

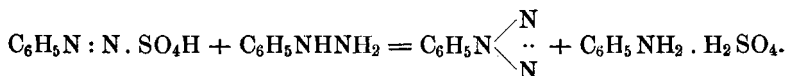
17. E. Noelting und O. Michel: Ueber die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazine.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

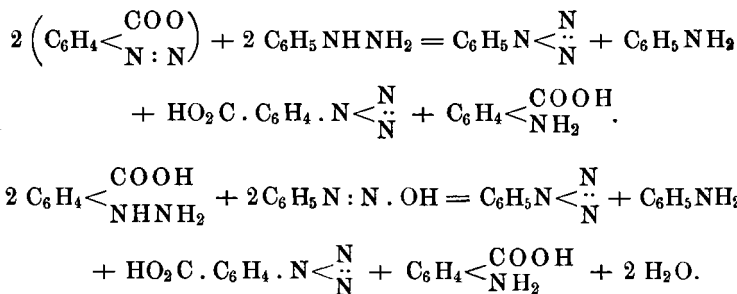
(Eingegangen am 9. Januar.)

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Hydrazine ist bis jetzt nur wenig studirt worden.

E. Fischer¹⁾ erhielt beim Versetzen einer Phenylhydrazinsalzlösung mit einem Diazobenzolsalz: Diazobenzolimid und Anilin:



P. Griess studirte die Einwirkung von Diazo-*m*-Amidobenzoësäure auf Phenylhydrazin und andererseits die Einwirkung von Diazobenzol auf *m*-Hydrazinbenzoësäure²⁾. Er fand, dass in beiden Fällen die Reactionsproducte dieselben sind:



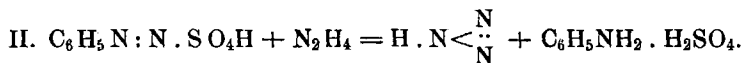
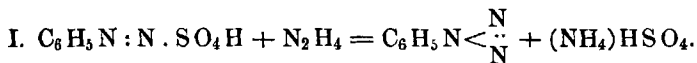
Später³⁾ untersuchte Griess die Einwirkungsproducte von Diazosulfanilsäure und Diazonaphtionsäure auf Phenylhydrazin einerseits und von Diazobenzol auf *p*-Hydrazinbenzolsulfosäure andererseits, und fand, dass dieselben hier ganz analoge sind wie im Falle der *m*-Diazobenzoësäure, indem sich nämlich immer sowohl das der Diazoverbindung, wie auch das dem Hydrazin entsprechende Azoimid bildet.

Es war von besonderem Interesse, auch die Einwirkung von Diazoverbindungen auf das typische Hydrazin zu untersuchen. Wenn dieselbe analog den Griess'schen Reactionen verlief, so müsste man mit Diazobenzolchlorid z. B. einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andererseits Stickstoffwasserstoffsäure und Anilin erhalten:

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 10, 1334; Ann. d. Chem. 190, 94.

²⁾ Diese Berichte 9, 1659.

³⁾ Diese Berichte 20, 1528.



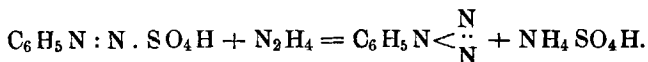
Der Versuch zeigte, dass eine Umsetzung nach Gleichung II nicht eintritt.

1. Einwirkung von Diazobenzolsulfat auf Hydrazin.

8.7 g Hydrazinsulfat wurden in ca. 100 ccm Wasser suspendirt, 12.2 ccm 32procentiger Natronlauge zugesetzt, und bis zur Lösung des Hydrazinsulfats erwärmt. Hierauf wurde die Lösung abgekühlt und mit Eisstücken versetzt. Andererseits wurden 6.2 ccm Anilin in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Diazobenzolsulfatlösung zur ersten Lösung, welche vorher mit der nöthigen Menge Natriumacetat zur Abstumpfung der Mineralsäure versetzt worden war, zugegeben. Die Flüssigkeit trübt sich und riecht sofort nach Diazobenzolimid; letzteres scheidet sich nach und nach als hellgelbes Oel ab. Zuletzt findet auch etwas Stickstoffentwicklung statt. Nach ca. zweistündigem Stehen in der Kälte wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Dampf überdestillirt. Es geht zuerst das sehr leicht flüchtige Diazobenzolimid über. Die hierauf übergehende Flüssigkeit riecht stark nach Ammoniak. Das Destillat wurde nun mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, zur Entfernung des Ammoniaks. Die ätherische Lösung lieferte nach Trocknen und Abdampfen das gebildete Diazobenzolimid.

Anilin war im Destillat nicht vorhanden und in dem alkalischen Rückstande liess sich keine Stickstoffwasserstoffsäure auffinden.

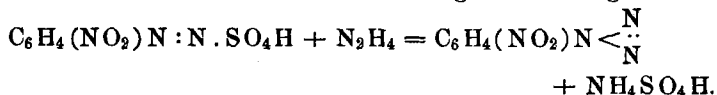
Hieraus lässt sich folgern, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen ist:



Es müssen aber jedenfalls noch Nebenreactionen stattfinden, und zwar aus folgenden Gründen. Erstens hat sich beim Mischen der beiden Flüssigkeiten Stickstoff entwickelt. Ferner ist die Ausbeute an Diazobenzolimid bedeutend geringer als sie sich nach obiger Gleichung berechnet (2.5 g statt 7.9 g). Weiter ist zu bemerken, dass beim Uebertreiben des Diazobenzolimids mit Wasserdampf, nachdem alles Ammoniak übergegangen war, ein fester, weisser, krystallinischer Körper übergeht, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirt. Da die Ausbeute an letzterem Körper ebenfalls nur gering ist, so konnten wir dessen Natur noch nicht vollkommen aufklären. Weitere Untersuchungen hierüber sind im Gange.

2. Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrodiazobenzolsulfat auf Hydrazin.

In diesen Fällen verläuft die Reaction glatt wie folgt:



Beim *p*-Nitrodiazobenzolsulfat z. B. wurde wie folgt gearbeitet:

2.8 g *p*-Nitranilin wurden in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Diazolösung in eine Lösung von 2.6 g Hydrazinsulfat, 3.2 ccm 32procentiger Natronlauge und ca. 75 ccm Wasser filtrirt, welche durch hineingeworfene Eisstücke abgekühlt war. Die letztere Lösung enthielt ferner genügende Menge Natriumacetat zur Abstumpfung der Schwefelsäure der Diazoverbindung.

Es scheidet sich ein hellgelber voluminöser Niederschlag ab. Derselbe wurde nach einigem Stehen abfiltrirt und getrocknet. Sein Gewicht betrug 3 g.

Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und durch seine Krystallform, seinen charakteristischen Geruch, Schmelzpunkt, sowie Stickstoffbestimmung (gefunden 34.16 pCt. N, berechnet 34.14 pCt.) als *p*-Nitrodiazobenzolimid identificirt.

Die Ausbeute ist, wie man sieht, nahezu theoretisch.

Die vom Paranitrodiazobenzolimid abfiltrirte Flüssigkeit entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak.

Die Reaction ist somit glatt nach der oben angegebenen Gleichung verlaufen.

Ganz analog wie beim *p*-Nitrodiazobenzolsulfat wurde im Falle des *m*- und *o*-Nitrodiazobenzolsulfats gearbeitet.

Letztere verhalten sich ganz ebenso; in beiden Fällen ist die Ausbeute an Diazoimid ebenfalls beinahe theoretisch.

Die erhaltenen Azoimide zeigten die Eigenschaften der früher¹⁾ beschriebenen Verbindungen. Die Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ Proc: *m*-Nitrodiazobenzolimid N 34.14, *o*-Nitrodiazobenzolimid N 34.14; gef. Proc: *m*-Nitrodiazobenzolimid N 34.09, *o*-Nitrodiazobenzolimid N 34.23.

In keinem Falle konnten Nitranilin und Stickstoffwasserstoff aufgefunden werden.

3. Einwirkung von 1, 2, 4-Binitrodiazobenzolsulfat auf Hydrazin.

Auch bei dieser Reaction erhält man glatt das Azoimid neben Ammoniak. Diese Methode erlaubt ebenfalls das 1, 2, 4-Binitrodiazo-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3323.

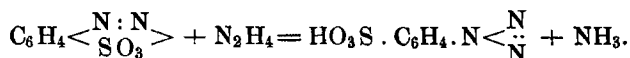
benzolidim rein und krystallinisch zu erhalten, was seiner Zeit (loc. cit.) mit dem Perbromid nicht gelungen war.

Gearbeitet wurde ganz analog wie bei *p*-Nitrodiazobenzolsulfat angegeben (s. o.). Das erhaltene Azoimid zeigte den richtigen Schmelzpunkt (vergl. die vorhergehende Abhandlung) und ergab folgendes Analysenresultat:

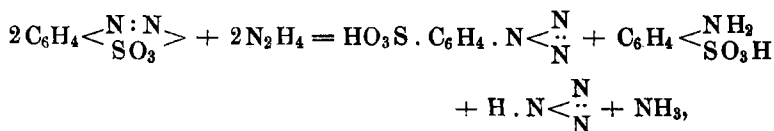
Ber. für $C_6H_3N_5O_4$ Proc.: N 33.49; gef. Proc.: N 33.50.

4. Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Hydrazin.

Die Reaction verläuft auch hier wie bei den Nitraminen, d. h. nach folgender Gleichung:



Würde die Reaction analog der Einwirkung von Diazosulfanilsäure auf Phenylhydrazin verlaufen (Griess) d. h. wie folgt:



so hätte sich neben der Diazobenzolidimdsulfosäure Sulfanilsäure und Stickstoffwasserstoffsäure bilden müssen. Beide konnten jedoch nicht aufgefunden werden.

Gearbeitet wurde wie folgt:

2.6 g Hydrazinsulfat wurden in ca. 30 ccm Wasser suspendirt und nach Zusatz von 3.2 ccm 32 procentiger Natronlauge erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Hydrazinsulfats. Zu der erkalteten, mit Eis versetzten Lösung wurden 3.7 g Diazobenzolsulfosäure in ca. 20 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Es findet etwas Stickstoffentwicklung statt. Die Flüssigkeit bleibt klar und färbt sich schwach gelb. Nach ca. $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurden 2 g Phenylhydrazin zugegeben und umgerührt; es scheidet sich ein hellgelber, krystallinischer, voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde nach einiger Zeit abfiltrirt. Aus den Mutterlaugen konnte durch Concentration und Zusatz von verdünnter Natronlauge in der Kälte noch mehr desselben Körpers abgeschieden werden. Es ist diese Verbindung das von Griess¹⁾ dargestellte Phenylhydrazinsalz der Diazobenzolidimdsulfosäure. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Verbindung ergab folgendes Analysenresultat (lufttrocken).

Gef. Proc.: H_2O 6.05, N 23.75; ber. für $HO_3S \cdot C_6H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{c} N \\ \vdots \\ N \end{array} \right\rangle \cdot C_6H_5NHNH_2$
+ H_2O Proc.: H_2O 6.14, N 23.88.

¹⁾ Griess, diese Berichte 20, 1529.

Die alkalischen Mutterlaugen der letzten Fractionen dieser Substanz entwickeln beim Erhitzen Ammoniak.

Wir haben ferner die Untersuchung der Einwirkungsproducte von diazotirten Nitraminen auf Phenylhydrazin und substituirte Phenylhydrazine begonnen. Das Studium derselben scheint zu interessanten Resultaten zu führen. Ueber dieselben wird demnächst berichtet werden.

18. Emil Fischer: Ueber den Amidoacetaldehyd (Aethanalamin.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 9. Januar.)

Während in der aromatischen Gruppe eine grössere Zahl von Amidoaldehyden dargestellt sind, ist in der aliphatischen Reihe ausser dem Glucosamin, welches sich wie eine Amidobexose verhält, nur der kürzlich von Wolfenstein¹⁾ aufgefundeue γ -Amidovalerdehyd bekannt. Um den einfachsten Vertreter dieser merkwürdigen Körperklasse zu gewinnen, habe ich die Spaltung des seit mehreren Jahren bekannten Amidoacetals²⁾, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, durch Säuren benutzt.

Dass die Verbindung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beide Aethylgruppen als Alkohol abspaltet und eine braungefärbte Lösung liefert, welche ammoniakalische Silberlösung reducirt, ist schon von Wolff beobachtet worden. Aber es gelang ihm nicht, den Nachweis zu führen, dass dabei Amidoaldehyd gebildet wird; vielmehr beobachtete er die Bildung einer leicht flüchtigen Base, deren Zusammensetzung nicht mit voller Sicherheit festgestellt wurde.

Für die Gewinnung des Aldehyds aus seinem Acetal sind in der That besonders günstige Bedingungen erforderlich.

Löst man das reine Acetal in der 18fachen Menge $\frac{1}{2}$ Normal-Salzsäure, so dass die Flüssigkeit 0.3 pCt. freie Säure enthält und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so erlangt dieselbe sehr bald die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung in der Wärme zu reduciren. Nach ungefähr 30 Minuten hat die Reductions-kraft ihr Maximum erreicht (etwa das 5fache Volumen Fehling'scher Lösung) und die Flüssigkeit enthält dann eine reichliche Menge des Amidoaldehyds, wovon

¹⁾ Diese Berichte 25, 2777.

²⁾ Wohl, diese Berichte 21, 616 und Wolff, ebenda 21, 1481.