf hin, daß bereits ein teilweiser Übergang des als sehr unbeständig bekannten *p*-Hydrazotoluols in *p*-Azotoluol stattgefunden hatte. Ausbeute 92%.

b) Versuche in Methylalkohol.

Behandelte man *o*-Nitro-toluol unter sonst gleichen Bedingungen in Methylalkohol, so entstand nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Methylalkohols auf Zusatz von reichlich Wasser eine milchige Trübung. Das ölige Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, der Auszug getrocknet und der Äther abdestilliert. Das Öl zeigte den Sdp. 197° und erwies sich als *o*-Toluidin, das auch als salzsaures Salz (Schmp. 213°) identifiziert wurde. Ausbeute 82%.

m-Nitro-toluol: Die Abscheidung des Reaktionsproduktes geschah in der gleichen Weise wie beim *o*-Nitro-toluol; man erhielt auch hier ein Öl, dessen ätherische Lösung mit gasförmiger Salzsäure ein Krystallgemisch lieferte, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther deutlich haarfeine Nadeln neben derben Krystallen erkennen ließ. Beim fraktionierten Krystallisieren aus Alkohol mit wenig Äther wurde zunächst eine geringe Menge derber Krystalle vom Schmp. 202° erhalten — es handelt sich um salzsaures *m*-Toluidin (Schmp. 203°) —, alle weiteren Krystall-Fractionen stellten jedoch Gemische der Nadeln und derben Krystalle dar. Da sich diese Proben an der Luft bald blau färbten, sind die Nadeln wahrscheinlich mit dem salzsauren *m*-Toluidin⁹⁾ identisch. Das Vorhandensein des letzteren läßt auf die Bildung von *m*-Hydrazotoluol schließen, das mit Salzsäure die bekannte Umlagerung in Toluidin erfährt.

p-Nitro-toluol lieferte beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit ein Gemisch von *p*-Azo- und *p*-Hydrazotoluol in einer Ausbeute von 22%. Aus dem alkohol. Filtrat konnte *p*-Toluidin in einer Ausbeute von 30% isoliert werden.

m-Nitro-benzol-sulfonsäure.

5 g nitro-benzol-sulfonsaures Natrium wurden in 100 ccm 5-proz. alkoholischem Kali und 50 ccm Wasser, mit 3 g Katalysator und 2 g Hydrazin 1 Stde. gekocht; der Katalysator wurde mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus dem rötlichgelben Filtrat hatten sich über Nacht farblose Blättchen abgeschieden, die sich als *m*-amino-benzol-sulfonsaures Salz erwiesen. Durch Eindampfen der Flüssigkeit wurden noch weitere Mengen

⁹⁾ B. 22, 837 [1889].

dieses Salzes gewonnen; Gesamtausbeute 60%. Die *m*-Amino-benzol-sulfonsäure fiel aus einer nicht zu verdünnten wäßrigen Lösung des Salzes in schön ausgebildeten Tafeln an.

Halogen-nitro-benzole.

o-Chlor-nitro-benzol.

a) Versuch in Äthylalkohol: Die stark eingeeengte alkohol. Reaktionsflüssigkeit lieferte auf Zusatz der etwa 5-fachen Menge Wasser eine rotbraune Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 128–130° zeigte und sich als *o,o'*-Dichlor-azobenzol identifizieren ließ. Ausbeute 50%. Aus dem noch trüben Filtrat wurde mittels Wasserdampf-Destillation ein gelb gefärbtes Öl erhalten, das durch seine Benzoylverbindung (Schmp. 104°) als *o*-Chlor-anilin erkannt wurde. Ausbeute 17%.

b) Versuch in Methylalkohol: Es wurden im wesentlichen die gleichen Reduktionsprodukte wie bei dem Versuch in Äthylalkohol erhalten: 37% *o,o'*-Dichlor-azobenzol und etwa 30% eines Gemisches aus *o*-Chlor-anilin und Anilin (Trennung über die Benzoylverbindung).

o-Brom-nitro-benzol.

a) Versuch in Äthylalkohol: Aus der eingeeengten Reaktionsflüssigkeit wurde durch Wasserdampf ein öliges, bald erstarrendes Produkt übergetrieben, das sich durch seine Benzoylverbindung (Schmp. 109–110°) als *o*-Brom-anilin zu erkennen gab. Ausbeute 25–30%.

b) Versuch in Methylalkohol: Wasserdampf-Destillation lieferte aus der Reaktionsmasse diesmal Anilin in einer Ausbeute von fast 70%, während der wäßrige Rückstand eine geringe Menge einer braunen, festen Masse abschied, die unscharf bei 170–190° schmolz; vermutlich unreines *o,o'*-Dibrom-azobenzol (Schmp. 187°).

m-Brom-nitro-benzol.

Der Versuch in Äthylalkohol ergab in der Hauptsache *m,m'*-Dibrom-azobenzol (85–90%)¹⁰⁾, das nach der Wasserdampf-Destillation als braune, feste Masse hinterblieb (mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 123–125°), während aus dem Destillat etwa 10% *m*-Brom-anilin erhalten wurde; dagegen führte die Reduktion in Methylalkohol zum *m,m'*-Dibrom-hydrazobenzol¹¹⁾, das in einer Ausbeute von fast 50% nach der Wasserdampf-Destillation in der Reaktionsmasse zurückblieb – aus Alkohol gelbliche Prismen, Schmp. 107–109° –; im wäßrigen Destillat fanden sich etwa 20% Anilin vor.

p-Brom-nitro-benzol.

a) Versuch in Äthylalkohol: Die Wasserdampf-Destillation der stark eingeeengten Reaktionsflüssigkeit – es war in diesem Falle ein gründliches Auswaschen des Katalysators mit heißem Alkohol erforderlich – lieferte etwa 10% *p*-Brom-anilin (Benzoylverbindung: Schmp. 202°), während aus der rückständigen Reaktionsmasse etwa 80% *p,p'*-Dibrom-azobenzol gewonnen wurden (aus Chloroform: gelbe Blättchen, Schmp. 202–204°).

¹⁰⁾ Beilst., IV, 1349.

¹¹⁾ Beilst., IV, 1497.

b) Versuch in Methylalkohol: Da die Hauptmenge des Reaktionsproduktes am Katalysator haftete, mußte dieser mit Methylalkohol extrahiert werden. Aus der stark eingeeengten Lösung wurde mit Wasserdampf ein Öl übergetrieben, das sich als Anilin erwies (etwa 25%). Der mit viel Wasser versetzte Kolben-Rückstand schied ein festes, rotbraunes Produkt ab, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 172–175° aufwies und sich als *p, p'*-Dibrom-azoxybenzol identifizieren ließ.

Nitraniline.

o-Nitranilin: Die Reduktion in äthylalkoholischer Lösung führte zum *o*-Phenylendiamin, das aus der stark eingeeengten Reaktionsflüssigkeit mit Wasser abgeschieden wurde und nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Ausbeute etwa 90%.

In analoger Weise entstand aus *p*-Nitranilin *p*-Phenylendiamin, das sich größtenteils schon beim Erkalten der eingeeengten alkohol. Reaktionsflüssigkeit abschied (Schmp. 141°).

Anders verhielt sich *m*-Nitranilin: Bei der in Äthylalkohol ausgeführten Reduktion wurde durch Einengen der alkohol. Flüssigkeit ein Produkt in gelben Nadeln erhalten, das sich als *m*-Azoxyanilin¹²⁾ (Schmp. 155–159°) erkennen ließ. Ausbeute 70%. Arbeitete man in Methylalkohol, so lieferte die Reaktionsflüssigkeit auf Zusatz von Wasser zunächst geringe Mengen *m*-Azoxyanilin (etwa 15%), während das wäßrige Filtrat *m*-Phenylendiamin enthielt, das in Form der Dibenzoylverbindung (Schmp. 240°) isoliert wurde.

Nitro-phenole.

o-Nitro-phenol, in äthylalkoholischer Lösung reduziert, lieferte *o*-Amino-phenol in fast quantitativer Ausbeute. Das Reaktionsprodukt wurde der stark eingeeengten, mit Wasser verd. Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch Äther entzogen; dieser Auszug lieferte beim Verdunsten des Solvens eine braune, glänzende Krystallmasse, aus der durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Kohle das Amino-phenol in schwach gelblichen Blättchen vom Schmp 174° erhalten wurde.

In gleicher Weise entstand aus *p*-Nitro-phenol *p*-Amino-phenol, jedoch war $\frac{1}{4}$ der Nitroverbindung unverändert geblieben. Das eingedampfte Filtrat vom Katalysator gab beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure einen dunkelbraunen Niederschlag, aus dem die Benzoylverbindung des *p*-Amino-phenols (aus Alkohol farblose Nadeln, Schmp. 227°) zu gewinnen war. Der ätherische Auszug der sauren Reaktionsflüssigkeit hinterließ ein braunes, bald erstarrendes Öl, aus dem beim Erhitzen die farblosen Nadeln des Ausgangsmaterials sublimierten. Der größte Teil des entstandenen *p*-Amino-phenols, war in der sauren, wäßrigen Flüssigkeit verblieben; diese wurde mit Lauge übersättigt, mit Benzoylchlorid geschüttelt und so weitere 50% des *p*-Amino-phenols in Form der Benzoylverbindung isoliert (Gesamtausbeute etwa 70%).

m-Nitro-phenol: Der Reduktionsversuch in Äthylalkohol führte zum *m, m'*-Dioxy-azobenzol, das in dem Äther-Auszug der angesäuerten, mit Wasser versetzten Reaktionsflüssigkeit enthalten war; es hinterließ

¹²⁾ B. 30. 2934 [1897].

beim Abdestillieren des Äthers als dunkelbraunes, langsam erstarrendes Öl. Aus viel Wasser umkrystallisiert, erhält man bronzeglänzende, grünstichige Nadeln vom Schmp. 182°, die konz. Schwefelsäure braunrot färben. Diese Eigenschaften stimmen mit den in der Literatur¹²⁾ angegebenen überein.

Der Versuch in Methylalkohol lieferte aus dem Äther-Auszug *m*-Amino-phenol in einer Ausbeute von fast 70%; es wurde als salzsaures Salz (Schmp. 229°) isoliert.

Pikrinsäure lieferte jeweils dunkle, ölige oder verharzte Reaktionsprodukte, die nicht weiter untersucht wurden.

p-Nitro-anisol: a) Versuch in Äthylalkohol: Schon beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schied sich eine gelbliche Krystallmasse ab, dann wurde mit Wasser verdünnt, bis keine Fällung mehr erfolgte. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz das in hellgelben Blättchen angefallene Produkt bei 128° klar ab, nachdem es bereits bei 105° zu einer trüben Schmelze erweicht war. Diese Eigenschaften stimmen mit den in der Literatur¹³⁾ beschriebenen des *p*-Azoxyanisols überein. Ausbeute 60–70%.

Versuch in Methylalkohol: Die eingeengte Reaktionsflüssigkeit gab zunächst auf Wasser-Zusatz geringe Mengen *p*-Azoxyanisol, während aus dem Äther-Auszug der wäßrigen Flüssigkeit fast 60% *p*-Anisidin (Schmp. 57°) gewonnen wurden.

***o*-Nitro-benzaldehyd.**

Der Versuch mit *o*-Nitro-benzaldehyd verlief insofern negativ, als bei der Reduktion nur Azobenzoesäure entstand, die sich indessen auch unter der Einwirkung von starkem Alkali schon bildet.

***p*-Nitro-benzoesäure.**

Das in Alkohol schwer lösliche Reaktionsprodukt wurde vom Katalysator als Kaliumsalz festgehalten, aus dem es mit heißem Wasser herausgelöst wurde. Auf Zusatz von verd. Salzsäure schied sich *p*-Azoxybenzoesäure gallertartig ab.

Nitrosoverbindungen.

Nitroso-benzol lieferte Azobenzol in fast quantitativer Ausbeute.

p-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin: a) in Äthylalkohol: Das Reaktionsprodukt wurde durch Auskochen des Katalysators mit Chloroform und Einengen der Lösung in stahlblau glänzenden Nadeln vom Schmp. 243° erhalten und als Tetramethyl-*p*, *p'*-diamino-azoxybenzol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{O}) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, erkannt. Ausbeute 70–80%. — b) in Methylalkohol: Dem Katalysator konnte mit siedendem Alkohol etwas Tetramethyl-diamino-azoxybenzol entzogen werden, das mit einem niedriger schmelzenden und leichter löslichen Körper verunreinigt war und durch fraktioniertes Lösen mit Alkohol von diesem getrennt wurde. Als Hauptreaktionsprodukt fanden wir indessen *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin, das aus dem Äther-Auszug der mit viel Wasser versetzten Stammflüssigkeit in einer Ausbeute von 60% anfiel.

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 68, 476; C. 1904, I 443.

¹³⁾ Beilst., IV, 1342.