

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

Neuem wiederholen kann. In der That bilden sich bei zu langer Einwirkung des Stromes derartige höhermolekulare Körper. Bei einiger Erfahrung gelingt es jedoch ohne Schwierigkeit, das erste Reactionsproduct festzuhalten.

p-Nitrobenzaldehyd.

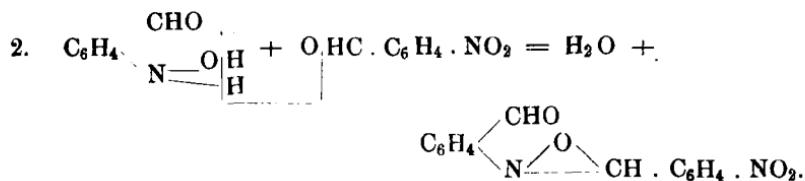
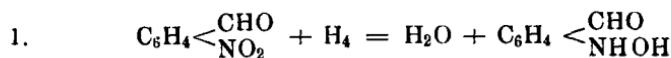
10 g *p*-Nitrobenzaldehyd wurden, in 150 g reiner conc. Schwefelsäure gelöst, in bekannter Weise reducirt; die Spannung des Stromes betrug ca. 5—6 Volt, die Stromstärke ca. 2—3 Ampère. Nach vierstündiger Einwirkung des Stromes fällt aus der schwefelsauren Lösung auf Zusatz von Wasser ein reingelber Niederschlag aus, welcher wesentlich aus dem primären Condensationsproduct besteht. Derselbe wurde gut mit Wasser ausgewaschen, alsdann auf Thon abgepresst, mehrmals mit kaltem Aether behandelt und schliesslich aus Pyridin umkristallisiert. Es wurden so gelbe Nadeln erhalten, welche bei 224° schmolzen.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₀N₂O₄.

Procente C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » 61.81, » 4.0, » 10.48.

Die Entstehung dieses Körpers findet in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck:



Dass in diesem Körper ein Derivat des Phenylhydroxylamins vorliegt, folgt am sichersten aus seinem Verhalten bei der Oxydation, wobei in glatter Reaction *p*-Nitrosobenzaldehyd erhalten wird. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz unter Einleiten von Wasserdampf mit Wasser erhitzt und allmählich Eisenchlorid hinzufliessen gelassen. Mit den Wasserdämpfen ging ein hellgrün gefärbtes Öl über, welches in der Vorlage zu einer gelbgefärbten Krystallmasse erstarrte. Diese wurde aus Eisessig umkristallisiert, wodurch der *p*-Nitrosobenzaldehyd in Form gelber Nadeln vom Schmp. 137—138° erhalten wurde.

Analyse: Ber. für C₆H₄<(CHO)(NO).

Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » 62.36, » 4.2, » 10.23.

In geschmolzenem Zustande sowie in Lösung ist der Körper grün gefärbt. Die Ausbeute entspricht annähernd der Theorie, indem aus 1 g des Hydroxylaminderivates bis zu 0.4 g Nitrosoaldehyd erhalten wurden.

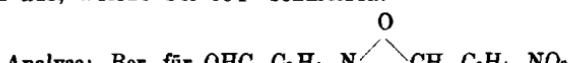
Dass der Körper vom Schmelzpunkt 224° einen *p*-Nitrobenzaldehydrest enthält, folgt daraus, dass bei der Oxydation neben Nitrosoaldehyd auch Nitroaldehyd erhalten wird, welcher ebenfalls mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und bei der Krystallisation in der Mutterlauge gelöst bleibt. Auch bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels, z. B. durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, wird *p*-Nitrobenzaldehyd abgespalten.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid bildet sich noch ein dritter Körper, welcher mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Derselbe krystallisiert aus Eisessig in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 190°. Wir vermuteten anfänglich, dass in demselben Azoxybenzaldehyd vorläge; allein da die Wasserstoff-Bestimmungen hierfür wesentlich zu hoch ausfielen, so erscheint es möglich, zumal der Körper sich auch beim blosen Erhitzen mit Säuren bildet, dass in ihm ein Anhydrid des Aldehydophenylhydroxylamins vorliegt. Die nähere Untersuchung des Körpers beschäftigt uns noch.

Lässt man die elektrolytische Reduction des *p*-Nitrobenzaldehydes länger als vier Stunden gehen, so nimmt das Reductionsproduct zunächst eine gelbrothe und schliesslich eine rein rothe Farbe an, indem sich höhermolekulare Condensationsprodukte von der in der Einleitung angedeuteten Art bilden. Letztere sind unlöslich in Pyridin und lassen sich durch diese Eigenschaft von dem primären Reductionsproduct trennen. Dass in den rothen Körpern ebenfalls Derivate des Aldehydophenylhydroxylamins vorliegen, folgt daraus, dass sie bei der Oxydation reichliche Mengen von Nitrosobenzaldehyd liefern.

m - Nitrobenzaldehyd.

Die Reduction des *m*-Nitrobenzaldehydes wurde genau wie die der Paraverbindung ausgeführt. Um das primäre Reductionsproduct zu erhalten, wurde nach 6 stündiger Reduction der Zellinhalt auf Eis gegossen, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abschied. Derselbe wurde, nachdem er neutral gewaschen war, zur Entfernung unveränderten Nitrobenzaldehydes mehrfach mit heissem Wasser aufgekocht und dann nach dem Trocknen mit heissem Pyridin ausgezogen, worin die höheren Condensationsprodukte unlöslich sind. Aus dem Pyridin krystallisiren beim Erkalten gelbgraue krystallinische Körnchen aus, welche bei 191° schmelzen.



Procente: C 62.22, H 3.7, N 10.37.

Gef. » » 62.42, » 4.07, » 10.61.

Bei der Oxydation mit Eisenchlorid erhält man aus diesem Körper reichliche Mengen des von Bamberger bereits beschriebenen (diese Berichte, 28, 250) *m*-Nitrosobenzaldehydes vom Schmp. 107°. Daneben bildet sich wiederum wie oben *m*-Nitrobenzaldehyd sowie ein nichtflüchtiger Körper vom Schmp. 129°.

Der in Pyridin unlösliche Körper, dessen Menge mit der längeren Dauer der Reduction zunimmt, dürfte mit dem von Bamberger und Friedmann bei der Reduction des *m*-Nitrobenzaldehyds mit Zinkstaub erhaltenen Producte identisch sein.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

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

[VI. Mittheilung, nach Versuchen von Stud. Würst und Bohn.]
(Eingegangen am 29. December.)

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Ergebnisse legten den Gedanken nahe, dass es vielleicht möglich sei, die als Zwischenprodukte für die Amidophenol-Bildung angenommenen Hydroxylamin-Derivate auch in den früher beschriebenen Fällen dadurch festzuhalten, dass man dem zu reducirenden Nitrokörper einen Aldehyd hinzufügt. Die Versuche erwiesen in der That die Richtigkeit dieser Idee, und sollen im Nachfolgenden die diesbezüglichen Ergebnisse beschrieben werden.

1. Nitrobenzol und Benzaldehyd.

Eine Mischung von 18 g Nitrobenzol mit 20 g Benzaldehyd wurde in 40 g Eisessig gelöst und mit 40 g concentrirter Schwefelsäure versetzt. Diese Mischung befand sich in einer Pukall'schen Thonzelle, in die, wie bei den früheren elektrolytischen *Reductionsversuchen, die aus einem Platinbleche bestehende negative Elektrode eintauchte. Die Thonzelle befand sich in einem dickwandigen Becherglase, welches mit verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. conc. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) gefüllt war, und in welches die ebenfalls aus einem Platinbleche bestehende positive Elektrode eintauchte. Zur Vermeidung von Erwärmung wurde der ganze Apparat in ein mit Wasser gefülltes Gefäß gestellt. Die Spannung des Stromes betrug 5—6 Volt, die Stromstärke je nach den Umständen 1—2 Ampère. Nach circa eintägiger Einwirkung des Stromes wurde der Inhalt der Thonzelle auf Eis gegossen, wobei sich ein farbloser, krystallinischer Niederschlag abschied, der zur Entfernung von geringen Mengen ölicher Producte auf einem Thonteller abgepresst und sodann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Reactionsproduct schied sich hieraus in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, welche von 108—109° schmolzen und sich in allen Eigenschaften mit der von Bamberger (diese Berichte 27, 1556) aus Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd nach der folgenden Gleichung erhaltenen Verbindung identisch erwiesen: