

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

III. Ueber die Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure;

von

Joh. Pinnow.

Vor etwa einem Jahre¹⁾ gab ich an, dass die Reduction aromatischer Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure erleichtert werde, wenn man etwas Graphit zur Reactionsmasse giebt. Dieser Kunstgriff, der für gewöhnlich ohne Bedeutung ist, dürfte einigen Nutzen gewähren, wo es sich um Reaktionsbedingungen handelt, die die Reduction verlangsamten, wie möglichst niedere Temperatur und Verdünnung der Säure. Der Graphit spielt dann dieselbe Rolle wie bei der Entwicklung des Wasserstoffs aus Zink und verdünnter Schwefelsäure ein das Zink berührender Platindraht. Die genannten, die Reaction hemmenden Bedingungen hatten sich entsprechend den Beobachtungen W. Löb's als vortheilhaft erwiesen für die Reduction solcher aromatischer Nitrokörper, welche in einer die Ausbeute oder Reinigung der Base beeinträchtigenden Menge chlorhaltige Derivate liefern. Den praktischen Beweis, dass *ceteris paribus* Graphit die Reduction beschleunigt, war ich seiner Zeit schuldig geblieben.

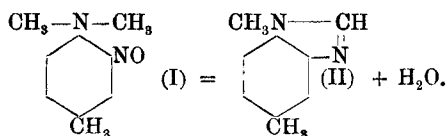
Die Durchmischung der Reactionsmasse, zerriebenes Zinn, verdünnte Salzsäure, m-Nitrodimethyl-p-toluidin mit bzw. ohne Graphit, liess sich mittelst eines Rührers gleichmässig nicht sicher bewirken, da ich entweder auf Verwendung desselben Rührers oder garantirt gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit verzichten musste. Die Durchschnittsgeschwindigkeit konnte für diese nach meinen seitherigen Erfahrungen nicht eintreten. Es wurden daher zwei Standflaschen à 75 Ccm., die 119,8 Grm. bzw. 128,2 Grm. wogen, mit je 4 Grm. Nitrodimethyltoluidin, 50 Ccm. Salzsäure von 14,7% und 2,5 Grm. zerriebenem Zinn

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 352.

beschickt, in die schwerere Flasche noch 0,3 Grm. Graphit gegeben und die Flaschen symmetrisch in einer Kiste postirt; diese wurde in schaukelnde Bewegung versetzt, dass die Flüssigkeiten rotirten. Zur Controllirung der fortschreitenden Reduction den nicht verbrauchten Nitrokörper in einem abgemessenen Flüssigkeitsquantum titrimetrisch zu bestimmen, war wegen der Ausscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes $2\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$, 2HCl , SnCl_4 nicht angebracht. Da Vergleichswerthe genügen, bestimmte ich die Temperatur und fand diese bei einer Anfangstemperatur von 20° nach 10 Minuten zu $24,1^\circ$ in der graphitfreien, zu $24,9^\circ$ in der graphithaltigen Mischung. Nach weiteren 15 Minuten hatten beide Proben eine Temperatur von $26,6^\circ$ angenommen. Bei einem zweiten Versuch wurde durch Vorbehandlung mit 0,7 Grm. Zinn (natürlich zunächst ohne Graphitzugabe) bei möglichst niedriger Temperatur alles Nitrodimethyltoluidin entweder reducirt oder in das schwerlösliche Doppelsalz verwandelt und dann wie vorstehend verfahren. Anfangstemperatur $18,6^\circ$, nach 15 Minuten 21° (graphithaltige Mischung) bezw. $20,8^\circ$, nach 30 Minuten $21,9^\circ$ bezw. $21,6^\circ$. Dass gegen Ende des Versuches die Temperatur der graphitfreien Mischung die der graphithaltigen erreicht, erklärt sich durch das anfängliche Zurücktreten der Reduction und Verbleiben grösserer Mengen Nitrokörper in jener, die vermöge der grösseren Oberfläche den der Lösung entzogenen Nitrokörper schneller ersetzen können. An der durch die Graphitzugabe bewirkten Reactionsbeschleunigung wird dadurch nichts geändert.

In der citirten Abhandlung war hervorgehoben, dass bei der Reduction des Nitrodimethyltoluidins mit Zinn und verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Graphit trotz einer Reactionsdauer von zwei Stunden und Temperatursteigerung bis auf 42° N-2-Dimethylbenzimidazol (II) nicht in Spuren erhalten wurde, die Reduction im Kurzschlusselement hingegen durchschnittlich 40% des Gesamtreductionsproduktes an diesem lieferte, obschon die Temperatur 20° nie überstieg. Ein in verdünnter Salzsäure stehender Zinncylinder war durch einen starken Kupferbügel mit einer Kohleplatte verbunden, die innerhalb einer Thonzelle in einer salzsauren Lösung von

Nitrodimethyltoluidin sich befand.¹⁾ Ein besonderer Versuch hatte gelehrt, dass bei der üblichen Reduction unter Graphitzugabe eine Mindesttemperatur von 50° zur Bildung des genannten Körpers erforderlich ist, den man aus dem Nitrosodimethyltoluidin (I) unter Wasserabgabe entstanden zu denken hat:



Nach Haber²⁾ stellt der Nitrosokörper die nothwendig zu durchschreitende erste Phase der Reduction eines Nitrokörpers dar. Im Sinne dieser Theorie müsste das vollständige Ausbleiben von dessen Condensationsprodukt gedeutet werden durch die unendlich viel grössere Geschwindigkeit der fortschreitenden Reduction gegenüber der Condensation zum Benzimidazol. Indessen könnte das Verhältniss der Geschwindigkeitscoefficienten wohl ein starkes Zurückbleiben, aber nicht ein gänzlich Fehlen des Benzimidazols erklären. Dabei beachte man, dass die Condensation auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht so träge verläuft, dass sie sich der Beobachtung entzieht; locale Temperaturerhöhungen in den Poren der Kohleplatte dürfen nach den unten mitzutheilenden Erfahrungen als Erklärung für die Condensation im Kurzschlusselement nicht herangezogen werden. Genügt aber das Verhältniss der Geschwindigkeitscoefficienten zur Erklärung der einander scheinbar widersprechenden Resultate nicht, so muss der Nitrosokörper entweder im Kurzschlusselement der Reductionsphäre gleich nach der Entstehung zum grossen Theile entzogen werden und der allein für ihn noch möglichen Reaction, nämlich der Condensation, anheimfallen oder bei der Reduction mit Zinn, verdünnter Salzsäure und Graphit bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entstehen. Für die erste Auffassung spricht die Reduction im Kurzschlusselement unter Ersatz der Kohle durch blankes Platinblech.

¹⁾ Die Kohle war absolut frei von Mangan (Braunstein).

²⁾ Zeitschr. f. ang. Ch. 1900, S. 439.

20 Grm. Nitrodimethyltoluidin wurden in 150 Ccm. Salzsäure von 20% gelöst und in die Thonzelle gegeben, in welcher sich das Platinblech befand, von dessen Oberfläche 165 Qcm. in Betracht kamen. Der Zinncylinder stand in 300 Ccm. Salzsäure von 14%. Von ihm kommen 231 Qcm. zur Geltung. Die Kette wurde durch ein Milliampèremeter geschlossen. Versuchsdauer $45\frac{1}{3}$ Stunden. Die Stromstärke sank von 0,47 bis 0,026 Ampère. Trägt man die Angaben des Ampèremeters als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen ein, verbindet die Punkte, schneidet das von der Curve und den Achsen eingeschlossene Stück aus und vergleicht sein Gewicht mit dem eines Stückes des gleichen Papiers, welches einer Ampèrestunde entspricht, so findet man, dass das Element 2,27 Ampèrestunden geliefert hat. Da indessen 14,3 Grm. Zinn gelöst wurden, so ist dieses nur zu 34,8% ausgenutzt worden. Es findet denn auch am Zinn eine deutlich wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung statt. Erhalten wurden 0,97 Grm. Dimethylbenzimidazol und 0,65 Grm. von diesem freies chlorhaltiges Oel, welches aus den beiden Diaminen bestand. 15,95 Grm. Nitrokörper wurden wiedererhalten. Nimmt man an, dass die Diamine in gleicher Menge entstanden sind, so entfallen 63% der isolirten Reduktionsprodukte auf das Dimethylbenzimidazol bzw. den Nitrosokörper.

Der Versuch wurde unter Verwendung einer Kohleplatte, von deren äusserer Oberfläche 170,5 Qcm. zur Geltung kamen, unter im übrigen gleichen Bedingungen wiederholt. Versuchsdauer $44\frac{3}{4}$ Stunden. Nitrodimethyltoluidin 8,8 Grm., Dimethylbenzimidazol 2,2 Grm., nicht destillirtes Gemenge der Diamine 3,6 Grm. gingen zwischen 232° — 235° über; Abnahme des Zinncylinders 18,2 Grm., Ampèrestunden $6,79 = 81,6\%$. Eine quantitative Trennung der Diamine liess sich seither nicht bewerkstelligen. Wird daher auf Grund der bei älteren Versuchen erkannten Beziehungen zwischen Ausbeute und Siedetemperatur ein Höchstgehalt von 10% Chlorkörper angenommen, so kommen 39% des isolirten Reduktionsproduktes auf Dimethylbenzimidazol, während sich 42% berechnen, wenn — was völlig ausgeschlossen ist — nur Chlorkörper daneben entstand. Die Annahmen sind also auf das Resultat fast ohne Einfluss. Nach diesen beiden Versuchen ist die Reduktions-

energie bedeutend grösser bei Verwendung von Kohle als von Platin, sowohl was die in gleicher Zeit von dem Element gelieferte Zahl von Ampèrestunden als auch die Phase anbetrifft, bis zu welcher durchschnittlich die Reduction vorschreitet. Soll die Ursache hierfür gesucht werden in der durch die Porosität bedingten grösseren Oberfläche der Kohle, deren Wirkung durch die Schwierigkeit des Austausches der Flüssigkeitsmassen inner- und ausserhalb der Kohle zum guten Theil compensirt werden müsste, oder wird die Oberfläche überzogen von dem schwerlöslichen Nitrodimethyltoluidinchlorhydratzinntetrachlorid? Dieses Doppelsalz könnte zerfallen unter Reduction des Nitrokörpers, würde sich mit unverändertem Nitrodimethyltoluidin stets neu bilden und den Nitrosokörper von dem allein wirksamen, nämlich an der Electrodenoberfläche adsorbirten¹⁾ Wasserstoff abschliessen. Nur die Erhöhungen wie die Ränder des Platinblechs würden das Diaphragma²⁾ durchbrechen und dem Wasserstoff den Zutritt zu dem Nitrosokörper gestatten. Bei der Reduction mit Zinn, Graphit und Salzsäure würde diese Haut durch die in stetiger Bewegung erhaltene Flüssigkeit entfernt und die Oberfläche des Graphits freigelegt werden. Aber auch gegen diese Ausführungen liesse sich vielleicht einwenden, dass sie nur ein starkes Zurücktreten des Dimethylbenzimidazols, nicht dessen völliges Ausbleiben deuten und dass der Procentsatz an diesem Körper nicht geändert wurde, als ich den Zinn- durch einen Zinkcylinder ersetzte.

Dann bliebe noch als Erklärung ein energischerer Eingriff des Wasserstoffs bei Verwendung von Zinn, Graphit und Salzsäure als im Kurzschlussselement, gegründet auf die grössere Nähe von Zinn und Kohle. Gleichzeitig wäre auf die Forderung zu verzichten, dass als intermediäres Produkt der Reduction der Nitrosokörper nicht nur entstehen kann, sondern muss.

Wenn übrigens die relativen Geschwindigkeitscoefficienten für das Versuchsergebniss maassgebend waren, so konnte die

¹⁾ Haber, Zeitschr. f. angew. Ch. 1900, S. 438.

²⁾ E. Müller führt die Wirkung des Chromatzusatzes bei der Chloralkalielektrolyse auf Diaphragmenbildung zurück.

Reduction durch Einschalten eines grossen Widerstandes verlangsamt werden, ohne dass die Condensationsgeschwindigkeit des Nitrosokörpers und die Umlagerungsgeschwindigkeit des Hydroxylaminokörpers beeinflusst wurden. Die relative Menge des Dimethylbenzimidazols und Chlordimethyltoluylendiamins musste gesteigert werden. Der oben geschilderte Versuch im Kurzschlusselement wurde unter Verwendung von Kohle wiederholt, doch durch Einschalten eines allmählich verringerten Widerstandes dafür gesorgt, dass nie ein Strom über 0,108 Ampère circulirte. Versuchsdauer 67 Stunden, Nitrodimethyltoluidin 9,9 Grm., Dimethylbenzimidazol 1,8 Grm., rohe Diamine 3,1 Grm. (von 234° bis 247° unter schnellem Steigen der Temperatur siedend); Abnahme des Zinnzylinders 18,3 Grm., Ampèrestunden $5,32 = 63,8\%$. Die Diamine gaben selbstverständlich starke Chlorreaction. Je nachdem das Diamin nur als chlorfreies oder nur als chlorhaltiges Produkt gerechnet wird, macht der zum Dimethylbenzimidazol reducirte Nitrokörper 36% bzw. 42% der in Form ihrer Reductionsprodukte isolirten Substanz aus. Die relative Menge des Benzimidazols ist nicht, die des Chlorkörpers bedeutend gesteigert worden. Nur im letzten Falle hat die Verschiebung der Reactionscoefficienten den von der Theorie vorausgesagten Erfolg gehabt und diese bestätigt. Das Dimethylbenzimidazol dürfte daher auch auf Grund des eben beschriebenen Versuches nicht dem veränderten Verhältniss der Reactionscoefficienten sein Auftreten im Kurzschlusselement verdanken.

Versuche, den Nitrosokörper oder ein Reactionsprodukt desselben auf andere Weise zu erhalten, waren erfolglos. Beim Kochen mit alkoholischen Kali mit oder ohne Zinkstaub entwickelt Nitrodimethyltoluidin geringe Mengen aminartig riechende Gase und ähnelt in dieser Hinsicht dem Nitroso-dimethylanilin, dem es in seiner Entstehung aus tertiärem Amin, Natriumnitrit und Salzsäure an die Seite zu stellen ist. Mit Formaldehyd in der Hitze wurde weder in neutraler, noch in saurer Lösung eine nennenswerthe Reaction erzielt.

In der eingangs citirten Arbeit hatte ich darauf hingewiesen, dass gewisse Gruppen (NR_2 , NRR^1 , OR , R) in Nachbarstellung zu NO_2 das Auftreten chlorirter Amine bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zu begünstigen pflegen.

Es ist interessant, dass die elektrolytische Reduction ein gleiches Resultat zu liefern scheint. Wenigstens erhielt Chilesotti¹⁾ aus Nitrobenzol bei der elektrolytischen Reduction mit Kathode aus Nickeldrathnetz und Zugabe von etwas Zinnchlorür zur schwach salzsauren Lösung nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf Anilin von einheitlichem Siedepunkte, während das in analoger Weise gewonnene o-Toluidin von 197°—199° überging. „Nach der Abscheidung aus dem Destillate waren die Körper völlig rein“. Wenn eine innerhalb zweier Grade liegende Siedetemperatur das Kriterium völliger Reinheit ist, so war freilich das o-Toluidin „völlig rein“. Da mir leider nur der von F. Förster angefertigte deutsche Auszug zur Verfügung stand, weiss ich nicht, ob die Rückstände der Wasserdampfdestillation untersucht wurden. Die Anwendung des für die Technik werthvollen Verfahrens²⁾ dürfte bei der Darstellung neuer aromatischer Amine noch auf einige Schwierigkeiten stossen.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektroch. 8, S. 5.

²⁾ D.R.P. 116942 u. 117067.
