

Aus den Arbeiten des analytischen Laboratoriums des Woroschilow-Forschungsinstituts für Halbprodukte und Farbstoffe, Moskau (U.S.S.R.)

Die Nebenreaktionen bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe

Über die Rolle des zweiwertigen Eisensalzes im Reduktionsprozeß

Von K. G. Misutsch

(Eingegangen am 29. Februar 1936)

Bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren durch Zinn, Zink und einige andere Metalle erhält man, außer den Aminen, deren Halogensubstituenten in Ortho- und Parastellung zur Amingruppe¹⁾. In den Arbeiten von Stelzner²⁾, Bamberger³⁾, Blanksma⁴⁾ wird die Entstehung der Halogensubstituenten der Amine durch die Umgruppierung des im Reduktionsprozeß aus Arylhydroxylamin und Halogenwasserstoffsäure gewonnenen hypothetischen N-Halogenamins erklärt.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, daß bei der Durchführung der Reduktion mittels Halogenwasserstoffsäuren (HF, HCl, HBr) die Anwesenheit zweiwertigen Eisensalzes die Bildung von Halogensubstituenten des Amins ausschließt, und klargelegt, welche Rolle die Eisensalze in diesem Prozeß spielen.

Die Bedingungen, unter denen das Studium der Wirkung des Eisens erfolgte, können als optimal für die Bildung von Halogensubstituenten der Amine angesehen werden, nämlich:

¹⁾ H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 619, Berlin 1931.

²⁾ Stelzner, Ber. **29**, 306 (1896).

³⁾ Bamberger, Ber. **28**, 251 (1895); **35**, 3697 (1902).

⁴⁾ Blanksma, Chem. Zentralbl. **1907**, I, 463; Dikshoorn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas (4) **48**, 148 (1924).

ein im Laufe einiger Stunden „verzögerter“ Metallzusatz und eine in Anwesenheit eines Überschusses von Halogenwasserstoffsäure durchgeführtes Sieden (Blanksma). Unter diesen Bedingungen gewannen wir bei der Reduktion von Nitrobenzol Amine, die bis 61% an Halogensubstituenten enthielten. Dagegen konnte bei der Reduktion von Nitrobenzol unter denselben Bedingungen, jedoch in Anwesenheit von Eisenoxydulsalz, die Menge der Halogensubstituenten der Amine bis auf Null herabgesetzt werden, je nach der Menge des zugesetzten Eisens.

Tabelle

Wirkung des Eisens auf die Menge der bei der Reduktion von Nitrobenzol entstehenden Ortho- und Para-Halogenaminen

Nr. des Versuchs	Auf 1 Mol. Nitrobenzol entnommen an Eisenoxydulsalz in Molen	In Anilin gefunden an Halogenanilin in %	Reduktionsmittel
1	0	61,0	Sn + HCl
2	0,25	3,1	Sn + HCl
3	1,0	0	Sn + HCl
4	0	44,85	Sn + HBr
5	0,25	5,9	Sn + HBr
6	1,0	0	Sn + HBr
7	0	57,2	SnCl ₂ + HCl
8	0,25	5,9	SnCl ₂ + HCl
9	1,0	0	SnCl ₂ + HCl

Für die Reduktion von 5 g Nitrobenzol wurden 100 ccm 6,86 n-Halogenwasserstoffsäure (HF, HCl, HBr) und metallisches Zinn im Betrage von 7,5 g oder eine äquivalente Menge von SnCl₂·2H₂O „Kahlbaum“ pro anal. verwandt. In einen 500 ccm fassenden Kolben bringt man 5 g Nitrobenzol, 50 ccm Eisessig und 100 ccm einer 6,86 n - HBr-Lösung. Der Inhalt des Kolbens wird bis zu schwachem Sieden erhitzt, und im Laufe von 7 Stunden 7,5 g Zinn in Gestalt feiner Späne zugesetzt. Nach Zusatz des Zinns wurde der Inhalt des Kolbens 30 Min. lang gekocht. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach der Extraktion zurückgebliebene Rest wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die Menge des ermittelten Dibenzoylderivats des 4-Aminophenols betrug 0,1 g.

Der Ätherauszug wurde mit 2,5% Salzsäure extrahiert und der gesamte Amingehalt nach der Diazotierungsmethode

bestimmt. Ist der Gesamtgehalt an Aminen bekannt, bestimmt man die Menge der Halogensubstituenten des Amins nach Francis und Hill¹⁾, denen zufolge zur Bromierung der Ortho- und Para-Anilinsubstituenten 4 g eines Bromäquivalents erforderlich sind, während Anilin eines Bromäquivalents von 6 g bedarf.

Nach der Diazotierungsmethode wurden in Umrechnung auf Anilin 3,310 g an Aminen gefunden, nach der Bromierungsmethode 2,815 g. In Umrechnung auf Monobromderivate wurden Bromderivate des Anilins im Betrage von 44,85% gefunden. Das aus dem Amingemisch ausgeschiedene Bromanilin wurde auf Grund der Schmelztemperatur von 64—65° C als 4-Bromanilin identifiziert.

Aus dem Ätherrest wurden gelbliche, ölige Tropfen ausgeschieden, deren Menge 0,13 g betrug. Sie wurden als Azoxybenzol bestimmt. Die unter denselben Bedingungen in Anwesenheit von 8,76 g FeBr₂ durchgeführte Analyse der Reduktionsprodukte des Nitrobenzols zeigte:

a) daß bei der Benzoylierung des alkalischen Restes sich kein Benzoylderivat bildete.

b) In der nach oben beschriebener Methode analysierten salzsauren Aminlösung wurden in Umrechnung auf Anilin nach der Diazotierungsmethode 3,457 g Amine gefunden und nach der Bromierungsmethode 3,453 g.

Die Übereinstimmung zwischen den nach beiden Methoden gewonnenen Analysenergebnissen des Amingemisches weist auf die Abwesenheit eines Bromsubstituenten des Anilins hin. Das Produkt wurde benzoyliert. Aus der Schmelztemperatur des nicht umkrystallisierten Benzoylderivats von 163—164° C wurde auf Anilin geschlossen.

c) Nach Verdampfung des Ätherrestes wurde eine 0,04 g betragende Menge gelber öligere Tropfen gefunden, jedoch nicht weiter untersucht. Unter der Annahme, daß die Entstehung der Halogensubstituenten der Amine bei der Reduktion von Nitroverbindungen, der Hypothese Stelzner-Bamberger-Blanksma gemäß, durch die Bildung des hypothetischen

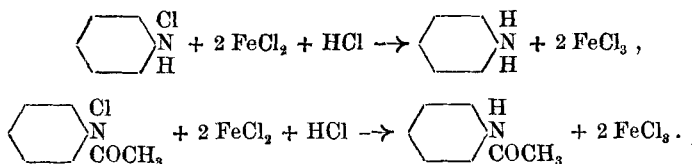
¹⁾ Francis u. Hill, J. ann. chem. Soc. **46**, 2498 (1924); Day et Taggart, Ind. and Engin. chem. **20**, 545 (1928).

N-Haloidamins erfolgt, wurde der Mechanismus der Reaktion in Anwesenheit von Eisen an dem relativ stabilen N-Acetyl-derivat des N-Chloramins untersucht.

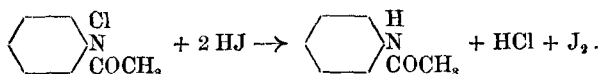
Wir stellten fest, daß beim Zusatz einer Alkohollösung von N-Chloracetanilid zu einer Eisenchlorürlösung in verdünnter Salzsäure eine Reduktion des N-Chloracetanilids zu Acetanilid erfolgt (ohne Bildung eines Halogensubstituenten), unter gleichzeitigem Übergang des Eisens in den dreiwertigen Zustand.

Ein unter gleichen Bedingungen, aber bei Abwesenheit von Eisenchlorür durchgeführter Parallelversuch ergab eine quantitative Verwandlung des N-Chloracetanilids in ein Gemisch von Ortho- und Para-Chloracetaniliden. Eine nach Hydrolyse der Acetylgruppe ausgeführte Analyse der entstandenen o- und p-Chloraniline erwies in letzteren die Abwesenheit jeder Spur nicht substituierten Anilins.

Die in Anwesenheit von Fe^{++} erfolgenden Reaktionen können in folgender Weise ausgedrückt werden:



Es ist interessant, diesen Ergebnissen die bei der Reduktion von Nitroverbindungen im Milieu von Jodwasserstoffsäure erfolgende Bildung nicht substituierter Amine gegenüberzustellen, ebenso wie die Wirkung von N-Chloracetanilid auf eine saure Jodkaliumlösung und die dadurch hervorgerufene Bildung nicht substituierten Acetanilids bei gleichzeitiger quantitativer Jodausscheidung:



In der Fähigkeit zweiwertigen Eisens, unter dem Einfluß unausgeschiedener Zwischenreduktionsprodukte (in vorliegender Untersuchung N-Chlor-, N-Bromanilin) in dreiwertiges Eisen überzugehen, bei gleichzeitiger Reduktion des N-Haloidamins zum Amin, liegt eben die Erklärung der Tatsache, daß bei der Reduktion mit metallischem Eisen im Milieu von Halogen-

wasserstoffsäuren, im Gegensatz zu einer Reihe anderer Metalle, keine Bildung von Halogensubstituenten der Amine zu beobachten ist.

Die festgestellte Gesetzmäßigkeit hat allgemeine Gültigkeit nicht nur für Nitrobenzol, sondern auch für andere aromatische Nitroverbindungen.

Die Untersuchung von Produkten verzögerter Reduktion hat erwiesen, daß in sämtlichen Fällen neben einer großen Menge von Halogensubstituenten der Amine geringe Mengen von Para-Aminophenol und Azoxyverbindungen entstehen.

Der große Unterschied in der Menge der entstehenden Halogensubstituenten der Amine und der Summe der Oxyamine und Azoxyverbindungen kann einerseits durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Phenylhydroxylamin und der Salzsäure erklärt werden, andererseits durch die verschiedenen Geschwindigkeiten bei Verwandlung des Phenylhydroxylamins in Para-Aminophenol und des N-Halogenamins in Halogenanilin.

Schlußfolgerungen

1. Die Anwesenheit von zweiwertigen Eisensalzen bei der Reduktion von Nitroverbindungen der aromatischen Reihe verhindert die Entstehung von Halogensubstituenten der Amine.
2. Der Mechanismus der hierbei erfolgenden Reaktion besteht in der Oxydation doppelwertigen Eisens durch ein als Zwischenprodukt entstandenes N-Halogenamin unter gleichzeitiger Reduktion des N-Halogenamins zu einem Amin.
3. Es wird die besondere Stellung des Eisens unter den anderen bei der Reaktion angewandten Metallen klargelegt.