

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 80.67, » 6.26.

Di-3-äthoxybenzaltriacetophenon, $C_{42}H_{40}O_5$, ist in **Alkohol** sehr schwer löslich, krystallisirt aus Benzol in weissen **Krystallkrusten** vom Schmp. 225° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 80.97, » 6.39.

Di-4-äthoxybenzaltriacetophenon, $C_{42}H_{40}O_5$, wird von Alkohol nur spurenweise, ziemlich reichlich von heissem Eisessig aufgenommen, aus dem es als weisse **Krystallmasse** auskrystallisirt. Schmp. $226 - 227^{\circ}$. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bräunlich-rother Farbe.

Analyse: Ber. für $C_{42}H_{40}O_5$.

Procente: C 80.77, H 6.41.

Gef. » » 81.08, » 6.52.

Dipiperonaltriacetophenon, $C_{40}H_{32}O_7$, wurde beim Umkrystallisiren aus Benzol-Alkohol als weisser, krystallinischer, voluminöser Niederschlag erhalten. Schmp. $253 - 257^{\circ}$. Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure braun, beim Stehen braun-violet.

Analyse: Ber. für $C_{40}H_{32}O_7$.

Procente: C 76.92, H 5.12.

Gef. » » 76.71, 77.02, » 5.24, 5.58.

Bern, Universitätslaboratorium.

347. Walther Löb: Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in salzsaurer Flüssigkeit.

[Vorläufige Mitteilung aus dem elektrochem. Institut der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Gelegentlich eines Vortrages auf der diesjährigen Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft¹⁾ erwähnte ich die Darstellung von *o*- und *p*-Chloranilin durch Elektrolyse des Nitrobenzols. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der diesbezüglichen Versuche.

Die organische Elektrosynthese unterscheidet zweierlei Arten von Substitution, je nachdem dieselbe am negativen oder positiven Pole verläuft, je nachdem sie also auf Reduktions- oder Oxydationswirkung

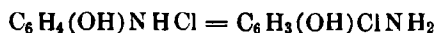
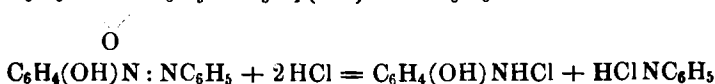
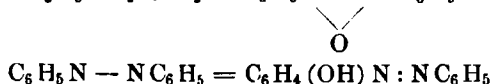
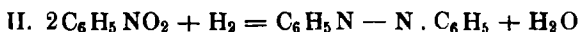
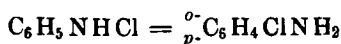
¹⁾ Z. f. Elektrochem. 1896/97, Heft 2.

beruht. Die letztere stellt nur den bereits bekannten Substitutionen analoge Erscheinungen dar; das substituierende Atom oder Radical wird als Anion durch den elektrischen Strom zur Abscheidung gebracht und reagirt gleichsam in statu nascendi auf den an der Anode befindlichen organischen Körper.

Substitution am negativen Pol kennt man bisher nur bei Nitroverbindungen, welche nach den bekannten Versuchen von Gattermann und andern durch elektrolytische Reduction in concentrirter Schwefelsäure in Amidophenole übergeführt werden.

Die folgenden Versuche schliessen sich dem Mechanismus der zuletzt erwähnten Reactionen im Wesentlichen an.

Reducirt man Nitrobenzol in Gegenwart von Salzsäure, so resultirt als Endproduct ein Gemisch von *o*- und *p*-Chloranilin. Die Bildung derselben kann auf zweierlei Wegen vor sich gegangen sein:



Der erste Weg führt direct zu den Chloranilinen über das unbekannte Phenylchloramin. Der zweite macht das Auftreten von Chloramidophenol nothwendig. Da das letztere sich niemals nachweisen liess, so gebe ich vorläufig der in den ersten Formeln gegebenen Anschauung den Vorzug.

Eine Beobachtung spricht für das intermediäre Auftreten von Phenylchloramin. Man erhält beim Uebersättigen der sauren Lösung nach beendeter Elektrolyse mit Alkali zuerst einen festen weissen Niederschlag, der bei der Berührung mit der Luft sich intensiv blauviolett färbt und alsbald in ein dunkles Oel sich verwandelt. Letzteres stellt ein Gemisch von *o*- und *p*-Chloranilin dar.

Bender¹⁾ hat das Acetylphenylchloramin dargestellt und dessen leichte Umwandlung in Chloranilin nachgewiesen.

Die Resultate und der Verlauf der Versuche sind wesentlich von den gewählten Concentrationsverhältnissen und der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängig, welche das Nitrobenzol aufnimmt. Um eine

¹⁾ Diese Berichte 19, 2272.

ergiebigste Ausbeute an Chloranilinen zu erzielen, ist ein Ueberschuss von Salzsäure erforderlich. Bei der grossen Mannigfaltigkeit der Versuchsbedingungen ist es nicht ausgeschlossen, die Reduction des Nitrobenzols bei Gegenwart von Salzsäure auch zur Synthese anderer als der im Folgenden beschriebenen Producte verwertbar zu machen.

Nitrobenzol ist in rauchender Salzsäure etwas, wenn auch nur sehr wenig löslich. Diese Löslichkeit genügt, um einen ziemlich glatten Verlauf der Reduction zu ermöglichen, da nach vollendeter Einwirkung auf das gelöste Nitrobenzol immer neue Mengen des letzteren in Lösung gehen.

Man suspendirt 30 g Nitrobenzol in 150 ccm rauchender Salzsäure, schüttelt gehörig um und bringt das Gemisch in einen Thoncylinder, in welchen man einen kleinen Platincylinder (10 cm hoch, 3 cm Durchmesser) bis auf den Boden eintaucht. Den Thoncylinder setzt man in ein weiteres Becherglas, welches verdünnte Schwefelsäure (1:10) und ein Platinblech als Anode enthält. Letztere bringt man etwa in einer Entfernung von 0.5 cm von dem Thoncylinder an. Der Platincylinder wird mit dem negativen, das Platinblech mit dem positiven Pol einer Stromquelle in Verbindung gebracht und bei Zimmertemperatur mit 0.6 bis 1 Amp. (Stromdichte an der Kathode 120 bis 150 Amp. pro qm) bei 5 bis 5.5 Volt Elektrodenspannung 36 Stunden elektrolysirt.

Nach dieser Zeit ist das Nitrobenzol vollkommen verschwunden; die Kathodenflüssigkeit stellt eine grüne Lösung dar, in der sich geringe Mengen eines grüngelbten Niederschlages befinden. Man verdünnt die Flüssigkeit mit der doppelten Menge Wassers, filtrirt von Spuren Harz und etwa vorhandenem unveränderten Nitrobenzol durch ein nasses Filter ab und dampft die Lösung auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne ein; beim Erkalten krystallisirt ein salzsaures Salz in blätterigen Krystallen aus, welches vermuthlich das salzsaure Salz des Phenylchloramins ist. Dasselbe wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge übersättigt. Dabei scheidet sich zuerst, wie schon erwähnt, ein fester Niederschlag aus, welcher schnell unter Violetfärbung in ein Oel übergeht. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man dasselbe fast farblos. Das Oel ist ein Gemenge von *o*- und *p*-Chloranilin, frei von Anilin. Nach dem Aufnehmen mit Aether und Trocknen des Oeles führt eine directe Destillation nicht zum Ziele, da der grösste Theil des *p*-Chloranilins bereits mit den Dämpfen des *o*-Chloranilins bei 200 bis 204° übergeht. Die geringe Menge des schliesslich zurückbleibenden Körpers siedet bei 232° und erstarrt in der Vorlage zu grossen, bei 69° schmelzenden Krystallen von *p*-Chloranilin.

Eine einfachere Trennung erreicht man, wenn man nach dem Vorgange von Beilstein und Kurbatow¹⁾ das Oelgemisch mit

¹⁾ Liebig's Ann. 176, 27.

Essigsäureanhydrid behandelt, die erhaltenen Acetylproducte auf dem Wasserbade vom überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit und längere Zeit mit grösseren Mengen Benzols in der Wärme digerirt. Das *p*-Chloracetanilid bleibt zum grössten Theil ungelöst; der in Lösung gegangene Theil krystallisirt beim Erkalten des Benzols wieder aus, bei dem Abdampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt das *o*-Chloracetanilid als schnell erstarrendes Oel. Die *p*-Verbindung schmilzt in reinem Zustand bei 172 bis 173°, die *o*-Verbindung bei 87°.

Aus den reinen Acetylverbindungen wurden durch Einschliessen mit rauchender Salzsäure im Rohr bei 180° die entsprechenden salzsauren Chloraniline gewonnen, welche bei der Behandlung ihrer alkalischen Lösungen mit Wasserdampf reines *o*- (Sdp. 206°) und *p*- (Sdp. 231 bis 232°) Chloranilin lieferten.

Zur endgültigen Identificirung wurden sowohl die aus den reinen Verbindungen dargestellten salzsauren Salze, wie auch die Acetylverbindungen analysirt.

Anstatt das ursprünglich erhaltene salzsaure Salz mit Natronlauge zu versetzen, kann man auch so verfahren, dass man die Kathodenflüssigkeit nach dem Verdünnen und der Filtration direct zur vollständigen Trockne bringt und das rückständige salzsaure Salz 1—2 Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht, bis die Salzsäureentwicklung beendet ist. Nach Verjagen des Ueberschusses von Essigsäureanhydrid restiren sogleich *o*- und *p*-Chloracetanilid, welche durch Benzol getrennt und durch Krystallisation gereinigt werden müssen.

Um das intermediär etwa entstehende Phenylchloramin zu gewinnen, wurden verschiedene Versuche gemacht, bisher ohne Erfolg. Nach dem Eindampfen der salzsauren Kathodenflüssigkeit im Vacuum bei 40° bis fast zur Trockne wurde die rückständige Masse mit einem Ueberschuss von Anilin, Phenylhydrazin u. s. w. behandelt, in der Erwartung, dass eine Reaction nach dem Typus

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCl} + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$$
 eintreten würde. Es gelang mir jedoch nicht, ein entsprechendes Reactionsproduct zu gewinnen.

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ habe ich die Principien einer Methode der Elektrolyse ohne Anwendung einer primären Stromquelle auseinandergesetzt. Dieselbe bewährt sich auch bei der Darstellung der Chloraniline aus Nitrobenzol. Aus Gründen, welche ich an anderer Stelle eingehend besprechen werde, ist es häufig zweckmässig, diese »Reactionselemente« als Oxydations- und Reductionsketten aufzufassen. Denn dadurch, dass man Flüssigkeiten von oxydativer Kraft gegen solche von reducirender Wirkung schaltet, erhält man an den durch poröse Wandungen gebildeten Berührungs-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1390.

stellen der beiden Flüssigkeiten Potentialdifferenzen, welche dem schnellen Verlauf der Reaction zugute kommen. Als Flüssigkeit mit oxydativer Kraft dient in den hier zu erwähnenden Fällen die Lösung oder Suspension des Nitrobenzols, welche reducirt werden soll; dieselbe wird in einem Thoncylinder, der ein Stück Bunsen'scher Retortenkohle enthält, in ein grösseres Gefäss getaucht, welches mit 10 pCt. Eisenoxydulsulfatlösung nebst einigen Cubikcentimetern Schwefelsäure zur Verhinderung einer Ausscheidung von Eisenoxyd gefüllt ist. In diese Lösung taucht ein amalgamirter Zinkcylinder, von dem aus ein angelötheter Kupferdrabt direct in ein mit Quecksilber gefülltes Loch in dem oberen Rande der Retortenkohle führt.

Bei dem vorliegenden Versuch werden wieder 30 g Nitrobenzol im 150 ccm rauchender Salzsäure als Kathodenflüssigkeit benutzt.

Schaltet man nach Unterbrechung des Kurzschlusses einen Spannungsmesser (160 Ohm) ein, so zeigt derselbe ein Volt Elektroden-spannung. Ein Ampèremeter mit 0.3 Ohm Widerstand giebt zwischen die Elektroden geschaltet 1.5—1.6 Amp.

30 g Nitrobenzol waren in 62 Stunden völlig in *o*- und *p*-Chloranilin verwandelt.

Wesentlich schneller verläuft die Reaction bei Benutzung von porösen Kohlecylindern an Stelle der Thoncylinder. Dieselben haben ausser ihrem grossen Leitvermögen den Vortheil, dass sie selbst als Kathode mitwirken¹⁾. Man setzt die Retortenkohle fest auf den Boden eines solchen Cylinders und stellt in der beschriebenen Weise den Kurzschluss her.

Bei der Einschaltung des erwähnten Voltmeters zeigt das Instrument eine Elektroden-spannung von 0.8 Volt, die Intensität ist circa 1.8 Amp. bei 0.3 Ohm äusserem Widerstand. Es empfiehlt sich bei Anwendung von Kohlecylindern die Eisenoxydulsulfatlösung durch ganz verdünnte (1.5procentige) Schwefelsäure zu ersetzen.

Bereits nach 20 Stunden waren 25 g Nitrobenzol reducirt.

Die Ausbeuten an *o*- und *p*-Chloranilin entsprechen nicht quantitativ der gegebenen Reactions-gleichung; etwa 20 pCt. Nitrobenzol werden in anderer Weise verändert; es hinterbleibt bei Abtreiben mit Wasserdampf aus der alkalischen Lösung eine dunkelviolett gefärbte Base, von deren Untersuchung bisher Abstand genommen wurde. Dieselbe bildet sich in grösserer Menge bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in gleichen Volumtheilen rauchender Salzsäure und Eisessig.

Bei Anwendung von 30 g Nitrobenzol, 100 ccm Eisessig und 100 ccm rauchender Salzsäure gesteht nach 24 stündiger elektrolytischer Reduction die anfangs klare Lösung zu einem Brei grün gefärbter

¹⁾ Function und Wirkungsweise solcher Kohlecylinder wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Krystalle, welche bei weiterer Elektrolyse wieder in Lösung gehen. Der nach 48 Stunden unterbrochene Versuch lieferte bei der geschilderten Bearbeitungsweise ausser der erwähnten violetten Base *o*- und *p*-Chloranilin.

Bei Benutzung des Reactionselementes mit 1.5procentiger Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit, porösem Kohlecylinder und einer Kohlenkathode sind in 40 Stunden 30 g Nitrobenzol vollständig reducirt. Ausbeute und Producte sind die gleichen, wie die, welche bei Einleitung eines Stromes entstehen.

Anders gestaltet sich der Versuch, wenn man die klare Lösung von 10 g Nitrobenzol in einem Gemisch von 100 ccm Alkohol und 30 ccm Salzsäure der elektrolytischen Reduction entweder durch Einleiten des Stromes oder als Kathodenflüssigkeit eines Reactionselementes unterwirft. Die Hauptmenge des Nitrobenzols wird in salzsaures Benzidin verwandelt, welches zum Theil bereits während der Elektrolyse auskrystallisirt. Gleichzeitig entsteht Azobenzol und Chloranilin. Die Ausbeuten der einzelnen Producte sind von der Dauer der Elektrolyse bezw. von der Stärke des Stromes abhängig.

Eine merkwürdige Umwandlung erleidet auch das Anilin bei der elektrolytischen Reduction in rauchender Salzsäure. Es bildet sich eine feste, äusserst zersetzliche Base, welche bereits bei dem Stehen an der Luft wieder in Anilin übergeht.

Genauere Angaben über die letzten Reactionen muss ich einer bald folgenden ausführlichen Veröffentlichung nach Abschluss der Untersuchung vorbehalten.

348. Heinrich Goldschmidt und R. U. Reinders:
Untersuchungen über die Geschwindigkeit des Uebergangs von
Diazoamidokörpern in Amidoazoverbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

In unserer kürzlich erschienenen ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand haben wir gezeigt, inwiefern die Umwandlungsgeschwindigkeit des Diazoamidobenzols beim Arbeiten in Anilinlösung von der Menge des zugesetzten salzsauren Anilins und von der Temperatur abhängig ist. Im Folgenden seien zunächst die Versuche besprochen, die wir mit anderen Diazoamidokörpern angestellt haben.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1369.