

331. Richard Willstätter und Heinrich Kubli: Über die Reduktion von Nitroverbindungen nach der Methode von Zinin.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Schweizerischen
Polytechnikums in Zürich.]

(Eingeg. am 13. Mai 1908; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

N. Zinin¹⁾ hat im Jahre 1842 die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu den Aminen mit Hilfe von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung ausgeführt. Dieses Verfahren erweist sich auch als sehr geeignet für die Gewinnung der Aryl-hydroxylamine. Während man zur Darstellung des Anilins die Reduktion nach Zinin zuerst einen Tag lang in der Kälte und dann unter Kochen vornimmt, braucht man nur den Prozeß nach der Einwirkung in der Kälte zu unterbrechen, um die Nitroverbindung fast quantitativ in das β -Hydroxylaminderivat verwandelt zu finden. Gegenüber der Reduktion mit Zinkstaub, mit welcher E. Bamberger²⁾ und A. Wohl³⁾ das Phenylhydroxylamin entdeckt haben, bietet die Anwendung von Schwefelammonium den Vorteil, daß die Reaktion mit gelöstem Nitrobenzol ausgeführt wird; dadurch wird die Verarbeitung größerer Portionen erleichtert.

Bisher war nur bei einigen komplizierteren Nitrokörpern unter gewissen Bedingungen die Reduktion mit Schwefelwasserstoff zu Hydroxylaminen beobachtet worden. J. B. Cohen und H. D. Dakin⁴⁾ haben nämlich aus Trinitrobenzol und Trinitrotoluol mittels Schwefelwasserstoff bei Gegenwart einer Spur Ammoniak die entsprechenden Dinitrohydroxylamine erhalten, und unter denselben Bedingungen isolierten J. B. Cohen und D. McCandlish⁵⁾ einige weitere Hydroxylamine bei der Reduktion von Chlornitroverbindungen und Dinitrobenzoesäureestern.

Phenyl-hydroxylamin.

In die Lösung von 20 g Nitrobenzol in 120 ccm absolutem Alkohol leiteten wir unter Kühlen mit Eis zuerst Ammoniak bis zur Sättigung ein und dann einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff. Die Flüssigkeit wurde orangefarbig und setzte eisblumenähnliche, farb-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] **27**, 140 [1842].

²⁾ Diese Berichte **27**, 1397, 1549 [1894].

³⁾ Diese Berichte **27**, 1434 [1894] und D. R. P. 84138 vom 13. März 1893.

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **81**, 26 [1902].

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **87**, 1257 [1905].

lose Krystalle von Ammoniumsulfhydrat ab. Wenn die Ausscheidung das ganze Flüssigkeitsvolumen erfüllte, hörten wir mit dem Einleiten des Gases auf und ließen über Nacht in der Kälte stehen. Zur Isolierung des Phenylhydroxylamins versetzten wir mit 200 ccm Äther, wodurch das gelöste Schwefelammonium zum größten Teil gefällt wurde. Das gelbe Polysulfid¹⁾ wurde abfiltriert und wiederholt mit Äther gründlich gewaschen, da es Hydroxylamin zurückhielt. Die alkoholisch-ätherische Lösung befreiten wir vom Rest des Schwefelammoniums durch mehrmaliges Waschen mit wenig Wasser. Dann destillierten wir das Lösungsmittel ab, und zwar gegen Ende im Vakuum. Der krystallinisch erstarrende Rückstand wurde mit Benzol angerieben, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Das Rohprodukt enthielt keinen Schwefel, es war farblos, zeigte den richtigen Schmp. 82° (nach E. Bamberger 80.5—81°, nach A. Wohl 81—82°) und war so rein, daß es, offen aufbewahrt, mehr als eine Woche unverändert blieb.

Die Ausbeute schwankte bei sechs Versuchen zwischen 12.5 und 14.7 g (70—83 % der Theorie).

p-Tolyl-hydroxylamin.

Wir sättigten eine Lösung von *p*-Nitrotoluol in Alkohol (10 g in 120 ccm) unter Eiskühlung mit Ammoniak und leiteten dann Schwefelwasserstoff ein, bis ein dicker Brei von Ammoniumsulfhydrat entstanden war; die Masse blieb einen Tag stehen, wobei sie sich tief orangerot färbte. Das Tolyhydroxylamin wurde wie die Phenylverbindung isoliert. Es schied sich beim Eindampfen der ätherischen Lösung im Vakuum in farblosen Tafeln ab, die mit Wasser angerieben und abgesaugt wurden. Ausbeute 7.5 g (83 % der Theorie); Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol 94°, übereinstimmend mit der Angabe von E. Bamberger²⁾.

α -Naphthyl-hydroxylamin.

Die Lösung von Nitronaphthalin in 96-prozentigem Alkohol (20 g in 500 ccm) wird bei 0° mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach eintägigem Stehen ist die Reduktion zum Hydroxylamin so gut wie quantitativ; zur Isolierung braucht man nur die Flüssigkeit in kaltes Wasser (1200 ccm) oder in Kochsalzlösung einzutragen. Das α -Naphthylhydroxylamin fällt schön rein in farblosen Blättchen aus, die auf der Nutsche mit Eiswasser ausgewaschen wer-

¹⁾ Bei der hier beschriebenen Reduktion von Nitroverbindungen oxydiert sich der Schwefelwasserstoff stets zu Ammoniumpolysulfid; hingegen beobachten wir bei der Reduktion von Nitrosobenzol und von *p*-Nitrosodiphenylaminen die Bildung von krystallisiertem Ammoniumthiosulfat.

²⁾ Diese Berichte **28**, 245 [1895].

den; die Ausbeute beträgt nach dem Entwässern der krystallwasserhaltigen Substanz 15.5 g (82 % der Theorie). Das Verfahren ist viel vorteilhafter als die Reduktion mit Zinkstaub, die von A. Wohl¹⁾, von L. Wacker²⁾ und von J. Scheiber³⁾ beschrieben worden ist.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Naphthylhydroxylamins weist die Literatur Widersprüche auf. Wacker hat für die im Vakuum getrocknete Substanz die Zusammensetzung $C_{10}H_9ON$ gefunden. Hingegen gibt Scheiber an, daß das Naphthylhydroxylamin ein Mol. Wasser enthalte, und zwar nicht als Krystallwasser, sondern fest gebunden als integrierenden Bestandteil seines Moleküls.

Wir erhalten das Naphthylhydroxylamin nur mit einem Mol. Wasser gut krystallisiert, aber das Wasser wird im Vakuumexsiccator vollständig, wenn auch langsam, abgegeben.

Die Substanz scheidet sich aus Chloroform oder Benzol zumeist in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 79° ab. (Nach Scheiber schwach gelbe Blättchen vom Schmp. $78-79^\circ$.) Die entwässerte Substanz zeigt denselben Schmelzpunkt; vor Licht geschützt, war sie wochenlang unverändert haltbar. Sie färbt die Haut rot.

0.7756 g (aus Chloroform), 0.3653 g (aus Chloroform), 0.1571 g (aus Benzol): 0.0770 g, 0.0374 g, 0.0162 g H_2O .

$C_{10}H_9ON + H_2O$. Ber. H_2O 10.17. Gef. H_2O 9.93, 10.24, 10.31.

0.1890 g Subst. (entwässert): 0.5241 g CO_2 , 0.0955 g H_2O . — 0.1160 g Subst. (entwässert): 9.4 ccm N (12.5° , 718 mm).

$C_{10}H_9ON$. Ber. C 75.43, H 5.70, N 8.81.
Gef. » 75.63, » 5.65, » 9.01.

α -Nitroso-naphthalin, $C_{10}H_7NO$.

Das Nitrosonaphthalin hat A. v. Baeyer⁴⁾ im Jahre 1874 durch Einwirkung von Quecksilbernaphthyl auf Nitrosylbromid erhalten und in Substanz rein isoliert. Es war der erste Nitrosokohlenwasserstoff. Seitdem ist das Nitrosonaphthalin nicht wieder untersucht worden, wahrscheinlich deshalb, weil die Oxydation des Naphthylhydroxylamins nach den üblichen Methoden weniger glatt verläuft als die der Phenylverbindung.

Die Umwandlung in Nitrosonaphthalin läßt sich (ähnlich wie die Darstellung empfindlicher chinoider Substanzen) glatt ausführen durch Einwirkung von Bleisuperoxyd oder besser von wasserfreiem Silber-

¹⁾ D. R. P. 84138. ²⁾ Ann. d. Chem. **317**, 375 [1901].

³⁾ Diese Berichte **37**, 3055 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte **7**, 1638 [1874]; **8**, 614 [1875].

oxyd auf das Hydroxylamin in einem indifferenten Lösungsmittel. Auch zur Darstellung anderer Nitrosokohlenwasserstoffe finden wir dieses Verfahren geeignet. Das so erhaltene α -Nitrosonaphthalin ist mit der Verbindung von Baeyers identisch. Übrigens läßt sich das Nitrosonaphthalin auch mit Hilfe von Eisenchlorid erhalten, aber weniger rein und in viel schlechterer Ausbeute.

Die Lösung von 6 g α -Naphthylhydroxylamin in 600 ccm wasserfreiem Äther wurde unter Zusatz von entwässertem Kupfervitriol oder Natriumsulfat mit dem wasserfreien Silberoxyd, aus 48 g Nitrat (d. i. fast das Vierfache der theoretischen Menge) etwa sechs Stunden lang an der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbte sich gelbgrün. Sie wurde vom Silberschlamm abfiltriert und eingeeengt; beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch schieden sich 4 g reines Nitrosonaphthalin in schön gelben, krystallinischen Drusen aus. Das Nitrosonaphthalin war nach einmaligem Umkrystallisieren völlig rein und änderte seinen Schmelzpunkt nicht mehr; um die Farberscheinungen sicher zu beobachten, haben wir aber die Substanz einmal aus Holzgeist und dann noch wiederholt aus Aceton umkrystallisiert. Sie ist in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und Benzol in der Kälte ziemlich schwer, heiß leicht löslich, auch in Äther ziemlich schwer, in Essigäther und Chloroform schon kalt leicht, in Petroläther sehr schwer löslich.

0.1651 g Subst.: 0.4638 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ON}$. Ber. C 76.40, H 4.49.

Gef. » 76.61, » 4.58.

Wir erhielten das Nitrosonaphthalin sehr hell gelb krystallisiert, in Aggregaten, die unter dem Mikroskop kandszuckerähnlich erschienen. Zu der Beschreibung von Baeyers ist die Farbe der reinen Lösung nachzutragen; sie ist verdünnt lichtgrün, konzentriert dunkelgrün, in der Kälte gelbstichiger als in der Wärme. — Mit Wasserdampf destilliert die Substanz mit heftig stechendem Geruch und kondensiert sich in hellgrünen und dunkelgrünen Tropfen, die hellgelb und bräunlich erstarren. Der Geruch der Substanz ist schwach, aber anhaltend, an Nitrosobenzol erinnernd.

Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Nitrosonaphthalin beim Schmelzen. Es färbt sich bei ungefähr 80° hellgrün und schmilzt, abhängig von der Art des Erhitzens, bei ca. 85 — 86° zu einem hellgrünen Tropfen; dann erstarrt es wieder und schmilzt scharf bei 98° (korr.) zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit. Beim Erstarren wird es bräunlich; es zeigt dann nur noch den höhern Schmelzpunkt. Wenn man wiederholt auf ca. 80° erwärmt und erkalten läßt, so tritt das erste Schmelzen nicht mehr ein.

Nachschrift.

Wie wir durch eine freundliche Mitteilung der Redaktion erfahren, hat Hr. H. Goldschmidt in der Sitzung vom 25. Mai darauf aufmerksam gemacht, daß er auch schon die Reduktion von Nitrokörpern zu Hydroxylaminen durch Schwefelwasserstoff beobachtet habe.

Hr. Goldschmidt hat in einem Vortrage¹⁾: »Beiträge zur Reaktionskinetik der Reduktionsmethoden« in der X. Sekt. des V. Intern. Kongr. f. Angew. Chem. (Berlin 1903) mitgeteilt, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Sulphydraten zuerst das Hydroxylaminderivat entstehe und als Beispiel die Reduktion von *m*-Nitrobenzoesäure zur *m*-Hydroxylaminobenzoesäure angeführt.

Wir haben diese Angabe leider nicht gekannt; unsere Versuche bestätigen die Anschauung des Hrn. Goldschmidt.

332. W. Borsche und W. Bothe:
Über einige neue Derivate des Diphenylenoxyds.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 2. Juni 1908.)

Wie der eine von uns gelegentlich beobachtete, kann ein Mononitroderivat des Diphenylenoxyds, um dessen Darstellung sich Galewsky²⁾ auf verschiedenen Wegen ohne Erfolg bemüht hat, leicht erhalten werden, wenn man in Eisessig gelöstes Diphenylenoxyd mit konzentrierter Salpetersäure erwärmt. Wir haben uns dieser Verbindung bedient, um von ihr über die Amidoverbindung hinweg zu einigen andern, bisher noch unbekannten Monosubstitutionsprodukten des Diphenylenoxyds zu gelangen, die nachstehend beschrieben werden sollen.



Zur Darstellung dieser Verbindung werden 10 g rohes Diphenylenoxyd in 40 ccm Eisessig gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 9–10 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 unter Umschütteln allmählich hinzugefügt. Die Mischung erwärmt sich spontan, nach einigen Minuten tritt unter stromweiser Entwicklung von Stickoxyden eine

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 725 [1903]; Chem. Zentralbl. **1903**, II, 785.

²⁾ Ann. d. Chem. **264**, 191 [1891].