

Werk

Titel: Ueber die Elektrolyse organischer Körper

Autor: Biehringer, J.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0881

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

herausgegeben von

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 12. December 1896.

Nr. 50.

Ueber die Elektrolyse organischer Körper.

Von Dr. Joachim Biehringer,
Privatdocent in Braunschweig.

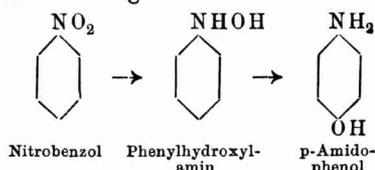
(Fortsetzung.)

Viel glatter verläuft die Reaction, wenn man die Körper einfach in Wasser gelöst der Einwirkung des Stromes aussetzen kann. So giebt m-Nitrobenzolsulfosäure direct die entsprechende Amidoverbindung ohne Nebenproducte.

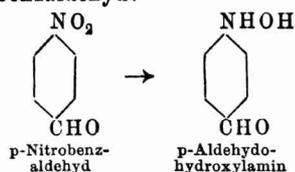
Dieses Verhalten der Nitroverbindungen unterscheidet sich in keinem Punkte von der auf chemischem Wege bewirkten Reduction. Anders aber ist dasselbe, wenn man das Nitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure löst und dann der Einwirkung des Stromes unterwirft. Versetzt man nach Herrn Gattermanns Versuchen diese Lösung mit so viel Wasser, dass sich das Nitrobenzol eben auszuschleiden beginnt, so geht dasselbe in schwefelsaures p-Amidophenol über. Lässt man, wie es die Herren Noyes und Clement thaten, das Wasser ganz weg, so entsteht p-Amidophenol-o-Sulfosäure, $C_6H_3(NH_2)(OH)(SO_3H)$, welche durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre leicht in p-Amidophenol umzuwandeln ist. Man kann nur etwa 4g Wasser auf 150g Schwefelsäure hinzufügen, ohne dass Abscheidung des Nitrobenzols eintritt, aber diese Menge reicht hin, die Bildung einer Sulfosäure zu verhindern.

In diesen Fällen ist nicht bloss die Nitrogruppe des Nitrobenzols reducirt, sondern auch das in p-Stellung zu ihr befindliche Wasserstoffatom am Benzolkern durch Hydroxyl ersetzt worden, so dass gleichzeitig eine Oxydation vor sich zu gehen scheint. Da aber der ganze Vorgang an der Kathode sich vollzieht, so ist eine Einwirkung des an der Anode entwickelten Sauerstoffs ausgeschlossen. Herr Gattermann giebt für den Vorgang folgende Erklärung. Nach den Beobachtungen der Herren V. Meyer und Hoffmann werden die Nitrokörper nicht sofort in einem Schritt zu Amin reducirt, sondern geben vorher ein Zwischenproduct, welches vom Hydroxylamin sich ableitet. Diese zuerst in der Fettreihe aufgefundenen Körper sind dann auch in der aromatischen Gruppe dargestellt worden. So geht Nitrobenzol beim Kochen mit Wasser und Zinkstaub (Bamberger) besonders leicht unter Zusatz von Salzen, die mit dem gebildeten

Zinkhydroxyd zu löslichen Doppelsalzen sich vereinigen (Wohl), ferner bei Reduction mit Aluminiumamalgam (H. Wislicenus und Kaufmann) in Phenylhydroxylamin über. Letzteres aber ist nach den Beobachtungen Herrn Bambergers und Herrn Wohls bei Gegenwart von Mineralsäuren nicht beständig, sondern lagert sich in das isomere p-Amidophenol um. In dieser Weise würde also auch die Bildung des letzteren im obigen Falle zu erklären sein:



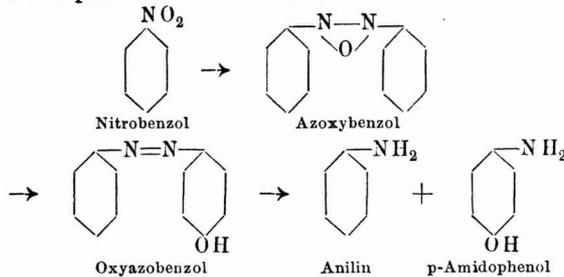
Den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld ist es gelungen, diese Zwischenproducte bei Reduction aromatischer Nitroaldehyde in concentrirter Schwefelsäure zu isoliren. Während das Aldehydradical merkwürdiger Weise unversehrt bleibt, geht die Nitrogruppe in den Hydroxylaminrest über, z. B. bei p-Nitrobenzaldehyd:



Bei m-Nitrobenzaldehyd entsteht durch innere Wasserabspaltung ein Anhydroproduct, welches identisch ist mit dem Körper, den H. Bamberger durch Reduction des Aldehyds mittels Zinkstaub erhielt.

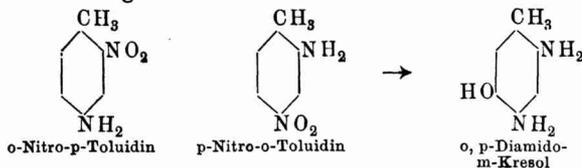
Die Schwefelsäure spielt in den obigen Versuchen eine dreifache Rolle; sie leitet den Strom, löst das Nitrobenzol und lagert das gebildete Phenylhydroxylamin in Amidophenol um. Doch ist die Ausbeute an letzterem gering. Sie wird verbessert, wenn man die Schwefelsäure, deren Hauptmenge nur als Lösungsmittel dient, theilweise durch Eisessig ersetzt. Im übrigen entstehen neben dem p-Amidophenol stets beträchtliche Mengen Anilin, vorübergehend auch Azoxybenzol. Herr Elbs wirft daher die Frage auf, ob letzteres und nicht das Phenylhydroxylamin das Zwischenproduct sei. Das Azoxybenzol lagert sich nach Herrn Wallach durch Einwirkung von Schwefel-

säure in gelinder Wärme in p-Oxyazobenzol um, das dann durch Wasserstoffanlagerung in Anilin und p-Amidophenol zerfallen würde:

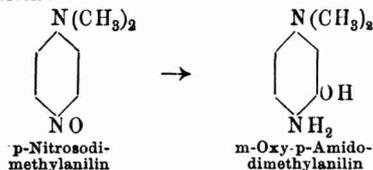


In gleicher Richtung wie das Nitrobenzol reagieren die sämtlichen, theils von Herrn Gattermann, theils in den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. untersuchten Nitrokörper mit freier, d. h. nur durch Wasserstoff besetzter p-Stelle. Stets wird die Nitrogruppe vollständig reducirt zur Amidogruppe, während das zu ihr in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt wird, so dass auf diesem Wege Amidophenolkörper gewonnen werden. Von Mononitrokörpern sind Nitrokohlenwasserstoffe und Halogensubstitutionsproducte derselben, Nitrosulfosäuren, Nitramine, Nitrocarbonsäuren und endlich auch Nitrochinolinkörper in dieser Hinsicht geprüft worden. Bei den Dinitrokohlenwasserstoffen reagirt nur eine Nitrogruppe in diesem Sinne, während die andere einfach reducirt wird; 1,3-Dinitrobenzol giebt 1,3-Diamido-4-phenol.

Die Reaction lässt sich aber auch bei Körpern ausführen, in denen die p-Stelle zur Nitrogruppe durch irgend ein anderes Radical besetzt ist. Dabei können verschiedene Fälle eintreten. Einmal wird, wie dieses ja auch sonst häufig geschieht, die substituierende Hydroxylgruppe in o-Stellung zur reducirten Nitrogruppe eintreten. Aus diesem Grunde geben o-Nitro-p-Toluidin und p-Nitro-o-Toluidin dasselbe Reductionsproduct, ein Diamido-m-Kresol, indem beim ersten die Reaction normal, beim andern nach dem eben genannten Schema verläuft.



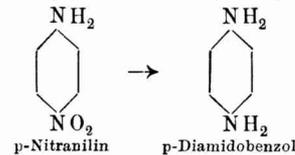
In analoger Weise gehen nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. die p-Nitroaniline und selbst die Nitrosamine bei der elektrolytischen Reduction in m-Oxyanilinderivate über. So giebt z. B. Nitrosodimethylanilin m-Oxy-p-Amidodimethylanilin:



In einer weiteren Reihe von Fällen verdrängt das eintretende Hydroxyl direct das in p-Stellung befind-

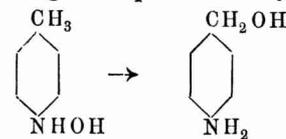
liche Radical und setzt sich an dessen Stelle. So liefern p-Nitrobenzoesäure nach Versuchen der Herren Noyes und Clement und p-Chlornitrobenzol nach Mittheilungen der Herren Noyes und Dorrance beide p-Amidophenol. Im ersteren Falle wird Carboxyl, im letzteren Chlor durch die Hydroxylgruppe eliminirt.

Drittens endlich kann der Eintritt von Hydroxyl ganz unterbleiben und einfache Reduction der Nitro- zur Amidogruppe in der gewöhnlichen Weise eintreten. So giebt nach Noyes und Dorrance p-Nitranilin p-Diamidobenzol; p-Nitrophenol giebt p-Amidophenol

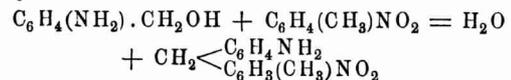


desgleichen bildet o-Nitrophenol nach Herrn Löb o-Amidophenol.

Eine ganz abgeordnete Stellung nimmt das von Herrn Gattermann untersuchte p-Nitrotoluol ein, insofern als hier das zuerst entstehende Tolyhydroxylamin sich umlagert in p-Amidobenzylalkohol:



Die Reaction bleibt indessen nicht bei der Bildung dieses Körpers stehen. Unter dem Einflusse der Schwefelsäure condensirt sich derselbe mit noch unverändertem p-Nitrotoluol und giebt so Veranlassung zur Bildung eines Diphenylmethanderivates, eines Nitroamidotolylphenylmethans



Dieses kann durch Reduction in ein für die Herstellung von Farbstoffen brauchbares Product, in ein Diamidotolylphenylmethan, umgewandelt werden.

Erwähnt sei hier noch, dass die elektrolytische Reduction von Nitrokörpern auch bereits zur Herstellung von Farbstoffen benutzt wird, so zur Bildung von Naphtazarin aus Dinitronaphtalin von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und zur Ueberführung von Nitroleukokörpern der Triphenylmethanreihe in Triphenylmethanfarbstoffe von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

Einige allgemeinere Beobachtungen, die sich ausserdem aus diesen Versuchen über elektrolytische Reduction von substituirten Nitrokörpern ergeben haben, werden an den betreffenden Stellen angeführt.

Substitution. Die freien Ionen des Leitungsmittels können nicht nur Oxydationen und Reductionen erzeugen, sondern unter Umständen auch Substitutionen hervorrufen. Fügt man der zu untersuchenden organischen Substanz statt der Sauerstoffsäuren Halogenwasserstoffsäuren oder deren Salze hinzu, so können die freien Halogenionen substituierend auf die erstere einwirken. Während Aceton in schwefelsaurer Lösung zu Essig-, Ameisen- und Kohlen-