

Eine eigenartige Bildungsweise des Nitrobenzols aus dem *m*-Dinitrobenzol

von

Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1909.)

Vor ungefähr drei Jahren haben Meisenheimer und Patzig¹ mitgeteilt, daß *m*-Dinitrobenzol bei der Einwirkung von Hydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Alkali 2,4-Dinitroanilin und *m*-Dinitro-*m*-phenylendiamin liefert. Es war also unter diesen Versuchsbedingungen Eintritt von Aminogruppen in das Molekül des *m*-Dinitrobenzols erfolgt.

Die Einwirkung des Hydroxylamins in wässrig-alkalischer Lösung auf das *m*-Dinitrobenzol hatte bereits früher O. W. Schultze² untersucht. Es ist ihm nicht gelungen, Produkte dieser Reaktion zu fassen. Ich habe gefunden, daß hierbei Nitrobenzol entsteht.

25 g *m*-Dinitrobenzol werden mit 30 g Hydroxylaminchlorhydrat, 300 cm³ doppeltnormaler Kalilauge und 150 cm³ Wasser am Rückflußkühler allmählich erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Man erkennt dies an der intensiven braunen Verfärbung des Gemisches, dem lebhaften Aufsieden und der Entwicklung von Ammoniak. Um ein Herausspritzen durch den Rückflußkühler zu vermeiden, muß die Flamme entfernt werden, bis das Reaktionsgemisch sich beruhigt hat. Man erhält hierauf noch kurze Zeit im

¹ Berl. Ber. 39, 2533 u. f.

² Berl. Ber. 29, 2288.

Sieden. Die Reaktion ist nach einer halben Stunde (vom Beginn des Erhitzens an gerechnet) beendet. Man kühlt den Kolbeninhalt ab, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und bläst das gebildete Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Man wechselt die Vorlage, wenn die übergehenden Öltröpfchen zu erstarren beginnen. Das Öl wird mit Äther gesammelt, mit Chlorcalcium getrocknet und schließlich rektifiziert. Bei der Destillation des rohen Nitrobenzols beobachtet man stets Zersetzungserscheinungen. Die Flüssigkeit färbt sich noch vor erreichter Siedetemperatur braun, stößt schwere, weiße Dämpfe aus und schließlich destilliert beim Siedepunkt des Nitrobenzols ein braunes Öl über. Im Destillierkölbchen bleibt eine voluminöse Kohle zurück, in welcher noch Nitrobenzol aufgesaugt ist. Man entfernt dieselbe aus dem Kölbchen, vereinigt sie mit dem Destillat und bläst aus der Mischung das Nitrobenzol neuerlich mit Wasserdampf ab. Auch nach der Reinigung durch diese zweite Wasserdampfdestillation erhält man nur ein Produkt, das beim Fraktionieren geringe Zersetzungserscheinungen zeigt. Vollkommen reines, unzersetzt und konstant bei 202 bis 203° (unkorr.) siedendes Nitrobenzol läßt sich durch eine dritte Wasserdampfdestillation gewinnen.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ergab:

0·0303g Substanz lieferten beim Vergasen im Anilindampf eine Druckerhöhung von 247·5 mm Paraffinöl (Konstante für Anilin 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$\begin{array}{r}
 \text{Berechnet für} \\
 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \\
 \hline
 m \dots \dots \dots 129 \cdot 7 \qquad \qquad \qquad 123
 \end{array}$$

Bei der Reduktion liefert es Anilin vom richtigen Siedepunkt, das auch noch durch die Chlorkalkprobe von Runge und durch Überführung in das bei 154° schmelzende Sulfo-carbanilid identifiziert wurde.

Aus 20g *m*-Dinitrobenzol erhält man etwa 3g rohes Nitrobenzol.

Bei dem im Vorangehenden beschriebenen Verfahren zur Gewinnung des Nitrobenzols wird die alkalische Flüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser sogleich mit Wasserdampf destilliert. Es ist aber auch versucht worden, das Reaktionsgemisch erst nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abzudestillieren. Doch auch in diesem Falle erhält man ein Rohprodukt, das beim Destillieren Zersetzungserscheinungen zeigt.

Gegen die voranstehenden Ausführungen ließe sich einwenden, daß das Nitrobenzol möglicherweise gar nicht in dem rohen Öl, das bei der Reaktion entsteht, enthalten ist, sondern erst bei der Destillation desselben sich bildet. Indessen läßt sich schon aus dem intensiven Nitrobenzolgeruch des Rohproduktes schließen, daß es Nitrobenzol enthält. Mit Bestimmtheit geht dies übrigens daraus hervor, daß auch bei der Reduktion des Rohproduktes Anilin entsteht. Ob sich andererseits auch etwas Nitrobenzol erst bei der Destillation bildet, soll vorläufig dahingestellt bleiben.

Ich will ferner noch erwähnen, daß ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, daß das verwendete *m*-Dinitrobenzol kein Nitrobenzol als Verunreinigung enthielt. Auch wurde festgestellt, daß die Einwirkung von reinem Alkali auf das *m*-Dinitrobenzol kein Nitrobenzol liefert.

Die Übertragung der hier beschriebenen Reaktion auf andere Nitroverbindungen sowie ihre theoretische Deutung bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten.
