

Versuche über die Reduction von Nitrobenzol.

Von Dr. Wilh. H. Gintl, Docent an der k. k. D.
Technischen Hochschule zu Prag.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für allgemeine
und analytische Chemie der Deutschen Technischen
Hochschule zu Prag.)

Gelegentlich eines Vorlesungsversuches hat Herr Prof. L. Storch die Beobachtung gemacht, dass sich bei der Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung merkliche Mengen von Benzidin bilden. Da dieser Verlauf der Reduction des Nitrobenzols in saurer Lösung ein ganz abnormer ist, weil, wie bisher bekannt, dabei stets nur einkernige Verbindungen beobachtet worden sind, habe ich es über Veranlassung des genannten Herrn Professors unternommen, durch Anstellung einer Reihe von systematischen Versuchen, Aufklärung über den Verlauf dieser abnormen Reaction zu gewinnen.

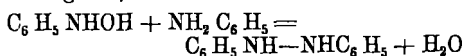
Da die Annahme nahe lag, dass die zur Benzidinbildung führende Reduction weniger vollkommen ist, als jene, die zur Bildung des Anilins führt, so schien es zunächst angemessen, durch Mässigung des Reactionsverlaufes den Reductionsprocess nicht bis zur Anilinbildung gelangen zu lassen. Hierbei wurde von der Erwägung ausgegangen, dass sich für die Erklärung der Benzidinbildung folgende Annahmen machen lassen.

a) Mässige Reduction des Nitrobenzols liefert zunächst Nitrosobenzol, welches mit gleichzeitig entstandenem Anilin Azobenzol bildet, nach dem Schema

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$$

das Azobenzol geht mit Zinkstaub in Hydrazobenzol über, welches durch Einwirkung stärkerer Säuren sich bekanntlich zu Benzidin umlagert, oder

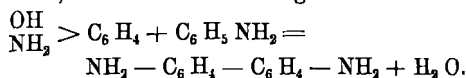
b) Nitrobenzol liefert bei unvollständiger Reduction Phenylhydroxylamin, welches mit gleichzeitig vorhandenem Anilin Hydrazobenzol giebt, nach dem Schema



welches wieder durch Umlagerung in Benzidin übergeht, endlich

c) durch mässige Reduction von Nitrobenzol zunächst entstandenes Phenylhydroxyl-

amin lagert sich zu Paraamidophenol um, welches mit Anilin direct zu Benzidin condensirt, nach der Gleichung:



Die letztere Annahme erschien namentlich im Hinblick darauf nicht unwahrscheinlich, da in dem bei der Wechselwirkung zwischen Zink und Salzsäure gebildeten Zinkchlorid ein wirksames Condensationsmittel vorhanden war.

Zur Prüfung der in der 1. Annahme gemachten Voraussetzung, dass eine Mässigung der Reduction des Nitrobenzols die Ursache der Benzidinbildung sei, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen in der Art ausgeführt, dass, unter Anwendung stets gleicher Mengen reinen Nitrobenzols, dieses mit der für die Anilinbildung berechneten Menge an Zinkstaub, dessen Wirkungswerth vorher nach mehreren verlässlichen Methoden bestimmt worden war, angerührt und zu diesem Gemische in, bei den einzelnen Versuchen variirten Mengen, Wasser und Salzsäure zugesetzt wurde.

Hierbei wurde bei den verschiedenen Versuchen überdies auch die Variation gemacht, dass bei einzelnen derselben die theoretisch berechnete Salzsäuremenge dem Gemische auf einmal, bei anderen in kleinen Intervallen portionweise zugesetzt wurde. Ebenso wurden die Temperaturverhältnisse variirt, indem bei einzelnen Versuchen, nach jedesmaligem Zufließenlassen der Salzsäure, das Reactionsgemisch mit Wasser gekühlt wurde, bei anderen eine Kühlung durch Einwerfen von Eisstückchen und Kühlung des Gemisches durch Eiswasser bewirkt wurde. Bei einzelnen Versuchen endlich wurde das Reactionsgemisch zur vollständigen Lösung des Zinkstaubes am singenden Wasserbade noch durch einige Zeit erwärmt.

Bei all diesen Versuchen verlief, trotz der verschiedenen Versuchsbedingungen, die Reaction ziemlich gleich. Bei Zugabe des ersten Antheiles an Salzsäure tritt momentan eine heftigere Reaction und Wasserstoffentwicklung ein, wobei sich die Masse merklich erwärmt, die jedoch durch blosse Wasserkühlung sofort gemässigt werden kann. Beim weiteren Zufließenlassen der Salzsäure hört die Wasserstoffentwicklung vollständig auf,

die Zinkmasse quillt schwammig auf, und die überstehende Flüssigkeit färbt sich gewöhnlich rosa bis braun. Der Geruch nach Nitrobenzol verschwand zumeist schon während der Reaction in der Kälte oder bald nach kurzem Erwärmen auf mässig warmem Wasserbade. Nach dem Abfiltriren des meist in kleinen Antheilen ungelöst gebliebenen Zinkstaubes wurde die Flüssigkeit mit Glaubersalz versetzt, um das gebildete Benzidin in Form des schwer löslichen Sulfates auszufällen. Das Filtrat wurde mit NaOH alkalisch gemacht, um das gebildete Anilin mit Wasserdämpfen überzutreiben, das dann mit Salzsäure eingedampft, gereinigt und als Chlorhydrat gewogen wurde. Bei allen diesen Versuchen, bei welchen von einer Menge von 5 ccm = 6 g Nitrobenzol (das spec. Gew. 1,204 mit 1,2 in Rechnung gesetzt) ausgegangen wurde, welche Menge auch für alle übrigen Versuche gewählt wurde, war die Ausbeute von Benzidin keine befriedigende. Die grösste Menge betrug, als Benzidinsulfat gewogen, 0,3 g entsprechend 0,195 g Benzidin, das sind 4,34 Proc. der theoretisch berechneten Ausbeute an Benzidin, welche 4,49 g beträgt. Die Reaction schien unter diesen Verhältnissen noch zu stürmisch zu verlaufen und führte bis zum Anilin, ohne dass man im Stande gewesen wäre, die beim Verlauf derselben auftretenden Zwischenproducte zu fassen. Auch eine Variirung der Zinkstaubmenge in der Richtung, dass nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge verwendet wurde, führte zu keinem besseren Resultate.

Um den Verlauf der Reaction noch weiter zu mässigen, wurde bei einem weiteren Versuche Nitrobenzol mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin versetzt und zu diesem Gemisch partienweise die theoretisch berechnete Menge an Zinkstaub zugesetzt. Die Reaction verlief nun weniger lebhaft und musste, damit der Nitrobenzolgeruch vollkommen verschwinde, durch mehrere Stunden am Wasserbade erhitzt werden. Bei der Aufarbeitung des Versuches ergab sich jedoch keine wesentliche Steigerung der Benzidinausbeute.

Bei einem weiteren Versuche wurde eine erwärmte wässrige Lösung von salzsaurem Anilin in kleinen Antheilen partienweise zu dem mit Zinkstaub abgemischten Nitrobenzol zugesetzt, da sich ergeben hatte, dass bei grösserem Zusatz der Anilinsalzlösung die Reaction sehr stürmisch wurde. Nachdem der Nitrobenzolgeruch verschwunden war, wurde schliesslich unter Salzsäurezusatz am Wasserbade erwärmt und aus der filtrirten und neutralisirten Lösung mit Glaubersalz das gebildete Benzidin gefällt. Auch hier

war die Ausbeute, obwohl etwas höher, so doch keineswegs eine befriedigende.

Es wurde nun weiterhin so vorgegangen, dass die nach Annahme b. und c. auftretenden Zwischenproducte sich in erhöhtem Maasse bilden konnten.

Zu diesem Behufe wurde nach dem Patent von Kalle & Co. Phenylhydroxylamin dargestellt und zwar wurde in einem dickwandigen Kolben von $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt eine Lösung von 5 g Salmiak in 160 g Wasser mit 10 g frisch destillirtem Nitrobenzol versetzt und im Laufe von ca. einer Stunde in kleinen Portionen, unter kräftigem Umschütteln, 16 g Zinkstaub eingetragen, wobei durch zeitweiliges Eintauchen des Kolbens in Eiswasser die Temperatur zwischen 14° und 16° C. gehalten wurde. Nach beendeter Reaction wurde zu diesem Reaktionsgemisch die berechnete Menge an salzsaurem Anilin, in Wasser gelöst, zugesetzt. Hierbei war eine Reaction resp. Erwärmung nicht bemerkbar, Phenylhydroxylamin war nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar. Das gebildete Zinkoxydhydrat wurde durch Zugabe von Salzsäure in der Kälte zu lösen versucht und schliesslich unter Zugabe weiterer Salzsäure am Wasserbade vollständig gelöst. Ein in wenigen Tröpfchen abgeschiedenes gelbes Öl konnte bei diesem Versuche, da seine Menge zu gering war, nicht charakterisirt werden. Der Versuch lieferte an Benzidinsulfat 0,6 g, entsprechend 0,39 g Benzidin, daher 8,68 Proc. der theoretischen Ausbeute an Benzidin, also etwas mehr als die vorangehenden.

Bei einem zweiten derartigen Versuche wurde zu dem nach Kalle gebildeten Phenylhydroxylamin eine Lösung von salzsaurem Anilin und Salzsäure gegossen. Da in der Kälte eine Reaction auch hier nicht wahrnehmbar war, wurde am Wasserbade mit Rückflusskühler erwärmt. Beim Erwärmen schied sich an der Oberfläche ein Öl ab und zwar diesmal in etwas grösserer Menge. Der ungelöst gebliebene kleine Antheil an Zinkstaub sowie das Öl, welches erstarrte, wurde filtrirt, die erstarrten Öltröpfchen aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei wurden gelbe Nadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt $33-34^{\circ}$ C. zeigten und somit als Azoxybenzol angesehen werden konnten.

Zur weiteren Identificirung wurde das Azoxybenzol mit Schwefelsäure in p-Oxyazobenzol, das ebenfalls identificirt wurde, umgelagert.

Das in geringer Menge gebildete Azoxybenzol ist jedenfalls nicht als Zwischenproduct der Benzidinbildung anzusehen, sondern tritt lediglich als Oxydationsproduct des Phenylhydroxylamins auf. Die Ausbeute an

Benzidinsulfat betrug bei diesem Versuche 0,8 g entspr. 0,52 g Benzidin, daher 11,58 Proc. der Theorie.

Zur Prüfung der Annahme c, dass nämlich das eventuell gebildete Phenylhydroxylamin eine Umlagerung zu Paraamidophenol erfahre und dieses dann mit dem gebildeten Anilin direct zu Benzidin condensirt, wurde ein Versuch in der Richtung angestellt, dass Paraamidophenol, das aus Paranitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten wurde, mit etwas mehr als der berechneten Menge von salzsaurem Anilin und der zur Lösung eben hinreichenden Menge Wasser versetzt wurde. Da weder in der Kälte, noch nach längerem Erwärmen eine Benzidinbildung auftrat, wurde dem Reactionsgemisch etwas Salzsäure zugesetzt und abermals eine Stunde erwärmt, dies in der Voraussetzung, die Salzsäure werde hier als Condensationsmittel dienen und die erwartete Benzidinbildung herbeiführen. Jedoch blieb der Versuch auch da resultatlos, es trat keine Benzidinbildung ein und erwies sich die Annahme c demnach nicht als richtig.

Bei all diesen Versuchen, die in grosser Zahl ausgeführt wurden, konnte man einen Einblick in den Verlauf der Reaction nicht gewinnen. Gebildete Zwischenproducte waren nicht fassbar. Die Reaction führte immer grösstentheils bis zur Bildung von Anilin und die gebildete Benzidinmenge war eine verhältnissmässig geringe.

Es wurde daher, um die Wirkung des Zinkstaubes besser verfolgen und den Einfluss der einzelnen Factoren leichter beurtheilen zu können, das Arbeiten unter Zusatz von Wasser aufgegeben und in alkoholischer, also mit homogener Flüssigkeit zu arbeiten versucht. Hierbei wurden die Verhältnisse der Concentration variirt und durch Vermehrung des Alkoholzusatzes eine successive Schwächung der Säure vorgenommen.

Es wurden zunächst 5 ccm Nitrobenzol in 40 ccm Alkohol gelöst und diesmal statt Zinkstaub die berechnete Menge von Zinkgranalien zugesetzt und dazu partienweise 23 ccm Salzsäure (1,19) zufließen gelassen. Die Reaction verlief nahezu ohne Wasserstoffentwicklung. Zur Beendigung der Reaction wurde am Wasserbade erwärmt, bis der Nitrobenzolgeruch verschwunden war. Die Ausbeute an Benzidin war eine sehr geringe. Das gebildete Anilin wurde, nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Alkohols und Alkalischemachen mit Natronlauge, mit Wasserdampf abgetrieben, unter Salzsäurezusatz in einer tarirten Schale eingedampft und als Chlorhydrat gewogen. Die Menge betrug 4,32 g entspr. 3,104 g Anilin d. h.

68,37 Proc. der theor. Ausbeute an Anilin, welche 4,54 g beträgt.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Alkoholmenge von 40 auf 80 ccm erhöht. Die Reaction wurde vollständig in der Kälte durchgeführt und nach Zusatz jeder neuen Partie Salzsäure mit Wasser gekühlt. Der Nitrobenzolgeruch verschwand, ohne dass ein Erwärmen am Wasserbade nöthig war. Auch hier war nur eine äusserst geringe Menge an Benzidin gebildet, dagegen steigerte sich die Anilinausbeute, dessen Menge, als Chlorhydrat gewogen, 5,22 g betrug, entspr. 3,75 g Anilin, also 82,62 Proc. der theor. berechneten Anilinausbeute.

Bei zwei weiteren Versuchen wurde, unter Zusatz verschiedener Mengen von Alkohol, concentrirte Salzsäure unter Kühlung zufließen gelassen. Doch war auch in diesen beiden Fällen die Ausbeute an Benzidin eine minimale.

Um die Gegenwart von Wasser so viel als möglich auszuschliessen und andererseits eine Schwächung der Säure herbeizuführen, wurde nun bei weiteren Versuchen so vorgegangen, dass Nitrobenzol in Alkohol gelöst wurde und in diese Lösung unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung des Alkohols eingeleitet wurde. Dann wurde die berechnete Menge an Zinkstaub partienweise eingetragen. Nach jedesmaligem Eintragen von Zinkstaub wurde gekühlt. Die Reduction verlief glatt, fast ohne Wasserstoffentwicklung, der Zinkstaub wurde, wie bei den anderen Versuchen schwammig. Jedoch auch hier war die Benzidinausbeute nur äussert gering, dagegen betrug die Menge des, nach dem Abdestilliren des Alkohols, mit Wasserdämpfen übergetriebenen Anilins, als Chlorhydrat gewogen, 6,19 g entspr. 4,44 g Anilin, also 97,97 Proc. der Theorie.

Da nach den Ergebnissen dieser Versuche die Reduction grösstentheils bis zur Anilinbildung verlief, wurde versucht, die Säure durch Zusatz von Salzen zu schwächen. Zu diesem Zwecke wurden abermals 5 ccm Nitrobenzol in 50 ccm Alkohol gelöst, dazu 5 g Chlorzink gesetzt, mit der entsprechenden Menge Zinkstaub abgemischt und nun partienweise Salzsäure zugegeben, so dass die Lösung stets gegen Congo reagirte. Andererseits wurde bei sonst gleichen Mengenverhältnissen nur so viel Salzsäure zugesetzt, als eben zur Lösung des basischen Chlorzinks nöthig war.

Das Gemenge wurde dann am Wasserbade erwärmt, schliesslich der Alkohol abgegossen, mit Salzsäure umgelagert, alkalisch gemacht und das gebildete Anilin abermals abgetrieben und als Chlorhydrat gewogen,

wobei 3,62 g erhalten wurden, entsprechend 2,60 g Anilin = 57,29 Proc. Das übergehende Destillat war schwach gelb gefärbt, was durch die Bildung geringer Mengen Azobenzols bedingt war. Die Ausbeute an Benzidin war auch bei dieser Versuchsanordnung eine äusserst geringe. Es wurde nun, da die Salzsäure für die Erzielung eines gemässigten Reaktionsverlaufes sich offenbar zu stark erwies und ihre Wirkung selbst durch Schwächung mit allen zu Gebote stehenden Mitteln nicht so weit herabgemindert werden konnte, dass die Reduction nicht grösstentheils bis zur Anilinbildung verläuft, eine Abänderung der Versuchsanordnung in der Richtung getroffen, dass an Stelle der Salzsäure eine ungleich schwächere Säure verwendet wurde. Als solche wurde die Essigsäure gewählt.

Bei den ersten Versuchen mit Essigsäure wurde dem Gemische von 5 ccm Nitrobenzol mit 150 ccm Wasser, welchem die zur Zinkacetat- und Anilinacetatbildung berechnete Menge an Eisessig zugesetzt war, die zur Bildung von Anilin berechnete Zinkstaubmenge partienweise zugesetzt. Die Reaction verläuft ziemlich heftig, unter starker Erwärmung des Reaktionsgemisches, so dass es nöthig war, von Zeit zu Zeit zu kühlen. Der Geruch nach Nitrobenzol verschwand, ohne dass es nöthig war, zu erwärmen. Die überstehende Flüssigkeit war gelb gefärbt. Dieselbe wurde von ungelöst gebliebenem Zinkstaub abfiltrirt, der Zinkstaub mit heissem Alkohol extrahirt. Beim Verdunsten des Alkohols verblieb ein gelblichweisser Körper, der schliesslich bei weiterem Verdunsten des Alkohols an der Luft gelbroth wurde und sich als Azobenzol erwies, das ohne Zweifel unter Lufteinwirkung durch Oxydation aus dem, dem Zinkstaub beigemengten Hydrazobenzol entstanden war. Das mit Natronlauge alkalisch gemachte, wässrige Filtrat wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging noch etwas Azobenzol, grösstentheils aber wiederum Anilin über. Das übergegangene Anilin wurde mit Bromwasser gefällt, das gebildete Tribromanilin filtrirt, getrocknet und gewogen, um auch hier einen Anhaltspunkt zu haben, inwieweit die Reduction Anilin liefert. Neben ungefähr 0,5 g Azobenzol wurden 12,75 g Tribromanilin, entsprechend 3,6 g Anilin erhalten, während aus 5 ccm 6 g Nitrobenzol theoretisch 4,54 g Anilin hätten entstehen sollen. Die Reaction verläuft also auch hier zu 79,29 Proc. bis zur Anilinbildung.

Ein weiterer Versuch, bei dem unter Einhaltung derselben Mengenverhältnisse nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge an

Essigsäure verwendet wurde, verlief ganz analog in der Weise, dass sich bei der Aufarbeitung des Reactionsproductes etwas mehr Azobenzol ergab. Jedoch war selbst nach zweistündigem Erhitzen der Nitrobenzolgeruch nicht ganz zum Verschwinden zu bringen.

Nicht günstiger war das Resultat, als bei einem weiteren Versuche an Stelle der Essigsäure Zinkacetat, das frisch umkrystallisirt wurde, und zwar in der berechneten Essigsäure entsprechenden Menge in Wasser gelöst, mit 5 ccm Nitrobenzol verwendet und nun partienweise Zinkstaub eingetragen wurde. Die Reaktionsmasse erwärmte sich dabei wesentlich, jedoch musste zur Beendigung der Reaction kurze Zeit am Wasserbade erwärmt werden. Nach der Aufarbeitung des Versuches zeigte sich, dass wohl auch etwas Azobenzol gebildet war, die Reaction aber wiederum hauptsächlich bis zum Anilin verlaufen war.

Um die Bildung von Anilin herabzudrücken, wurde sodann versucht, die Essigsäure durch Zusatz von Natriumacetat zu schwächen. Es wurden wiederum 5 ccm Nitrobenzol, die berechnete Menge Essigsäure und die dieser äquivalente Menge Natriumacetat, gelöst in 150 ccm Wasser, zusammengebracht und dazu partienweise die berechnete Menge Zinkstaub zugegeben. Die Reaction verlief Anfangs sehr träge. Bei Zusatz weiterer Mengen Zinkstaub trat dann eine merkliche Erwärmung ein, die Flüssigkeit färbte sich gelblich und schliesslich war ein gelbrother Körper (Azobenzol) in der Flüssigkeit suspendirt. Das ausgeschiedene Azobenzol, sowie der ungelöst gebliebene Antheil an Zinkstaub wurde abfiltrirt, das Azobenzol mit Alkohol extrahirt, der Alkohol verdunsten gelassen und das krystallisirte Azobenzol gewogen. Dasselbe wog 0,71 g, also etwas mehr als beim Versuche mit Essigsäure allein und beträgt also 15,99 Proc. der Theorie, nach welcher 4,44 g entstehen sollten.

Das Filtrat vom Azobenzol und Zinkstaub wurde wiederum alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destillirt und ergab an Tribromanilin 12,19 g, entsprechend 3,44 g Anilin = 75,77 Proc. der theoretischen Menge, also etwas weniger als bei dem vorhergehenden Versuche.

Ein anschliessender Versuch, bei dem unter sonst gleichen Verhältnissen nur mit der halben Menge an Natriumacetat gearbeitet wurde, verlief ganz ähnlich dem vorhergehenden, und es änderte sich nichts an der Ausbeute.

Auch diese Versuche, bei denen mit Essigsäure unter Zusatz von Wasser allein oder unter Zusatz von Salzen gearbeitet

wurde, lieferten noch kein klares Bild von dem Verlauf der Reaction, obwohl sie dafür zu sprechen schienen, dass bei gemässiger Reaction zunächst Nitrosobenzol und aus diesem, unter gleichzeitiger Bildung von Anilin, Azobenzol entsteht, das theilweise zu Hydrazobenzol reducirt und dieses durch Umlagerung in Benzidin übergeführt wird. Thatsächlich konnte das Auftreten von Azobenzol sowie von Hydrazobenzol bei den einzelnen Versuchen constatirt werden, dagegen konnte Nitrosobenzol wenigstens bei den Versuchen mit Essigsäure und Wasser oder Essigsäure, Wasser und Natriumacetat nicht nachgewiesen werden. Da überdies auch die Ausbeute an gebildetem Azobenzol gegenüber der gebildeten Anilinmenge verhältnissmässig gering war, wurde versucht, ob nicht eine weitere Schwächung der Essigsäure durch Zusatz von Alkohol zur wässrigen Essigsäure und andererseits die Hinweglassung des Wassers und nur Zusatz von Alkohol zu befriedigenderen Resultaten führen würde.

Die diesbezüglichen Versuche wurden unter den verschiedensten Bedingungen zur Ausführung gebracht. So wurde zuerst versucht, die berechnete Menge Zinkstaub partienweise in 5 ccm Nitrobenzol, die mit 100 ccm Wasser, 50 ccm Alkohol und der berechneten Menge Essigsäure versetzt waren, einzutragen. Die Reaction verlief unter deutlicher Wärmeentwicklung, der Nitrobenzolgeruch verschwand, ohne dass am Wasserbade erwärmt werden musste; das gebildete Azobenzol, das wie bei den vorhergehenden Versuchen zur Wägung gebracht wurde, betrug 0,85 g, entsprechend 19,14 Proc., das gewonnene Tribromanilin 11,84 g, entsprechend 3,34 g = 73,59 Proc. Anilin, also wieder etwas weniger als bei den Versuchen mit Essigsäure und Wasser.

Bei den weiteren Versuchen wurde nur Alkohol zugesetzt und Wasserzusatz ganz vermieden. Es wurden Eisessig und 96-proc. Alkohol verwendet. Auch die Versuchsanordnung wurde variirt. So wurde der Zinkstaub einmal partienweise, dann auf einmal zugesetzt und das Reactionsgemisch in diesem Falle, weil die Reaction dabei ziemlich heftig verläuft, mit einem Rückflusskühler verbunden. Bei beiden Versuchen trat neben Azobenzol auch Hydrazobenzol auf, das durch Einblasen von Luft in die alkoholische Flüssigkeit in Azobenzol übergeführt wurde. Die Ausbeuten an Azobenzol stiegen hier bis auf 0,9 g, entsprechend 20,27 Proc. der Theorie. Die an Anilin gingen etwas zurück, jedoch keineswegs in befriedigender Weise.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise

ausgeführt, dass der Zinkstaub partienweise zu dem in Eis gekühlten Reactionsgemisch gegeben wurde, so dass der Alkohol absolut nicht zum Sieden kam, während bei den früheren Versuchen beim jedesmaligen Eintragen die Reactionswärme so stark war, dass der Alkohol in lebhaftes Sieden gerieth. Jedoch wurde auch durch die Eiskühlung die Azobenzolmenge nicht vergrössert und andererseits die Ausbeute an Anilin nicht verringert.

Eine Änderung der Versuchsbedingungen dahin gehend, dass die Flüssigkeit durch rascheres Eintragen des Zinkstaubes stets im Sieden erhalten wurde, lieferte neben Azobenzol eine grössere Menge an Hydrazobenzol, das theilweise beim Destilliren mit Wasserdämpfen mit dem gebildeten Anilin übergang und durch Blasen mit Luft in Azobenzol übergeführt wurde. Der Destillationsrückstand, der frei von Anilin war und noch Hydrazobenzol enthielt, wurde mit Natrium-superoxyd versetzt und das gebildete Azobenzol wiederum mit Wasserdämpfen übergetrieben und mit dem ersten zur Wägung gebracht.

Die Menge an Azobenzol stieg bei diesem Versuche auf 1,15 g, entsprechend 25,90 Proc. gegen 0,9 g, das sind 29,27 Proc. bei dem vorhergehenden Versuche, während die Ausbeute an Anilin 2,62 g = 57,70 Proc. betrug. Obwohl die Resultate sich hier etwas günstiger gestalteten, waren sie dennoch nicht befriedigend, so dass eine weitere Versuchsmodifikation gewählt wurde, indem die Zinkstaubmenge reducirt wurde, so zwar, dass bei dem nächsten Versuche nicht die für Anilinbildung berechnete Menge, sondern die für Azobenzolbildung erforderliche Zinkstaubmenge und die entsprechende Menge von Eisessig verwendet wurde, ohne dass jedoch ein wesentlicher Unterschied im Reactionsverlauf sowohl, als auch in der Ausbeute an Azobenzol erzielt worden wäre.

Zur weiteren Schwächung der Essigsäure wurde bei einem neuerlichen Versuche unter Einhaltung der Mengenverhältnisse des letzten Versuches Natriumacetat, und zwar die dem Eisessig äquivalente Menge zugesetzt, während der Zinkstaub, wie bei früheren Versuchen, partienweise eingetragen wurde. Die Reaction verlief träge und es war nothwendig zu erwärmen, um die Reaction zu Ende zu führen. Gegen Ende trat, wie bei den früheren Versuchen, Bildung von Azobenzol auf. Die Menge des gebildeten Hydrazobenzols war nur gering. Das Hydrazobenzol wurde wiederum zu Azobenzol oxydirt und betrug die Gesamtmenge an Azobenzol 1,4 g, entsprechend 31,53 Proc., also auch nicht wesentlich mehr als früher.

Da bei der Annahme a der Verlauf der Reaction so gedacht wurde, dass sich bei der Reduction des Nitrobenzols Nitrosobenzol bilde, das dann mit gebildetem Anilin Azobenzol lieferte, wurde nun noch ein Versuch in der Weise ausgeführt, dass eine kleine Menge Anilin von vornherein dem Reaktionsgemisch zugesetzt und dann partienweise Zinkstaub eingetragen wurde.

Es wurden verwendet 5 ccm Nitrobenzol, 4,5 g Anilin, 18 ccm Eisessig und 10 g Zinkstaub. Die Reaction verlief in diesem Falle träger als sonst und musste schliesslich auch hier, behufs Beendigung derselben erwärmt werden. Das Resultat des Versuches ergab keineswegs die gewünschte Aufklärung, die Ausbeute an Azobenzol war nur um Geringes höher als früher und betrug 1,59 g, entsprechend 35,81 Proc. der theoretischen Menge.

Es wurde nun noch der Versuch gemacht, an Stelle von Alkohol andere Lösungsmittel zu verwenden, welche zugleich eine stärkere Schwächung der Essigsäure gewärtigen liessen, als sie durch Alkohol bedingt wurde. Als solche wurden verwendet Essigäther, Aceton, Isobutylalkohol, Nitrobenzol, Petroläther unter Zusatz von Essigsäure, bez. Salzsäure.

Die Versuche, bei denen Essigäther als Lösungsmittel in Anwendung kam, wurden unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt. So wurde Nitrobenzol mit Essigäther, wobei das Gemisch an sich sauer reagierte, versetzt, Zinkstaub zugegeben und unter Überleiten von Kohlensäure $\frac{1}{2}$ Stunde am Wasserbade erwärmt. Nachdem der Nitrobenzolgeruch verschwunden war, wurde von ungelöst gebliebenem Zinkstaub abfiltrirt und zur Bewirkung der Umlagerung Salzsäure zugesetzt. Die schliesslich in gleicher Art, wie früher vorgenommene Bestimmung der entstandenen Anilin- und Benzidinmenge ergab nur eine sehr geringe Ausbeute an letzterem.

Andere mit Essigäther als Lösungsmittel ausgeführte Versuche lieferten selbst, als mit Zusätzen von Zinkchlorid (zum Zwecke der Begünstigung der vermeintlichen Condensation) gearbeitet wurde, keine günstigeren Resultate. Es wurde daher als weiteres Lösungsmittel Aceton verwendet, und zwar wurden 5 ccm Nitrobenzol, 18 ccm Eisessig und 50 ccm Aceton partienweise mit Zinkstaub versetzt. Die Reaction verlief bedeutend langsamer als mit Essigsäure und Alkohol und musste zur Beendigung derselben am Wasserbade erwärmt werden. Nach der Aufarbeitung, die wie bei den früheren Versuchen erfolgte, ergab sich eine Ausbeute von 1,26 g, entsprechend 28,37 Proc. Azobenzol und 9,59 g Anilintribromid, entsprechend 2,7 g

Anilin, also 59,60 Proc. der Theorie. Auch die noch nicht versuchte Verwendung von Isobutylalkohol als Lösungsmittel unter Zusatz der berechneten Menge Eisessig und partienweise Zugabe von Zinkstaub lieferte kein von dem Acetonversuche nennenswerth abweichendes Resultat. Eine deutliche Azobenzolbildung wurde erhalten, als mit Nitrobenzol im Überschuss gearbeitet wurde, also Nitrobenzol selbst als Lösungsmittel verwendet wurde. Leider konnte die hierbei erzielte Ausbeute nicht quantitativ verfolgt werden, da die Trennung des Azobenzols von Nitrobenzol nicht exact gelang. Die Anwendung von Benzol und schliesslich von Petroläther als Lösungsmittel ergab keine befriedigenden Resultate. Nachdem bei all den vorgenommenen Versuchen sowohl durch Verdünnung der angewandten Salzsäure, als auch durch Schwächung derselben durch Zusatz von schwächenden Salzen, bez. bei Anwendung von Salzen allein und sohin Beschränkung der Säurewirkung auf den hydrolytisch abgespaltenen Antheil der Säure unter Anwendung von Zinkstaub als Reductionsmittel selbst bei den verschiedensten Variationen der Versuchsführung, wie Variirung der Zinkstaubmenge, partienweises oder gleichzeitiges Einführen des berechneten Zinkstaubquantums, endlich Wahl der an sich schwachen Essigsäure und Schwächung dieser durch Zusatz von Salzen, wie durch Wahl verschiedener Lösungsmittel, bei Einhaltung verschiedener Temperaturverhältnisse keine genügenden Anhaltspunkte gewonnen zu werden vermochten, die zu einem anderen Schlusse über den Verlauf der zur Benzidinbildung in saurer Lösung führenden Reaction berechtigt hätten als zu dem, dass bei einem gewissen Grade der Schwächung der Säure die Bedingungen für die Benzidinbildung gegeben erscheinen, schien es von Interesse, den Einfluss der Wahl anderer weniger elektropositiver Metalle, als es das Zink ist, zu studiren; hier lag es nahe, zuerst das Cadmium als Reductionsmetall zu wählen.

Es wurden abermals 5 ccm Nitrobenzol in 50 ccm Alkohol gelöst, und dazu auf einmal die für die Azobenzolbildung berechnete Menge an Cadmium, das in Bandform verwendet wurde, sowie die berechnete Menge an Eisessig zugesetzt. Die Reaction verlief unter deutlicher Erwärmung ziemlich rasch. Der Versuch ergab das bemerkenswerthe Resultat, dass sich merkliche Mengen von Phenylhydroxylamin bildeten, dessen Vorhandensein einerseits durch die Reaction gegen Fehling'sche Lösung, andererseits dadurch erkannt werden konnte, dass auf Zusatz von Bichromat deutlich der Geruch des Nitroso-

benzols sich bemerkbar machte. Leider gelang es nicht bei diesen Versuchen, die mehrmals wiederholt wurden, das Nitrosobenzol zu isoliren.

Bei Aufarbeitung des Reactionsproductes, die in gleicher Weise, wie früher beschrieben, unter Vernachlässigung des Vorhandenseins von Phenylhydroxylamin durchgeführt wurde, wurden neben Anilin, das auch hier in der Hauptmenge entstanden war, in merklichen Mengen Azobenzol und Azoxybenzol erhalten, dessen Bildung offenbar auf eine Oxydation des zunächst entstandenen Phenylhydroxylamins zurückzuführen war.

Schien es nach dem Ergebnisse dieser Versuche schon ziemlich wahrscheinlich, dass es sich bei dem Verlauf der Reaction wohl wesentlich darum handeln dürfte, dass zunächst Phenylhydroxylamin zur Bildung kommt, das im Sinne der Annahme b oder c endlich zur Benzidinbildung führt, so wurden, da, wie erwähnt, bei Anwendung von Cadmium als Reductionsmittel immerhin noch vorherrschend Anilinbildung bemerkbar war, die Hauptreaction sich also immer noch im Sinne der Anilinbildung vollzog, die Versuche auf die Anwendung anderer schwächer elektropositiver Metalle ausgedehnt. Vom Eisen ebenso wie vom Zinn wurde, da nicht erwartet werden konnte, dass die Reaction eindeutig verläuft, abgesehen, und es wurde, nachdem übrigens ein Versuch mit Verwendung von Zinn als Reductionsmetall gleichfalls das Auftreten von Phenylhydroxylamin neben Azobenzol und Azoxybenzol hatte erkennen lassen, zunächst das in der Spannungsreihe relativ weit abstehende Blei gewählt. Das Metall wurde zu dünnen Blättern ausgewalzt verwendet. Es wurden wiederum 5 ccm Nitrobenzol, 50 ccm Alkohol und die für die Azobildung berechnete Menge Blei, sowie die berechnete Menge Eisessig verwendet. Die Reaction verläuft unter starker Erwärmung ziemlich rasch, die Flüssigkeit färbt sich Anfangs grün, was auf die Bildung von Nitrosobenzol hindeutet. Nach einiger Zeit schied sich aus der Flüssigkeit ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, bei längerem Stehen oder Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelb. In Proben, welche der Flüssigkeit, solange dieselbe grün gefärbt war, entnommen wurden, wurde deutlich Nitrosobenzol nachgewiesen, und zwar nach der von Bamberger (Ber. 1895, I, S. 1218) angegebenen Reaction durch Überführung desselben in Isodiazobenzol, resp. in Azofarbstoff unter Zusatz von α -Naphtol. In allen Fällen war die Gegenwart von Nitrosobenzol unzweifelhaft und die Reaction sehr deutlich.

Die nähere Untersuchung des entstandenen weissen krystallinischen Niederschlages ergab, dass derselbe eine Bleiacetatverbindung des Phenylhydroxylamins sei, da derselbe nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol und Äther, nach dem Lösen in Wasser deutlich das Vorhandensein von Phenylhydroxylamin neben Blei- und Essigsäure erkennen liess.

An der Luft färbte sich der Niederschlag bald gelb. Er lässt sich leicht aus Wasser umkrystallisiren, doch zeigte er nach dem Umkrystallisiren die Hydroxylaminreaction entweder gar nicht, oder nur verhältnissmässig sehr schwach. Leider ergaben zahlreiche mit diesem Salze ausgeführte quantitative Analysen, bei welchen sowohl der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie auch der Stickstoffgehalt elementaranalytisch, als auch das Blei bestimmt wurde, schwankende Resultate, so dass geschlossen werden muss, dass das erwähnte Salz ein wechselndes Gemisch von Phenylhydroxylamin mit Bleiacetat ist. Trotz mannigfacher Bemühungen war es bis jetzt bei der Unbeständigkeit des Salzes nicht möglich, dasselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten, und muss ich mir das Studium dieses interessanten Salzes und die Ermittlung seiner Constitution für eine weitere Untersuchung vorbehalten. Neben dem Nitrosobenzol und dem Phenylhydroxylamin wurde bei der Aufarbeitung der Bleiversuche stets noch Azobenzol und eine gegen die früheren Versuche verhältnissmässig geringe Menge an Anilin ca. 0,87 g, entsprechend 19,16 Proc. nachgewiesen.

Aus dem Verlaufe dieser Reaction lässt sich ohne Zweifel ein ziemlich klares Bild von der bei der Reduction des Nitrobenzols in saurer Lösung verlaufenden Reaction gewinnen, da es nach diesem ziemlich klar erscheint, dass zunächst Phenylhydroxylamin gebildet wird, das den Ausgangspunkt für die Benzidinbildung darstellt.

Indessen wurde, um auch noch das Verhalten anderer Metalle zu studiren, die in der Spannungsreihe noch weiter vom Zink entfernt liegen, wie Quecksilber und Kupfer, der Versuch auch auf die Anwendung dieser ausgedehnt. Quecksilber wurde sowohl als solches, dann aber auch in Form feinsten Vertheilung, erhalten durch Behandlung von Quecksilberchlorid mit Formaldehyd, verwendet. Das Kupfer wurde zuerst in Bandform, dann durch Reduction von Kupfersulfat mittels unterphosphorigsaurem Natrium in fein vertheiltem Zustande in Anwendung gebracht. Bei Verwendung dieser beiden Metalle liess sich zwar eine Einwirkung wahrnehmen, jedoch verläuft die Reaction so

träge, dass selbst nach mehrstündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches die Reduction des Nitrobenzols nicht zu erreichen war. Am vortheilhaftesten erwiesen sich also Cadmium und Blei zur Verwendung als Reduktionsmetalle. Schon bei Anwendung von Cadmium war, wie erwähnt, deutlich Hydroxylaminbildung zu constatiren und steigerte sich die Menge des gebildeten Phenylhydroxylamins bei Verwendung von Blei ganz erheblich. Wurde schon bei Verwendung von Cadmium wahrgenommen, dass das primär gebildete Phenylhydroxylamin unter Wasserabspaltung durch Condensation in Azobenzol und theilweise durch Oxydation in Azoxybenzol übergeht, so konnte bei den Versuchen mit Blei auch zweifellos das Auftreten von Nitrosobenzol erkannt werden, und es muss daher geschlossen werden, dass das Nitrobenzol bei der Reduction in saurer Lösung zunächst in Nitrosobenzol übergeht, das weiter zu Phenylhydroxylamin reducirt wird und das zwar um so vollkommener, je geringer die Intensität ist, mit welcher die Reaction verläuft, und deren niedrigster Grad bei Anwendung von Kupfer als Reduktionsmittel erreicht sein dürfte. Aus dem so entstandenen Phenylhydroxylamin bildet sich sodann unter Wasserabspaltung und Condensation unter dem Einflusse der vorhandenen, eine solche begünstigenden Stoffe, Azobenzol, das bei längerer wählender Einwirkung eines, intensivere Reductionswirkungen veranlassenden Metalles, zum Theil in Hydrazobenzol überzugehen vermag, welches durch Umlagerung unter der Einwirkung stärkerer Säuren Benzidin liefert.

Andrerseits ist aber speciell bei Gegenwart von Alkohol auch die Möglichkeit des directen Überganges von Nitrosobenzol in Azobenzol gegeben und gelang es bei einem bezüglichen Versuche leicht nachzuweisen, dass bei längerem Erwärmen von frisch bereitetem Nitrosobenzol mit Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen von Wasser reichlich Azobenzol gebildet wurde, und es erklärt sich hieraus wohl die Erscheinung, dass bei Anwendung einer für Azobildung berechneten Menge von Reduktionsmetall in alkoholischer Lösung sich doch Anilin bildet, während Nitrobenzol vollkommen verschwindet.

Das der Condensation zu Azobenzol entgangene Phenylhydroxylamin kann endlich bei genügender Intensität der Reaction in Anilin übergehen. Man wird sonach berechtigt sein, anzunehmen, dass bei der Reduction des Nitrobenzols durch Metalle in saurer Lösung wesentlich 2 Reactionen neben einander verlaufen, und dass die Wahl der Reaktionsbedingungen das Überwiegen der

einen oder anderen zu beeinflussen vermag, und zwar wird bei der einen dieser Reactionen Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reducirt, das zu Azobenzol condensirt, welches weiter zu Hydrazobenzol wird, das durch Umlagerung Benzidin liefert. Bei der anderen dagegen wird Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin und dieses weiter glatt zu Anilin reducirt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch noch mit anderen Nitrokörpern Versuche angestellt wurden. So wurde versucht, Nitrotoluol, Metanitroxylol und endlich Nitronaphtalin in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub sowohl unter Verwendung von Salzsäure als auch von Essigsäure zu reduciren.

Die Zinkmengen waren für die Bildung der betreffenden Azokörper berechnet. Die Resultate dieser Versuche waren bisher weder bei Anwendung von Salzsäure, noch bei Verwendung von Essigsäure so weit klare, dass sich über den Verlauf der Reaction hätte ein befriedigender Aufschluss gewinnen lassen. Es muss der Fortsetzung der Versuche nach diesen Richtungen vorbehalten bleiben, auch über die, wie es scheint, complicirteren Vorgänge bei der Reduction solcher anderer Nitrokörper Klarheit zu gewinnen, und sei vorerst nur bemerkt, dass bei einem Reduktionsversuche, der mit Nitronaphtalin unter Anwendung von Blei an Stelle von Zinkstaub ausgeführt wurde, mit Sicherheit die Bildung von Azonaphtalin neben Naphtylamin nachgewiesen zu werden vermochte.

Ich möchte die vorstehenden Mittheilungen nicht schliessen, ohne Herrn Prof. Storch, welcher sich die Erörterung der aus diesen bereits im October 1901 abgeschlossenen Versuchen zu ziehenden theoretischen Folgerungen vorbehalten hat, für die mir gewordene Anregung und die bei Ausführung der bezüglichen Arbeiten mir ertheilten freundlichen Rathschläge hiermit meinen Dank auszusprechen.

Die Abhängigkeit der Patentertheilung vom Nachweis der praktischen Verwerthbarkeit und die Praxis des Patentamtes.

Mit Bezug auf die unter obigem Titel in No. 48 vom 2. December 1902, S. 1246 ff. veröffentlichte Abhandlung bemerke ich als Verfasser der in dieser Abhandlung erwähnten Veröffentlichung in der „Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure“ 1902, S. 1373, dass bei der Drucklegung meiner Abhandlung ein Wort aus dem angeführten Satze ausgefallen ist, der daher lauten müsste: „Das Patentamt hat bisher niemals ein Patent auf Erfindungen aus dem Grunde ver sagt, weil der Anmelder die Zweifel, ob die