

89. Hans Wislicenus: Glatte Reduction der Nitrogruppe zur Hydroxylamingruppe.

(Eingeg. am 26. Februar).

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit L. Kaufmann¹⁾ gezeigt, dass sich das amalgamirte Aluminium als neutrales Reduktionsmittel unter Anderem gut zur Reduction des Nitrobenzols zu Phenylhydroxylamin eignet. Wir erhielten bei der Reduction in 90 procentigem Alkohol ca. 38 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ich gab damals schon an, dass die Reduction in ätherischer Lösung dem Anschein nach glatter verläuft, habe jedoch auf Wunsch Prof. Bamberger's alle weiteren Versuche zur Reduction von Nitrokörpern²⁾ sofort beiseite gelegt, nun aber gelegentlich die Reduction von Nitrobenzol in Aether wiederholt, um die günstigsten Bedingungen festzustellen. Der Erfolg veranlasst mich, dieses vortheilhafteste Verfahren ausführlicher zu beschreiben, denn das Bedürfniss nach einem Mittel zur glatten Ueberführung der Nitrokörper in die höchst werthvollen Hydroxylaminderivate wird wohl jeder verspürt haben, der die Launen der Zinkstaubmethode³⁾ erfahren hat.

Das beste Mittel hierfür scheint allgemein die Reduction mittels amalgamirten Aluminiums in ätherischer Lösung unter gewissen Bedingungen zu sein. Was dem Nitrobenzol recht ist, ist im Allgemeinen den Nitrokörpern billig.

Wenn man Nitrobenzol in mindestens der 10 fachen Menge gewöhnlichen Aethers löst, dazu (dem Gewicht nach etwas weniger als Nitrobenzol) frisch bereitetes amalgamirtes Aluminium⁴⁾ und ebensoviel Wasser giebt, so tritt leicht eine so energische Reaction ein, dass die grösste Menge des Wasserstoffs verloren geht, der Aether in schäumendes Sieden geräth und die Substanz verschleudert.

Die Reduction verläuft aber in elegantester Weise ohne Bildung von Nebenproducten, wenn man das Wasser allmählich zusetzt und in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler unter Kühlung von Aussen mit Eis die ätherische Lösung energisch sieden, aber nicht allzu kräftig schäumen lässt. Es ist günstig, die Reaction schnell verlaufen zu lassen, längere Dauer leistet der Anilinbildung Vor-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1326 u. 1983.

²⁾ Ueber anderweitige Reduktionsversuche in neutraler Lösung mittels activirter Metalle werde ich demnächst a. a. O. berichten.

³⁾ Bamberger, Diese Berichte 27, 1347, 1548; 28, 245. Wohl, diese Berichte 27, 1432, 1815, D. R.-P. 84138.

⁴⁾ Die A. I. A.-G. Neuhausen liefert jetzt statt Aluminiumspähne Aluminium-»Gries«, den man sich zweckmässig mittels des Kupferoxydsiebes in verschiedene Körnungen zu verschiedenen Zwecken siebt. Die feinste Körnung ist die beste.

schub, wie höhere Temperatur¹⁾. Die Temperatur des siedenden Aethers scheint gerade die günstigste zu diesem Zwecke zu sein. 20 bis 50 g Nitrobenzol werden so in ca. 5 bis höchstens 10 Minuten vollständig in Phenylhydroxylamin verwandelt. Im Aether bildet der Aluminiumhydroxydschlamm nicht das Hinderniss für das Absaugen der Lösung wie im Alkohol. Die abgesaugte Lösung ist gleichzeitig durch das überschüssige amalgamirte Aluminium völlig entwässert. Nach dem Abdestilliren des Aethers und der geringen Menge Alkohol bleibt ein kaum gefärbtes Oel, das, besonders beim Reiben mit dem Glasstab, schnell zu einer farblosen Krystallmasse, fast reinem Phenylhydroxylamin, erstarrt und weder nach Nitrobenzol noch nach Anilin riecht.

Die flüchtig getrockneten Krystalle schmelzen ziemlich scharf bei 80°, schon bevor sie aus concentrirter benzolischer Lösung durch Ligroïn ausgefällt sind, vorausgesetzt, dass man reines (und möglichst farbloses) Nitrobenzol verwendet hatte.

Zur Prüfung des allgemeinen Werthes dieses Verfahrens wurden noch zwei Stichproben vorgenommen und zwar an Substanzen, deren Reduction nach dem alten Zinkstaubverfahren im hiesigen Laboratorium trotz mannichfacher Bemühungen nicht gelingen wollte.

Das *o*-Nitroacetophenon reagirt vielleicht ein bisschen weniger lebhaft. Doch wird es bei rücksichtsloser Reduction in siedendem Aether auch völlig in einen Hydroxylaminkörper übergeführt. Während der Reaction schlägt sich anfangs ein bronzerother Ueberzug auf dem Aluminium nieder, der aber nicht stört und bald verschwindet. Aus dem abgesaugten Aether erhielt ich ein zähes, gelbliches Oel, das schwach den reinen Hydroxylamingeruch und stark reducirende Kraft besitzt. Es ist hier wahrscheinlich sowohl die Nitro- als auch die Ketongruppe reducirt. Das von vornherein völlig trockene Oel spaltet beim Erhitzen gegen 100° sehr lebhaft (auch nach dem Entfernen der Flamme) Wasser ab, ob intramolekular oder intermolekular, soll eine eingehendere Prüfung ergeben.

Auch ein Condensationsproduct des *o*-Nitroacetophenons wurde so mit Erfolg reducirt.

Auf Grund dieses Erfolges tritt man zur Zeit im hiesigen Laboratorium der Frage näher, ob man auf diesem Wege leicht zum Indigo gelangt.

Der beschriebene Vorgang bietet also einen so sicheren bequemen Weg, wohl allgemein zu Hydroxylaminen, dass ich glaube, es wird nun die gelegentliche Verwendung dieses Verfahrens frei stehen.

Karlsruhe, chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

¹⁾ Daher rührte wohl bei den früheren Versuchen in Alkohol die beträchtliche Verminderung der Ansbeute an Phenylhydroxylamin zu Gunsten des Anilins. Wasser und Alkohol dürfen nur in geringer Menge zugegen sein.