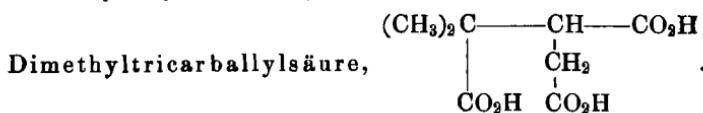
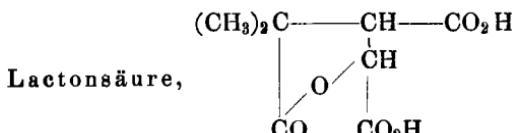


durch Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydiert zu:



Diese wird durch Erhitzen mit Brom übergeführt in die



welche beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxalsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$,
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$
 und $\alpha\beta$ -Dimethylbernsteinsäure, $(\text{CH}_3)_2$, liefert.

Durch die von A. v. Baeyer vor Kurzem veröffentlichten Ver-
 suchsergebnisse, welche im vollsten Einklang mit unserer Auffassung
 des Pinens stehen, sind also die von uns zur Ermittelung der Constitu-
 tion dieses Kohlenwasserstoffs angestellten Versuche in erwünschter
 Weise controlirt und ergänzt worden.

Berlin und Greifswald, im December 1896.

564. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

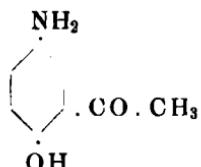
Reduction von Nitroketonen.

In meinen drei ersten Mittheilungen habe ich gezeigt, dass Nitrokohlenwasserstoffe, Nitroamine, Nitrocarbonsäuren, Nitrosulfosäuren u. A. bei der elektrolytischen Reduction in schwefelsaurer Lösung in Derivate des *p*-Amidophenols übergehen. Um die Allgemeingültigkeit dieser Reaction zu erweisen, habe ich weitere Nitroderivate anderer Körperklassen in den Bereich der Untersuchung gezogen, und ich möchte in den nachfolgenden Zeilen die mit Nitroketonen ausgeführten Versuche beschreiben.

***m*-Nitroacetophenon.**

10 g *m*-Nitroacetophenon wurden in ca. 150 g reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst und sodann in der bereits mehrfach beschriebenen Weise der elektrolytischen Reduction unterworfen. Nach ca. ein-tägiger Einwirkung des Stromes ist die Reaction beendet. Da sich das Reductionsproduct aus der schwefelsauren Lösung nicht in fester

Form abscheidet, so wird der Zellinhalt in Eiswasser gegossen, wobei sich eine kleine Menge eines Harzes ausscheidet, die man durch Filtern entfernt. Die klare schwefelsaure Lösung neutralisiert man dann unter Kühlung mit fester Soda und filtrirt nach beendigter Neutralisation wiederum von etwas abgeschiedenem Harz ab. Um das in Lösung befindliche Reactionsproduct zu gewinnen, schüttelt man mehrmals mit nicht zu geringen Mengen Aether aus und verdampft dann den letzteren bei gelinder Temperatur, worauf der Rückstand zu einer goldgelben Krystallmasse erstarrt. Letztere wird sodann auf einem Thonteller abgepresst und aus Wasser umkristallisiert. Beim Abkühlen scheidet sich das Reductionsproduct in Form goldgelber Blätter aus, welche bei 110° schmelzen. Eine Analyse ergab, dass in dem Körper das Amidoxyacetophenon,



vorliegt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{OH})(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$

Procente: N 9.27.

Gef. » » 9.47.

Das Amidoxyacetophenon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; in heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht auf, während es in kaltem Wasser schwer löslich ist. In Alkalien löst es sich wie alle *o*-Oxiketone mit intensiv gelber Farbe auf; an der Luft färben sich diese alkalischen Lösungen immer dunkler und nehmen schliesslich eine tief dunkelbraune Färbung an. Die neutrale wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Säuren führen das gelbe Keton in farblose Salze über.

m-Nitrobenzophenon.

10 g des Ketons wurden in 150 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann 30 Stunden lang der elektrolytischen Reduction unterworfen. Da sich auch hier das Reactionsproduct nicht in fester Form ausschied, so wurde die schwefelsaure Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit fester Soda versetzt. Sobald der grösste Theil der Säure neutralisiert war und die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirte, wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und nun erst vollends neutralisiert. Der hierdurch abgeschiedene Niederschlag wurde sodann mit Aether aufgenommen, und letzterer bei mässiger Wärme verdunstet. Da der verbleibende Rückstand nur schwer zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde derselbe von Neuem mit

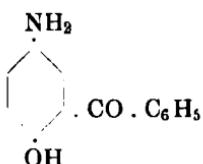
Aether aufgenommen und alsdann trockner Chlorwasserstoff in die Lösung eingeleitet, wobei sich ein salzaures Salz in Form eines weissen voluminösen Niederschlages abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt, aus wenig Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkristallisiert und so in Form farbloser, nadelförmiger Krystalle erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_3(NH_2)(OH)(CO.C_6H_5)$, HCl.

Procente: Cl 14.23, C 62.52, H 4.8, N 5.61.

Gef. » » 14.3, » 62.1, » 4.7, » 6.0.

In angesäuertem Wasser löst sich das Salz farblos auf, während es sich in reinem Wasser mit schwach gelblicher Farbe, hervorgerufen durch eine partielle Dissociation, auflöst. Versetzt man die wässrige Lösung mit Soda, so scheidet sich das freie Amidoxybenzophenon



in Form eines rothgelben Niederschlages aus, welcher aus heissem Wasser umkristallisiert, grosse orangerothe, tafelförmige Krystalle bildet, welche bei 107° schmelzen. Das Keton ist in Alkalien löslich.

m-Nitrophenyl-p-tolylketon.

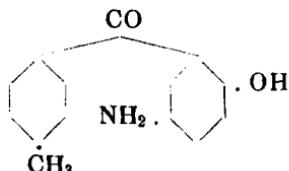
Das s. Z. noch unbekannte, inzwischen aber von Limpricht (Lieb. Ann. d. Chem. 286, 306) beschriebene Keton wurde nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus *m*-Nitrobenzoylchlorid und Toluol dargestellt. Das elektrolytische Reductionsproduct wurde genau wie soeben beschrieben gewonnen. Leitet man in die ätherische Lösung des freien Ketons gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich ein Chlorhydrat ab, welches aus wenig Alkohol in Form farbloser Nadeln krystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_8H_3(NH_2)(OH)(CO.C_6H_4.CH_3)$, HCl.

Procente: Cl 13.47, N 5.31.

Gef. » » 13.41, » 5.52.

Die durch Soda aus dem Salz freigemachte Base



krystallisiert aus Wasser in Form büschelförmig vereinigter goldgelber Nadeln, welche bei 93° schmelzen und in Alkalien löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_8H_3(NH_2)(OH)(CO.C_6H_4.CH_3)$

Procente: C 74.01, H 5.74.

Gef. » » 74.5, • 6.08.

Die im Vorstehenden beschriebene Reduction des *m*-Nitroacetophenons wurde bereits vor längerer Zeit von meinem Schüler A. E. Lockhart, welcher später beim Untergang der »Elbe« sein Leben einbüßte, ausgeführt. Die zwei weiteren Fälle habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Weinlig untersucht.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

505. Ludwig Gattermann: Ueber die elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper.

[V. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. December.)

Reduction von Nitroaldehyden.

(In Gemeinschaft mit Hrn. Alway bearbeitet.)

Während in den bislang beschriebenen Fällen niemals die Bildung eines Hydroxylaminderivates direct nachgewiesen werden konnte, gelang dieses wohl bei der Reduction von Nitroaldehyden. Dieses Ergebniss erklärt sich in folgender Weise: Wie Bamberger gezeigt hat, condensirt sich Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd unter Austritt



von Wasser sehr leicht zu der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \diagdown \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; reducirt man nun einen Nitroaldehyd, so bildet sich zunächst intermediär ein Aldehydophenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{NHOH} \end{matrix}$, welches sich jedoch sofort mit einem Molekül des noch nicht reducirtten Nitroaldehydes

zu der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{N} \diagdown \text{O} \diagup \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ condensirt. Da

diese unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht verändert wird, so gelingt es leicht, dieses Condensationsprodukt in guter Ausbeute zu isoliren. In diesem Falle ist nur im Gegensatz zu den bislang beschriebenen Reductionen sorgfältig darauf Acht zu geben, dass die Reaction nicht noch weiter geht. Das oben formulirte Condensationsprodukt ist ja seinerseits auch wieder ein Nitroaldehyd; es steht also nichts im Wege, dass die Nitrogruppe desselben wiederum zum Hydroxylaminrest reducirt wird und dass sich dieser von Neuem mit einem zweiten Molekül des primär erhaltenen Körpers oder vielleicht mit einem Molekül noch nicht reducirten Nitrobenzaldehydes unter Wasseraustritt condensirt; ein Vorgang, der sich nun wiederum von