

Über die Anwendung von Magnesium und Methyl- alkohol als Reduktionsmittel;

von *L. Zechmeister* und *P. Rom.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn.]¹⁾

(Eingelaufen am 17. Dezember 1928.)

Als Beitrag zu den präparativen Anwendungsmöglichkeiten des Magnesiums, die sich neuerdings vermehren²⁾, teilten wir vor einiger Zeit Versuche mit, über die Reduktion von Nitrokörpern mit Hilfe von Magnesium und Salmiaklösung.³⁾ Gleichzeitig wurde in Aussicht gestellt, die Verwertung des aus absolutem oder wasserarmem Methylalkohol durch das Metall entwickelten Wasserstoffs⁴⁾ zu untersuchen. Blankes Magnesiumband, auf die methylalkoholische Lösung des zu reduzierenden Körpers einwirkend, stellt in der Tat ein sauberes, in der Handhabung angenehmes Reagens dar, das allerdings in 2—6fachem Überschuß eingeführt werden muß. Die Abgrenzung seines Anwendungsgebietes soll durch die vorliegende Arbeit gefördert werden. Wir reduzierten zunächst Vertreter von solchen Körperklassen, auf welche die Wirkung von ähnlichen Mitteln bereits erprobt ist, nämlich aromatische und

¹⁾ Teilweise vorgelegt in der Sitzung der III. Klasse der Ungar. Akademie der Wissenschaften, am 4. Juni 1928.

²⁾ Vgl. u. a. J. F. Spencer, B. 41, 2302 (1908); H. Meerwein u. R. Schmidt, A. 444, 221 (1925); J. v. Braun, G. Kirschbaum, G. Lemke, B. 54, 610 (1921); 55, 3541 (1922); 56, 1562 (1923); H. Gilman u. F. Schulze, C. 1927, II, 2275; V. Cerchez, Bull. soc. chim. [4] 43, 762 (1928); A. Terentjew u. A. Rubinstein, C. 1928, II, 745 und zahlreiche Angaben bei R. Stoermer, Handb. d. biol. Arbeitsmeth. Abt. I, Teil 2, S. 220—456 (1925).

³⁾ B. 59, 867 (1926).

⁴⁾ E. Szarvasy, B. 30, 806 (1897); N. Bjerrum u. L. Zechmeister, B. 56, 894 (1923).

fettaromatische Ketone, ferner Halogen-, Nitro- und Halogen-nitro-benzole.

Reduktion von Ketonen.

Benzophenon liefert mit Magnesium und Methylalkohol reines *Benzhydrol*, in einer 90-proc. Ausbeute so glatt, daß die Reaktion zur Darstellung des Hydrols im Schülerlaboratorium geeignet ist. Auch *1,3-Diphenylaceton* verhält sich ähnlich und ergibt in der gleichen Ausbeute das entsprechende Carbinol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Weitaus uneinheitlicher als diese rein aromatischen Ketone setzt sich *Acetophenon* um. Das Hauptprodukt ist zwar auch hier das entsprechende Hydrol, es bilden sich aber auch Pinakon und höher molekulare Produkte, so daß nur 45 Proc. der berechneten Menge an Methyl-phenyl-carbinol und 11 Proc. an Acetophenon-Pinakon rein isoliert werden konnten, während ein Drittel des Materials in harzartigem Zustand zurückblieb. Die gleiche, mäßige Ausbeute an Hydrol zeigte sich auch bei der Reduktion von *p*-Methoxy-acetophenon. Aus *ω*-Brom-acetophenon wird das Halogen restlos abgespalten und die Verbindung der Hauptsache nach zu Methyl-phenylcarbinol reduziert (Reinausbeute 68 Proc.).

Das skizzierte Ergebnis sei hier nur mit wenigen Angaben der ausgedehnten Literatur verglichen. Bei der Reduktion von *Benzophenon* ist Benzhydrol, als Hauptprodukt, auch mit Hilfe von Natriumamylat¹⁾, Calcium und Äthylalkohol²⁾, ferner von Magnesiumamalgam und Weingeist³⁾ erhalten worden. Im letzteren Falle entsteht daneben etwas Diphenylmethan, das bei Anwendung von Natrium und Methylalkohol, oder, nach A. Klages und P. Allendorff⁴⁾, von Natrium und Äthylalkohol fast quantitativ gebildet wird, — eine Reaktion, die wir mit Magnesium und Holzgeist nicht verwirklichen konnten. Auch das von J. Böeseken und W. D. Cohen⁵⁾ in verdünntem Alkohol angewandte Aluminiumamalgam wirkt merklich verschieden von unserem Reagens, indem es neben dem Hydrol auch viel (z. B. 32 Proc.) Benzpinakon ergibt. Sowohl die Hydrol- als auch die Di-

¹⁾ O. Diels u. R. Rhodius, B. 42, 1072 (1909).

²⁾ Ch. Marschalk, B. 43, 641 (1910).

³⁾ J. Böeseken u. W. D. Cohen, C. 1915, I, 1375.

⁴⁾ B. 31, 998 (1898).

pbenylmethan-Stufe läßt sich nach F. Straus und H. Grindel¹⁾ bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Palladium festhalten, während es A. Skita gelang, Benzophenon in Dodekahydro-diphenylmethan umzuwandeln.²⁾

Die Umsetzung des *Acetophenons* verläuft mit manchem Reduktionsmittel schwieriger und weniger einheitlich, als die des Benzophenons. So erhielten A. Klages und P. Allendorff (a. a. O.) das Methyl-phenylcarbinol nur in einer Ausbeute von etwa 40 Proc., nebst einem hochsiedenden Öle. Mit Aluminiumamalgam entsteht in sehr schlechter Ausbeute das Pinakon.³⁾ Endlich wurde von J. v. Braun und G. Kochendörfer festgestellt⁴⁾, daß Acetophenon bei der Einwirkung von Wasserstoff, unter Druck, in Gegenwart von Nickel, zur Hälfte unverändert bleibt und im übrigen das Hydrol ergibt.

Als Beispiele für *ungesättigte Ketone* reduzierten wir *Benzal-* und *Dibenzal-aceton* $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ und beobachteten, daß außer der Umwandlung des Carbonyls auch die Absättigung der Doppelbindungen erfolgt. Die Reinausbeute an Benzylisopropylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_3$ betrug 77 Proc., die an der symmetrischen Dibenzylverbindung $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ rund 70 Proc.

Das Reagens führt also hier zu einem Ergebnis, das auch unter energischen Bedingungen erzielt wurde, z. B. durch Einwirkung von Wasserstoff unter Druck.⁵⁾ Hingegen setzt sich Benzalaceton bei der katalytischen Hydrierung, in Gegenwart von Palladium, lediglich in Benzyl-aceton um [F. Straus und H. Grindel⁶⁾, R. Stoermer⁷⁾] und mit Natriumamalgam haben C. Harries und G. Eschenbach das gleiche Reduktionsprodukt erhalten⁸⁾; es wird von einem dimeren, bei der Anwendung von Aluminiumamalgam vorwiegend entstehenden Diketon begleitet.

Magnesium und Methylalkohol weisen, nach dem Ge-

¹⁾ A. 439, 276, und zwar 301 (1924).

²⁾ B. 48, 1486, 1685 (1915).

³⁾ W. D. Cohen, C. 1919, III, 160.

⁴⁾ B. 56, 2172 (1923).

⁵⁾ J. v. Braun u. G. Kochendörfer, B. 56, 2172 (1923).

⁶⁾ A. 439, 276, und zwar 302 (1924); vgl. aber auch K. Freudenberg, B. 53, 1426 (1920).

⁷⁾ Vgl. R. Stoermer, a. a. O., S. 316 (1925); sowie auch A. Kaufmann und R. Radosević, B. 49, 675 (1916).

⁸⁾ B. 29, 380 (1896).

sagten, immerhin gewisse individuelle Züge als Reduktionsmittel auf und dürften bei weiteren Ketonen von Nutzen sein.

Einwirkung auf Halogenverbindungen.

Aliphatisch gebundenes Halogen wird durch Magnesium und Methylalkohol aus zahlreichen Verbindungen entfernt, doch sollen hierüber erst später nähere Angaben folgen. In dieser Mitteilung wird, außer der erwähnten Enthalo-genisierung von ω -Bromacetophenon, nur der Spezialfall des Benzophenonchlorids $C_6H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_5$ beschrieben, das gar nicht reduziert wird, sondern die Chloratome, statt mit Wasserstoff, mit Methoxyl austauscht. Es bildet sich Dimethoxy-diphenylmethan $C_6H_5C(OCH_3)_2C_6H_5$, das bekanntlich durch Einwirkung von Natrium-methylat bzw. -azid und Holzgeist, ja von Methanol allein auf das Chlorid entsteht.¹⁾

Die Reduktion der einfachen *Halogenbenzole* ergab folgendes: Chlorbenzol wird durch Magnesium und Methylalkohol nicht angegriffen, Brombenzol spaltet unter den angewandten Bedingungen ziemlich leicht, in einem Ausmaße von rund 60 Proc. Halogen ab, während Jodbenzol, ferner α -Brom- oder α -Chlornaphtalin glatt und quantitativ ihr Halogen abgeben. Es entstehen immer die einfachen Kohlenwasserstoffe; eine Bildung von z. B. Diphenyl wurde bisher nicht beobachtet.²⁾

Reduktion von Nitrobenzol und der Nitrotoluole.

So einfach die Reduktion von Nitrobenzol erscheinen mag, so verwickelt sind die Vorgänge, die sich dabei abspielen. Mit einem, dem unseren nahestehenden Reagens, nämlich mit Calcium in Methyl- oder Äthylalkohol, haben

¹⁾ Mackenzie, Journ. chem. soc. 69, 987 (1896); G. Schroeter, B. 42, 2342 (1909); F. Straus u. O. Ecker, B. 39, 3005 (1906); F. Straus u. H. Blankenhorn, A. 415, 252 (1917).

²⁾ Völlig anders verläuft die von J. v. Braun, G. Kirschbaum und G. Lemke (a. a. O.) angewandte Dehalogenisierung mit Magnesium in Äther, bei der durch Abspaltung benachbarter Bromatome eine Doppelbindung entsteht.

sich bereits F. M. Perkin und L. Pratt vergeblich bemüht, die Umsetzung einheitlich zu leiten. Es konnten nicht über 21 Proc. Azoxybenzol gefaßt werden.¹⁾ Ähnlich verlaufen Reduktionsversuche nach dem Salmiakverfahren.²⁾

Die Einwirkung von Magnesium und Methylalkohol läßt bei der unten beschriebenen Arbeitsweise einen Teil des *Nitrobenzols* unverändert und führt zur gleichzeitigen Bildung von Azoxy-, Azo-, Hydrazo-benzol und Anilin; bei niedriger Versuchstemperatur ist auch Phenylhydroxylamin nachweisbar.³⁾ Etwa $\frac{3}{4}$ des gesamten Materials gehen in ein Gemisch von Azo- und Azoxykörper über. Verwandelt man die Azoxykomponente durch Erhitzen mit Eisen- oder Magnesiumpulver in Azobenzol, so beträgt die Ausbeute an letzterem rund 70 Proc. Der Versuch kann aber auch so geleitet werden, daß ein namhafter Teil des Nitrobenzols unverändert bleibt; verjagt man dasselbe mit Wasserdampf, so wird der Azokörper mitgerissen und der Rückstand ergibt reines Azoxybenzol (25 Proc. d. Th.), während aus dem Destillat Azobenzol gewonnen werden kann.

Weit einheitlicher verläuft die Reduktion der *Nitrotoluole*. Es bleibt zwar in der Regel auch hier etwas Ausgangsmaterial unverändert und in den Mutterlaugen sind Amin und Hydroxylaminderivat nachweisbar, doch waltet die Azoxystufe derart vor, daß es leicht gelingt, o-, m- bzw. p-Nitrotoluol in einer Ausbeute von 57, 70 bzw. 61 Proc. in reine Dimethylazoxybenzole umzuwandeln. Die wahren Ausbeuten müssen höher sein, da die Reinigung mit Verlusten verbunden ist.

Reduktion von Halogen-nitrobenzolen.

Unterwirft man *Chlor-* bzw. *Brom-nitrobenzole* der Einwirkung von Magnesium und Methanol, so ist die vorwiegend entstehende Azoxyverbindung leicht faßbar. Das Verfahren, das hier von präparativem Nutzen sein kann,

¹⁾ Journ. chem. soc. 95, 159 (1909).

²⁾ B. 59, 867 (1926).

³⁾ Vgl. hierzu die Arbeiten von E. Bamberger, z. B.: B. 27, 1347, 1548 (1894); 33, 3623, 3642 (1900).

führte zu den nachstehenden Reinausbeuten. Es ergibt sich angenähert das gleiche Bild, als wenn das Metall in Salmiak angewandt wird.

Reinausbeuten an Azoxyverbindungen (in Proc. d. Th.):

	Mit Mg + CH ₃ OH in Proc.	Mit Mg + NH ₄ Cl ¹⁾ in Proc.
2,2'-Dichlor-azoxybenzol	60	57
3,3'- " "	80	90
4,4'- " "	81	81
2,2'-Dibrom-azoxybenzol	32	30
3,3'- " "	70	59
4,4'- " "	84	57

Der Gang der Umsetzung wird also durch die Stellung des Halogens beeinflusst. Am wenigsten glatt verläuft sie bei o-Halogenverbindungen, die in der Regel ein öliges Rohprodukt liefern, das erst nach Abblasen der flüchtigen Bestandteile erstarrt. Ungünstig werden die Ausbeuten auch durch den im vorigen Abschnitt erwähnten Angriff des Reagens auf aromatisch gebundenes Halogen beeinflusst. Nach verlaufener Umsetzung haben wir in allen Mutterlaugen ionogenes Chlor oder Brom gefunden, besonders viel bei o-Derivaten. Es wird so Material der Hauptreaktion entzogen und außerdem gehen die Verluste beim Reinigen der Halogen-azoxykörper über das übliche Maß hinaus.

Schließlich sei noch erwähnt, daß während der Reaktion vorübergehend schöne dunkelrote, noch nicht näher untersuchte Farbstoffe auftreten, sofern Nitrogruppe und Halogen benachbart sind (beobachtet bei der Reduktion von o-Chlor- und o-Brom-nitrobenzol, sowie von 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol).

Die Durchführung der unten mitgeteilten Versuche wurde durch Zuwendungen aus dem Ungar. Naturwissenschaftlichen Landesfonds erleichtert.

¹⁾ B. 59, 867 (1926.)

Versuche.

I. Reduktion einiger Ketone.

Benzophenon. Zu einer Lösung von 9,1 g Keton in 200 ccm wasserfreiem Methylalkohol wird unter Rückfluß Magnesium gefügt (4,55 g Mg-Band, 0,2 mm dick, frisch geschmirgelt, in 1 cm lange Stücke zerschnitten) und die bald lebhaft werdende Reaktion durch Wasserkühlung gemäßigt. Das Metall verschwindet innerhalb 2 Stunden und es entsteht eine klare Lösung, die durch Destillation vom Holzgeist befreit wird. Nun fügten wir unter Rühren Eiswasser zu, sodann 80-proc. Essigsäure¹⁾, bis zur schwach sauren Reaktion. Die letzten Anteile des Magnesiumhydroxyds gehen am Wasserbade in Lösung und es kommt ein farbloses Öl zum Vorschein, das beim Abkühlen erstarrt. Das sehr reine Rohprodukt (9,0 g = 98 Proc. d. Th.) schmolz bei 64°. Im Vakuum getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert, lieferte es 8,2 g schneeweißer Nadeln (Reinausbeute 89 Proc., Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 67,5°). Das *Benzhydrol* gab mit Schwefelsäure die bekannte Rotfärbung.

0,1534 g Subst.: 0,4758 g CO₂, 0,0908 g H₂O.

C ₁₈ H ₁₈ O	Ber.	C 84,73	H 6,57
	Gef.	„ 84,59	„ 6,62.

Anhangsweise sei vermerkt, daß die Darstellung von Benzhydrol noch einfacher und fast quantitativ nach der *Sulmiakmethode* verläuft. Eine Lösung von 18,2 g Phenon in 0,5 Liter käuflichem Weingeist wurde mit 200 ccm einer gesättigten Chlorammonlösung und dann mit 7,3 g Mg versetzt. Das Metall geht in 1 Stunde in Lösung, wenn man gegen Schluß durch Erwärmen nachhilft. Wird nun der Alkohol verjagt, so krystallisiert das Hydrol aus (Schmelzp. 64—65°). Die getrocknete Substanz ergab, aus Ligroin umkrystallisiert, 18 g reines Benzhydrol (Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 68°).

1,3-Diphenylaceton. 6 g Keton (Schmelzp. 30°) in 150 ccm Methylalkohol, 3,9 g Magnesium. Die Umsetzung nimmt 1—2 Stunden in Anspruch. Die durch Abdampfen des Holzgeistes und Ansäuern mit Essigsäure wie oben erhaltene Flüssigkeit ist ausgeäthert worden, worauf der mit

¹⁾ Die Anwendung von Salzsäure ist ungünstig und führt zu unreinen, öligen Präparaten.

Bicarbonat entsäuerte und dann getrocknete Äther einen öligen Rückstand hinterließ. Der letztere ergibt bei der Vakuumdestillation zuweilen einen geringen, gelben Vorlauf (1—2 Tropfen) und geht dann innerhalb zweier Grade über (Siedep.₁₅ = 198—9°, korr.); etwa ein halbes Gramm Harz bleibt im Kolben zurück. Ausbeute nach zweimaligem Rektifizieren 5,4 g *Dibenzylcarbinol*, also 89 Proc. d. Th.¹⁾

0,1995 g Subst.: 0,6183 g CO₂, 0,1395 g H₂O.

C₁₅H₁₆O Ber. C 84,85 H 7,60

Gef. „ 84,52 „ 7,82.

Acetophenon. Die methylalkoholische Lösung (24,0 g in 400 ccm) wurde in vier Portionen, insgesamt mit 29,2 g Magnesium versetzt. Die Reaktion verläuft lebhaft, so daß zeitweise stark gekühlt werden muß. Wie bei dem vorstehenden Präparat, haben wir die essigsäure Lösung mit Äther geschüttelt, der 23 g Substanz aufnahm und, nachdem der Auszug entsäuert und getrocknet worden, ein dickes Öl hinterließ. Aus demselben gingen bei der Vakuumdestillation (Badtemperatur 155°, Druck 15 mm) zunächst *Methylphenylcarbinol* über. Ausbeute nach erfolgtem Rektifizieren 11,1 g, also 45,5 Proc., Siedep.₇₆₀ = 204° (korr.).

0,1278 g Subst.: 0,3672 g CO₂, 0,0968 g H₂O.

C₈H₁₀O Ber. C 78,62 H 8,26

Gef. „ 78,36 „ 8,48.

Nun wurde die Temperatur des Bades auf 240° gesteigert. Aus der gelben, viscosen Masse destillierte jetzt ein ziemlich dünnflüssiges Öl, das in der Vorlage größtenteils zu farblosen Nadeln erstarrte. Das Gemisch wurde in wenig heißem Benzol gelöst und mit Ligroin versetzt, worauf 2,55 g *Acetophenon-Pinakon* in reinem Zustand auskrystallisierten. Ausbeute rund 11 Proc., Schmelzp. 124° (korr.).

0,1514 g Subst.: 0,4400 g CO₂, 0,1046 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₂ Ber. C 79,29 H 7,49

Gef. „ 79,26 „ 7,73.

Im Destillierkolben blieb eine colophoniumartige Masse zurück.

¹⁾ Darstellung mit Hilfe von Natrium: V. Bogdanowska, B. 25, 1271 (1892). Siedep. 327°.

ω-Bromacetophenon. 7,96 g Bromverbindung (aus 50-proc. Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 50°), 300 ccm Methylalkohol, 11,67 g Magnesium. Die stürmisch reagierende Flüssigkeit muß stark gekühlt werden. Nach Verjagen des Methanols, Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure, wurde ausgeäthert. Der entsäuerte und getrocknete Auszug hinterließ ein farbloses Öl, das aus einem Bade von 150—160° bei 15 mm Druck größtenteils überging und im Vakuum rektifiziert wurde. Ausbeute 3,3 g *Methyl-phenylcarbinol*, also 68 Proc. d. Th. Siedepunkt bei Atmosphärendruck 204° (korr.).

0,1296 g Subst.: 0,3726 g CO₂, 0,0962 g H₂O.

C ₉ H ₁₀ O	Ber. C 78,62	H 8,26
	Gef. „ 78,41	„ 8,31.

Bei der Steigerung der Badtemperatur bis zu 300° ging nichts mehr über. In der essigsäuren, ausgeätherten Hauptlösung haben wir das ionisierte Halogen nach Volhard titriert. Gef. 100,6 Proc. des ursprünglich vorhandenen Broms. Die Abspaltung des Halogens ist also quantitativ.

ω-Bromacetophenon wird nach J. V. Backes, R. W. West und M. A. Whiteley durch Jodkalium und Essigsäure nur zu Acetophenon reduziert¹⁾ und auch die Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure auf 3,4-Dioxy-6-methyl-*ω*-chloracetophenon beschränkt sich auf den Ersatz des Halogens durch Wasserstoff.²⁾

p-Methoxy-acetophenon. 6 g Keton, 200 ccm Methylalkohol, 5,84 g Magnesium (in drei Portionen, unter ständiger Kühlung der Flüssigkeit eingeführt). Aufarbeitung wie oben. Bei der Destillation ging das Carbinol aus einem Bade von 170—200°, unter 17 mm Druck über. Ausbeute an rektifiziertem Hydrol 2,85 g (47 Proc. d. Th.). Siedepunkt₇₆₀ = etwa 310° (korr.). Schwach nach Anis riechendes Öl, das mit konz. Schwefelsäure eine wochenlang beständige Rotfärbung gibt. Entsteht als Nebenprodukt der katalytischen Hydrierung von *p*-Methoxyacetophenon³⁾ und wurde auch auf anderem Wege erhalten.⁴⁾

0,1456 g Subst.: 0,3778 g CO₂, 0,1035 g H₂O.

C ₉ H ₁₂ O ₂	Ber. C 71,00	H 7,96
	Gef. „ 70,77	„ 7,95.

Der Destillationsrückstand enthält etwas Pinakon.

Benzalaceton. 15,4 g Benzalaceton (Schmelzp. 41—42°), 400 ccm Methanol, 15,3 g Magnesium. Die Reaktion wird durch Kühlen gemäßigt. Aufarbeitung wie oben. Bei der

¹⁾ Journ. chem. soc. 119, 359 (1921).

²⁾ H. v. Krannichfeldt, B. 46, 4020 (1913).

³⁾ F. Straus u. H. Grindel, A. 439, 276, u. zwar 299 (1924).

⁴⁾ B. 36, 3592 (1903).

Vakuumdestillation des Ätherrückstandes ging ein farbloses, ziemlich dickes, nicht unangenehm riechendes Öl über, das rektifiziert wurde (12,2 g). (Badtemperatur 155°, Siedepunkt₁₅ = 123—124°, Siedep.₇₆₀ = 238° (korr.). Ausbeute 77 Proc. Der Körper ist *Benzyl-isopropylalkohol*; er wurde bereits von A. Klages aus Benzylaceton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ mit Natrium und Alkohol erhalten.¹⁾

0,1084 g Subst.: 0,3020 g CO_2 , 0,0847 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O$	Ber. C 79,94	H 9,40
	Gef. „ 79,65	„ 9,17.

Dibenzalaceton. 18,72 g Keton (Schmelzp. 112°), 500 ccm Methylalkohol, 17,52 g Magnesium. Das Metall verschwand in 2 Stunden. Die vom Holzgeist durch Abdampfen befreite Flüssigkeit schied beim Ansäuern mit 80-proc. Essigsäure eine ölige Masse aus, die in Äther ging. Die ätherische Lösung wurde von einem suspendierten, krystallinischen Körper durch Filtration befreit²⁾ und eingedampft. Der dickflüssige Rückstand lieferte bei der Vakuumdestillation ein farbloses Öl (Siedep.₁₅ = 219°, Badtemperatur 250°). Ausbeute 13,55 g (= 71 Proc.). Das Präparat zeigte die richtige Zusammensetzung, doch enthielt es noch eine Spur Keton, das die Krystallisation hinderte. Nach Entfernung desselben, durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit konz. Natriumbisulfit, wurde ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum rektifiziert. Das Destillat erstarrte nun leicht im Eisschrank zu schneeweißen Nadeln. Schmelzpunkt 42—44°. *Dibenzyl-isopropylalkohol* wurde bereits aus *Dibenzyl-aceton* bereitet.³⁾

¹⁾ B. 37, 2313 (1904); vgl. auch H. H. Schlubach u. H. Miedel, B. 57, 1682 (1924), sowie die Zitate des theoretischen Teiles.

²⁾ Am Filter blieb 0,5 g einer in den meisten Solvenzien unlöslichen Substanz zurück. Sie wurde in heißem Pyridin gelöst, mit Holzgeist gefällt und bildete dann farblose, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 279° (korr.).

0,1296 g Subst.: 0,4086 g CO_2 , 0,0806 g H_2O .

	Gef. C 85,98	H 6,96.
--	--------------	---------

³⁾ W. Borsche u. J. Wolleemann, B. 45, 3713 (1912); F. Straus u. H. Grindel erhielten ihn in untergeordneten Mengen aus *Dibenzalaceton*. A. 439, 305 (1924).

0,1901 g Subst.: 0,5926 g CO₂, 0,1389 g H₂O. — 0,2773 g Subst.:
0,8638 g CO₂, 0,2027 g H₂O.

C ₁₇ H ₂₀ O	Ber. C 84,94	H 8,39
	Gef. „ 85,02, 84,95	„ 8,18, 8,18.

II. Halogenhaltige Verbindungen.

Benzophenonchlorid. 4,74 g Chlorid, 200 ccm abs. Methylalkohol, 2,92 g Magnesium. Die Flüssigkeit wurde nach beendeter Reaktion in Wasser gegossen, mit Essigsäure angesäuert und das auskristallisierte Benzophenon-dimethylacetal abgesaugt. Ergebnis: aus Ligroin schieden sich 3,9 g farbloser Nadeln ab; Ausbeute 85,5 Proc., Schmelzpunkt und Mischschmelzp. 107,5° (korr.). Das gleiche Resultat wurde durch Anwendung einer fertigen Magnesium-methylat-Lösung erzielt.¹⁾

0,1508 g Subst.: 0,4350 g CO₂, 0,0992 g H₂O.

C ₁₅ H ₁₆ O ₂	Ber. C 78,90	H 7,07
	Gef. „ 78,67	„ 7,36.

Jodbenzol. Zu einer Lösung von 40,8 g *Jodbenzol* in 500 ccm Methanol wurden unter ständiger, starker Kühlung, innerhalb 4 Stunden, in 6 Portionen, 29,2 g Magnesium gefügt. Wegen der Flüchtigkeit des Reduktionsproduktes war der Rückflußkühler mit einem doppelt gebogenen Glasrohr versehen, das unter gekühltem Methylalkohol endete. Der letztere wurde nach abgelaufener Umsetzung mit der Hauptlösung vereinigt und so lange destilliert, bis eine Probe der übergelassenen Flüssigkeit beim Versetzen mit Wasser klar blieb. Das Destillat haben wir in Wasser gegossen, die Oberschicht abgehoben, getrocknet und wiederholt sorgfältig rektifiziert. Erhalten z. B. 11,0 g Benzol, also 70 Proc. d. Th. (Schmelzp. 5,4°, Siedep. 80,5°)

Daß die Umsetzung so gut wie quantitativ ist, geht aus folgender Bestimmung hervor: Die nach Vertreiben der flüchtigen Produkte zurückgebliebene Masse wurde in Essigsäure gelöst, filtriert und ein aliquoter Teil der Lösung mit Salpetersäure versetzt. Bei der Titrierung nach Volhard²⁾ gefunden: 98 Proc. des ursprünglichen Jodgehaltes in ionogener Form.

Ein ähnlich ausgeführter Versuch mit *Brombenzol* (31,4 g in

¹⁾ Ist der Methylalkohol feucht, so entstehen natürlich andere Produkte, darunter *Benzhydrol* (Schmelzp. 68°) und *Benzpinakon* (Schmelzpunkt 191°, korr.). (Ber. C 85,20, H 6,06. Gef. C 85,14, H 6,44.)

²⁾ Der Eisensalaun soll erst nach gutem Absitzen des Jodeisilbers zugefügt werden, da sonst Jod in Freiheit gesetzt werden kann.

500 ccm CH_3OH , 18,25 g Mg) bewies, daß hier nur etwa 60 Proc. des Ausgangsproduktes dehalogenisiert wurden. Der Rest blieb unverändert. Diphenyl war in keinem Falle nachweisbar.

α -Brom-naphtalin. Diese Reduktion vollzieht sich besonders glatt. 4,14 g α -Brom-naphtalin in 100 ccm Methylalkohol, 2,92 g Magnesium. Schon während der Gasentwicklung erschienen glänzende Tafeln. Die mit 80-proc. Essigsäure angesäuerte und von kleinen Verunreinigungen filtrierte Flüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen und das reichlich auskristallisierte Naphtalin abgesaugt. Ausbeute 2,45 g = 96 Proc. d. Th., Schmelzp. $80,5^\circ$ (korr.). Das farblose Rohprodukt haben wir ohne jede Reinigung analysiert: (C 93,50, H 6,56 anstatt C 93,71, H 6,30).

In der Mutterlauge durch Titration gefunden: 100,7 Proc. des gesamten Broms, in ionogener Form.

Ähnlich verhält sich auch *α -Chlornaphtalin.*

III. Reduktion von Nitrobenzol und der Nitrotoluole.

Nitrobenzol. Von vielen Versuchen seien nur zwei typische mitgeteilt. a) 6,15 g Nitrobenzol, 110 ccm Methanol, 6 g Magnesium. Nach Ablauf der durch Kühlen gemäßigten Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und mit Essigsäure angesäuert. Die abgeschiedene gelbe Substanz ergab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Weingeist 1,25 g (27,5 Proc. d. Th.) reines *Azobenzol* vom Schmelzp. 67° . Bei einigen Parallelversuchen wurde das Rohprodukt nicht umkristallisiert, sondern getrocknet und mit Eisen- (oder Magnesium-) Pulver destilliert; erhalten je 3,2 g *Azobenzol* (70 Proc.). (Ber. N 15,38. Gef. N 15,39.)

b) 24,6 g Nitrobenzol, 600 ccm Methylalkohol und 10,95 g Mg (also weit weniger, wie beim vorstehenden Versuch). Das ölige Rohprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, worauf der abgekühlte Rückstand kristallisierte. Einmal aus Holzgeist umkristallisiert: 8,0 g (24,5 Proc. d. Th.) *Azoxybenzol*; Schmelzp. 36° . (Ber. N 14,14. Gef. N 14,22.)

Das mit Dampf übertriebene Nitrobenzol war orange gelb und schied gelbe Nadeln des *Azobenzols* ab. (Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Reduktion der Nitrotoluole beobachtet.)

a) 38,4 g *o-Nitrotoluol*, 750 ccm Methanol, 30,7 g Magnesium. Die Umsetzung wurde in den ersten 2 Stunden durch Kühlung gemäßig und dann durch einstündiges Kochen am Wasserbade vervollständigt.

Die von dem Alkohol befreite Masse versetzten wir mit etwa 200 ccm Wasser und dann mit 250 ccm konz. Salzsäure. Das ausgeschiedene, orangefarbene Rohprodukt (21,6 g, Schmelzp. 40°) lieferte beim Umkrystallisieren aus Ligroin 18,0 g reines 2, 2'-Dimethyl-azoxybenzol vom Schmelzp. 59°. Ausbeute 57 Proc. (Ber. N 12,39. Gef. N 12,59.)

Die Mutterlauge gibt starke Chlorkalkreaktion; zuweilen ist auch Tolyhydroxylamin anwesend. Verwendet man weniger Metall als angegeben, so bleibt viel Nitrotoluol unverändert

b) 10,96 g *m*-Nitrotoluol, 600 ccm Methylalkohol, 8,76 g Magnesium. Verfahren wie oben. Aus dem Rohprodukt wurden 2 g Nitrotoluol mit Dampf abgeblasen und hierauf der Rückstand aus Weingeist umkrystallisiert. Ergebnis: 6,2 g 3, 3'-Dimethyl-azoxybenzol; Schmelzpunkt 38—39°. — Ein größerer Ansatz, mit 38,4 g *o*-Nitrotoluol lieferte 22,0 g reines Produkt. Ausbeuten: 69—69,5 Proc. d. Th. (Ber. N 12,39, Gef. N 12,48).

Für die Mutterlauen gilt das Obengesagte.

c) 10,96 g *p*-Nitrotoluol, 600 ccm Methylalkohol, 8,76 g Magnesium. Nachdem das Metall in Lösung gegangen und die Flüssigkeit eine weitere Stunde lang unter Rückfluß gekocht war, schieden sich beim Erkalten bereits reichlich hellgelbe Nadeln ab. Aufarbeitung wie beschrieben. Das feste Rohprodukt (8,0 g) gab bei der Dampfdestillation 2 g Nitrokörper ab und lieferte, aus Ligroin-Äthylalkohol umkrystallisiert, 5,5 g reines 4, 4'-Dimethyl-azoxybenzol vom Schmelzp. 70°. Ausbeute 61 Proc. d. Th. (Gef. N 12,67.)

IV. Darstellung von Azoxykörpern aus Halogen-nitrobenzolen.¹⁾

2, 2'-Dichlor-azoxybenzol. 37,8 g *o*-Chlornitrobenzol in 1500 ccm Methylalkohol, 35 g Magnesium. Die Reaktion wird so geleitet, daß die Flüssigkeit ständig siedet. Das Metall geht in 1—2 Stunden in Lösung, während dem eine intensiv rote Farbe auftritt. Nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbad und Verjagen des Lösungsmittels (wobei die Rotfärbung in Blaußgelb umschlägt), wurde die erkaltete Masse vorsichtig, in Portionen, mit etwa 250 ccm konz. Salzsäure und sodann mit 0,6 Liter Wasser versetzt. Das Magnesiumhydroxyd geht in Lösung und eine aus hellgelben Nadeln bestehende Krystallmasse erscheint (28 g; gef. 9,70 Proc. N), die, aus Weingeist umkrystallisiert, 19,2 g reinen Azoxykörper ergab. Ausbeute 60 Proc., Schmelzp. 56°.

¹⁾ Betr. Literatur vgl. B. 59, 867 (1926).

0,1914 g Subst.: 17,90 ccm N (22°, 751 korr. 739 mm). — 0,1498 g Subst.: 0,1628 g AgCl (Carius).



Ber. N 10,49 Cl 26,56 Gef. N 10,52 Cl 26,85.

Bei manchen Versuchen war das Rohprodukt ölig, was auf einen Gehalt an Nitrokörper hindeutet; wird der letztere durch Dampf vertrieben, so erstarrt der Rückstand krystallinisch, während im Kühler Krystalle der Nitroverbindung erscheinen. — Bei zu starker Kühlung während der Reduktion ist etwas Hydroxylaminderivat nachweisbar. Amin ist in der Mutterlauge stets anwesend. Ferner haben wir bei manchen Versuchen aus der Mutterlauge des umkrystallisierten Hauptproduktes etwas 2,2'-Dichlor-azobenzol gewonnen (Schmelzp. 137°).

3,3'-Dichlor-azoxybenzol. 6,3 g m-Chlornitrobenzol, 300 ccm Methanol, 5,84 g Magnesium. Nachdem letzteres in Lösung gegangen, wurde noch 2 Stunden lang gekocht. Bereits die erkaltete Lösung schied gelbe Nadeln ab, die sich nach Abdestillieren des Alkohols und Lösen des Hydroxyds in verdünnter Salzsäure beträchtlich vermehrten. Rohprodukt 4,75 g (Schmelzp. 91°). Aus Alkohol krystallisiert: 4,25 (=80 g Proc. d. Th.), Schmelzp. 95,5°.

0,1374 g Subst.: 13,00 ccm N (21°, 750 korr. 738 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$ Ber. N 10,49 Gef. N 10,67.

Die Mutterlauge enthält etwas Amin; Hydrazo- und Hydroxylamin-Körper sind nicht nachweisbar. — Die Anwendung von weniger Magnesium als angegeben, ließ zu viel Ausgangsmaterial unangegriffen. Beispielsweise enthielt das Rohprodukt 9,92 Proc. N (ber. für den Nitrokörper 8,89 Proc.) und die Reinausbeute sank auf 50 Proc.

4,4'-Dichlor-azoxybenzol. 3,0 g Magnesium lösten sich in 2 Stunden in der methylalkoholischen Lösung des p-Chlornitrobenzols auf (6,0 g in 250 ccm). Eine Rotfärbung wird dabei (sowie beim vorstehenden Versuch) nicht beobachtet. Bereits die heiße Lösung schied gelbe Nadeln ab. Das wie oben gewonnene Rohprodukt (5,08 g; N-Gehalt 9,93 Proc.) wurde in wenig heißem Benzol gelöst und mit warmem Weingeist versetzt. Ergebnis: 4,1 g reine Azoxyverbindung vom Schmelzp. 158° (korr.). Ausbeute 81 Proc. d. Th.

0,1290 g Subst.: 13,00 ccm N (21°, 749 korr. 738 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{ON}_2\text{Cl}_2$ Ber. N 10,49 Gef. N 10,57.

2,2'-Dibrom-azoxybenzol. 16,16 g o - Bromnitrobenzol, 600 ccm Methylalkohol, 11,68 g Magnesium. Die während der Umsetzung auf-

tretende schöne Rotfärbung verblaßt später und schlägt in Gelblich um. Nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung wurde noch 2 Stunden lang gekocht und die nach Verjagen des Alkohols hinterbliebene, mit Eiswasser versetzte Masse mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Das abgeschiedene gelbliche Öl erstarrte bei Eiskälte leicht zu Krystallen, welche zwecks Befreiung von unverändertem Nitro-körper mit Wasser gekocht wurden, bis keine Öltröpfchen mehr übergingen. Der Rückstand lieferte, aus verdünntem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert, 4,5 g (32 Proc. d. Th.) der reinen Azoxyverbindung. Lange, gelbe Nadeln, Schmelzp. 114° (korr.).

0,2148 g Subst.: 15,05 ccm N (20°, 754 korr. 736,5 mm). —
0,1074 g Subst.: 0,1137 g AgBr.



Ber. N 7,87 Br 44,91 Gef. N 7,92 Br 45,05.

Als Nebenprodukte wurden einige g Anilin, sowie Bromnitrobenzol gefaßt, das bei der Dampfdestillation etwas Azokörper mitreißt. — Der wenig einheitliche Gang der Umsetzung hängt wohl auch damit zusammen, daß die o-Azox-Verbindung in Methanol weit löslicher ist, als das m- und besonders das p-Isomere, welches noch während der Reduktion größtenteils auskrystallisiert und sich der weiteren Umwandlung entzieht.

3,3'-Dibrom-azoxybenzol. Bei diesem Präparat ist es ratsam, etwa das Sechsfache der berechneten Mg-Menge anzuwenden. — 8,08 g m-Bromnitrobenzol, 300 ccm Methylalkohol, 8,76 g Magnesium. Die Reaktion wird anfangs durch Kühlen gemäßigt und zum Schlusse durch 1½-stündiges Kochen zu Ende geführt. Das wie vorstehend isolierte Rohprodukt ist eine aus gelben Nadeln bestehende Krystallmasse (7,6 g, Schmelzp. z. B. 94°). Aus Alkohol krystallisiert: 5,0 g reine Substanz (= 70 Proc. d. Th.). Schmelzp. 113° (korr.).

0,2050 g Subst.: 14,01 ccm N (16°, 760 korr. 752 mm).



Ber. N 7,87 Gef. N 7,99.

4,4'-Dibrom-azoxybenzol. 16,16 g p-Bromnitrobenzol wurden in 600 ccm warmem Methylalkohol gelöst. Alsbald nach Einführung von 5,84 g Magnesium, begannen lange, gelbe Nadeln auszukrystallisieren. Während der Reaktion ist darauf zu achten, daß das gelinde Kochen nicht aufhöre, da beim zeitweisen Erkalten Nitrokörper sich abscheiden kann. Verarbeitung des Reaktionsgemisches wie oben, doch ist es hier unnötig, nach Verschwinden des Metalls noch zu kochen, da p-Bromnitrobenzol unter allen untersuchten Verbindungen am glattesten den Azoxykörper ergibt. Rohprodukt 13,95 g (Schmelzpunkt z. B. 155°). In wenig heißem Benzol gelöst und durch Zusatz von Alkohol auskrystallisiert: 12,0 g reine Azoxyverbindung, vom Schmelzp. 176° (korr.). Ausbeute 84 Proc. Fast unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol.

0,1922 g Subst.: 13,80 ccm N (21°, 746 korr. 734,5 mm). — 0,1078 g Subst.: 0,1148 g AgBr.



Ber. N 7,87 Br 44,91 Gef. N 8,05 Br 45,31.

Amin, Hydroxylaminderivat, Azokörper sind in den Mutterlaugen nicht nachweisbar; bei manchen Versuchen ist eine Spur des Ausgangsmaterials noch anwesend.

2,2'-5,5'-Tetrabrom-azoxybenzol. 22,5 g 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol, 600 ccm Methylalkohol, 11,7 g Magnesium. Eine vorübergehende, schöne Rotfärbung wird beobachtet. Aufarbeitung, wie geschildert, nur wird hier statt mit Salzsäure mit Essigsäure angesäuert. Dem Rohprodukt (16,1 g, Schmelzp. 80°) entzog kochendes Ligroin eine orange-gelbe, ölige Substanz. Den Rückstand krystallisierten wir aus Benzol-Ligroin und erhielten hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 166° (korr.); Ausbeute 6,1 g, also 30 Proc. d. Th. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv carminroter Farbe, die mehrere Tage hindurch beständig ist.

0,2269 g Subst.: 10,82 ccm N (18°, 755 korr. 745 mm). — 0,1026 g Subst.: 0,1508 g AgBr.



Ber. N 5,45 Br 62,22 Gef. N 5,48 Br 62,54.

In der Mutterlauge: Amin und Hydroxylaminderivat.

Gelegentlich der oben beschriebenen Versuche, wurde die durch das Magnesium abgespaltene und in den *Ion-Zustand übergeführte* Menge des Halogens bestimmt, um Einblick in diese Nebenreaktion zu erhalten. Bei der Reduktion von o-, m- und p-Chlornitrobenzol traten etwa 10, 6 und 4 Proc. des zu Beginn der Umsetzung vorhandenen Halogens von dem organischen Molekül aus. Die entsprechenden Zahlen sind für die Bromnitrobenzole: 22, 20 und 7 Proc., ferner für 2,5-Dibrom-nitrobenzol 21 Proc. Hierdurch werden die schlechten Ausbeuten an Halogen-azoxybenzol beim letzteren Körper, sowie bei der Umwandlung des o-Bromnitrobenzols erklärt.