

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.

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

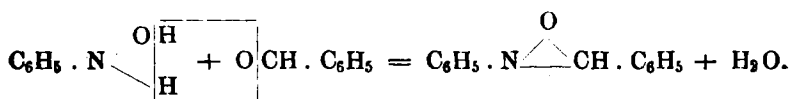
[VI. Mittheilung, nach Versuchen von Stud. Würst und Bohn.]

(Eingegangen am 29. December.)

Die in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Ergebnisse egten den Gedanken nahe, dass es vielleicht möglich sei, die als Zwischenproducte 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 öligter Producte auf einem Thonteller abgepresst und sodann aus Alkohol umkrystallisirt 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:



Erhitzt man den Körper mit Säuren, so spaltet er Benzaldehyd ab, und in der Lösung ist *p*-Amidophenol nachzuweisen.

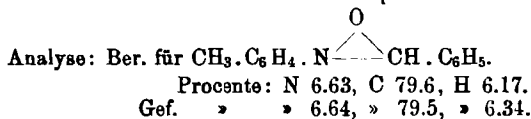
Als Derivat des Phenylhydroxylamins erwies er sich dadurch, dass er bei der Oxydation Nitrosobenzol lieferte.

2. *o*-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Zur Reduction gelangten die folgenden Mengen in Anwendung: 10 g *o*-Nitrotoluol, 8 g Benzaldehyd, 40 g Eisessig, 25 g concentrirte Schwefelsäure.

Die Dauer der Reduction betrug für obige Mengen ca. 20 Stunden.

Das Reactionsproduct krystallisirt aus Ligroïn in derben stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmelzpunkte 119–120°.



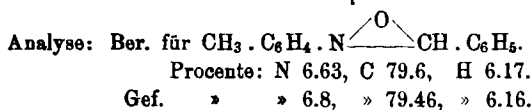
Auch dieser Körper spaltet, wie die noch zu beschreibenden, beim Erwärmen mit Säuren Benzaldehyd ab und liefert bei der Oxydation *o*-Nitrosotoluol, wodurch er sich als Derivat des *o*-Tolylhydroxylamins erweist.

Die Ausbeute ist in diesem Falle nicht so befriedigend, wie beim Nitrobenzol; auch gelang es uns in verschiedenen Fällen unter scheinbar den gleichen Versuchsbedingungen nicht, ein festes Reactionsproduct zu erhalten.

3. *m*-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Zur Reduction wurden verwandt: 7.5 g *m*-Nitrotoluol, 6.0 g Benzaldehyd, 40.0 g Eisessig, 20.0 g Schwefelsäure.

Die Dauer der Reduction betrug circa einen Tag. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Ligroïn, welches sich allgemein als bestes Lösungsmittel für die Benzylidenderivate erwies, in gelblichen stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 95–96°.



Durch Oxydation wurde *m*-Nitrosotoluol erhalten.

4. *p*-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Die angewendeten Mengen der Reactive waren die gleichen wie in den soeben beschriebenen Fällen. Die Dauer der Reaction betrug circa 20 Stunden.

Das Reactionsproduct krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Form schwach gelb gefärbter Nadeln vom Schmp. 123–124°.

Analyse: Ber. Procente: N 6.63, C 79.6, H 6.17.
 Gef. » » 6.78, » 79.4, » 6.43.

Bei der Oxydation entstand *p*-Nitrosotoluol.

5. Nitro-*p*-Xylol und Benzaldehyd.

Angewandt: 7.5 g Nitroxylol, 5.3 g Benzaldehyd, 30.0 g Eisessig, 20.0 g concentrirte Schwefelsäure.

Dauer der Reduction: 16—20 Stunden.

Das Reactionsproduct krystallisirte aus Ligroin in derben farblosen Nadeln vom Schmp. 129—130°.

Die Krystalle sind ausserordentlich stark lichtbrechend; vor allem bei künstlicher Beleuchtung bietet es einen prächtigen Anblick, die in allen Spectralfarben schillernden noch in dem Lösungsmittel befindlichen Nadeln zu beobachten.

O

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 Procente: N 6.22, C 80.00, H 6.66.
 Gef. » » 6.28, » 80.12, » 6.50.

Bei der Oxydation wird das in geschmolzenem Zustand grün gefärbte Nitroso-*p*-Xylol erhalten.

6. *m*-Nitrobenzoësäure und Benzaldehyd.

(Nach Versuchen von stud. Bohn).

In analoger Weise wurde aus äquivalenten Mengen von *m*-Nitrobenzoësäure und Benzaldehyd ein Condensationsproduct erhalten, welches sich beim Vermischen des Zellinhaltes mit Eis zunächst etwas harzig abscheidet. Verreibt man das Rohproduct jedoch mit wenig kaltem Alkohol, so erhält man ein sandiges Pulver, welches selbst in heissem Alkohol schwer löslich ist und daraus beim Abkühlen in derben, schwach gelblich gefärbten Krystallen sich abscheidet. Es schmilzt bei 200° unter Zersetzung.

O

Analyse: Ber. für *m*. $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \diagdown \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.
 Procente: N 5.8, C 69.71, H 4.56.
 Gef. » » 5.94, » 69.62, » 4.32.

Auch dieser Körper spaltet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien leicht Benzaldehyd ab. Die Oxydation scheint in verschiedenen Richtungen zu verlaufen; unter anderem wurde eine Säure erhalten, welche sich mit grüner Farbe löst und ohne Zweifel *m*-Nitrosobenzoësäure sein dürfte.

Durch die in den Mittheilungen V und VI beschriebenen Resultate dürfte der Mechanismus der elektrolytischen Reduction mit Sicherheit festgestellt sein.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.