

Bei dem nur geringen Unterschied ( $H_2$ ), der zwischen obigen Salz und dem 2-Methyl-dihydrochinazolin-pikrat,  $C_9H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7 = C_{15}H_{13}N_5O_7$ , vorhanden ist, schien es zweckmässig letzteres Salz zum Vergleich zu bereiten.

Man gewinnt es auf gleiche Weise durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten und zwar in derben Prismen, welche von etwa  $175^\circ$  an sintern und zwischen  $185-187^\circ$  zu einer braungelben Flüssigkeit schmelzen, d. h. nur etwa  $6-7^\circ$  höher als das Pikrat der Tetrahydrobase. Die Analyse ergab:

0.1749 g Subst.: 0.3087 g  $CO_2$ , 0.0553 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{13}N_5O_7$ . Ber. C 48.00, H 3.47.

Gef. » 48.15, » 3.51.

Hrn. Dr. R. Hazard bin ich für seine geschickte Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

### 157. A. Eibner: Ueber den Mechanismus der P. Friedländer'schen Reaction der Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Diazotaten.

(Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München.)

(Eingegangen am 23. Februar 1903.)

Zur Bearbeitung des im Titel genannten Themas wurde ich durch das seit einiger Zeit zum Zwecke der Abfassung einer Monographie betriebene eingehendere Studium der Geschichte der aromatischen Diazoverbindungen geführt. Laut Privatmittheilung beendete Hr. Prof. Hantzsch vor kurzem in Gemeinschaft mit R. Vock eine grössere Arbeit, welche unter anderem auch obiges Thema in weiterem Sinne umfasst und erzielte im Wesentlichen gleiche Resultate wie die vorliegenden. Genannte Arbeit soll erst später im grösseren Zusammenhange veröffentlicht werden. Im Einverständnisse mit Hrn. Prof. Hantzsch mache ich meine Versuche bekannt, sehe jedoch von weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes ab.

Der von P. Griess<sup>1)</sup> entdeckte Uebergang aromatischer Diazosalze in die betreffenden Kohlenwasserstoffe gehört bekanntlich nicht zu den eindeutigen Reactionen. Nach späteren Versuchen von Hoffmeister<sup>2)</sup>; Fittica<sup>3)</sup>, G. Schultz<sup>4)</sup>, A. W. Hofmann<sup>5)</sup> und in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 137, 39 [1866].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 159, 194 [1871].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1209 [1878].    <sup>4)</sup> Diese Berichte 17, 468, 475 [1884].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 17, 1917 [1884].

neuerer Zeit von I. Remsen<sup>1)</sup> bilden sich hierbei manchmal als Nebenproducte, oft sogar ausschliesslich, *Phenoläther*. Erst in jüngster Zeit stellte Hantzsch<sup>2)</sup> die Bedingungen fest, unter welchen diese Reaction im einen oder anderen Sinne verläuft. Es besteht hiernach die *normale* Umsetzung der Diazoniumsalze mit Alkoholen in der Bildung von Phenoläthern. Mit zunehmendem Molekulargewichte des angewendeten Alkohols und wachsender Zahl der in den Benzolkern eingeführten Halogene bzw. negativen Gruppen wird diese herabgemindert zu Gunsten der Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Gute Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ohne Beimischung von Phenoläthern liefert dagegen die schon seit langem bekannte Methode von P. Friedländer<sup>3)</sup>, bei welcher als Reduktionsmittel Zinnoxidulnatron dient und wobei das Diazoniumsalz durch eine Lösung von Alkalidiazotat<sup>4)</sup> ersetzt ist. Der Mechanismus dieser Reaction wurde seinerzeit nicht aufgeklärt; doch musste es auffällig erscheinen, dass gerade diese Methode, bei der auf Ausschluss von Wasser nicht Bedacht genommen wird, viel glatter Kohlenwasserstoffe liefert als jene, bei der dieser Ausschluss früher für das Gelingen als nothwendig erachtet wurde.

Die Friedländer'sche Reaction besitzt grösste Aehnlichkeit mit den von Bamberger bezw. Hantzsch unternommenen Versuchen zur Reduction der isomeren Alkalidiazotate. Bamberger, welcher bekanntlich eine weitgehende chemische Verschiedenheit zwischen normalen und Iso-Diazotaten beobachtet zu haben glaubte, nahm an, dass diese sich u. A. auch in der verschiedenen Reduktionsfähigkeit beider Isomeren kundgeben würde und konnte auch nur Isodiazotate, nicht aber normale oder Syn-Diazotate mittels Natriumamalgam zu Phenylhydrazin reduciren<sup>5)</sup>. Dahingegen wies Hantzsch<sup>6)</sup> bald darauf nach, dass normale Diazotate auf diese Weise fast ebenso gute Ausbeuten an Phenylhydrazin liefern als Isodiazotate; er durfte sonach diese Thatsache als eine Stütze für seine Auffassung des analogen chemischen Verhaltens beider Isomeren und damit für ihre Stereoisomerie in Anspruch nehmen.

1) Americ. chem. Journ. 9, 387 [1887]; 15, 235 [1894]; 20, 239 [1898].

2) Diese Berichte 33, 2536 [1900]; 34, 3327 [1901].

3) Diese Berichte 22, 587 [1899].

4) Die Methode ist z. Z. nur an *normal*-Diazobenzolnatrium erprobt; die Untersuchung substituirtir Diazotate steht noch aus.

5) Diese Berichte 29, 449, 473 [1896]; 30, 215 [1897].

6) Diese Berichte 30, 339 [1897].

Nach Obigem war auch bei der Friedländer'schen Reaction<sup>1)</sup> des intermediäre Auftreten von Phenylhydrazin umsomehr zu erwarten, als bei derselben normales Diazotat mit Zinnoxidulnatron zusammenkommt, einem Reductionsmittel, dessen Wirkungsweise von jener des Natriumamalgams nicht sehr verschieden ist. In der That reducirt die braune Oelschicht, welche man, nach der Vorschrift von Friedländer verfahren, erhält, deutlich Fehling'sche Lösung. Fortgesetzte Versuche brachten mich zur Anschauung, dass das geringe Auftreten von Phenylhydrazin bei dieser Methode mit der Bildung von Benzol in ursächlichem Zusammenhange steht. Durch die Untersuchungen des Entdeckers des Phenylhydrazins, E. Fischer<sup>2)</sup>, ferner von Baeyer, Gattermann<sup>3)</sup> und in neuerer Zeit von R. Walther<sup>4)</sup> ist nachgewiesen, dass diese Base durch Oxydationsmittel äusserst leicht in Benzol überzuführen ist. Bei der Friedländer'schen Reaction wird Zinnoxidulnatron in eine normale Diazotatlösung eingetragen. Intermediär durch Reduction der Letzteren gebildetes Phenylhydrazin kommt daher mit einem grossen Ueberschusse von unverändertem Diazotat in Berührung und kann daher von diesem sofort in Benzol verwandelt werden. Um zu prüfen, ob dieses tatsächlich der Fall sei, liess ich äquimolekulare Mengen von normalem Natriumdiazotat und Phenylhydrazin bei niedriger Temperatur auf einander einwirken. Schon in der Kältemischung trat Stickstoffentwicklung auf; dieselbe wurde bei Zimmertemperatur lebhaft, und durch Abdestilliren erhielt ich beträchtliche Mengen von Benzol. Drei Versuche mit Diazotatlösungen aus je 5 g Anilin, welchen je 6 g Phenylhydrazin zugesetzt waren, lieferten 5, 5.5 und 6 g Benzol. Es war somit nachgewiesen, dass durch Wechselwirkung von Diazotat und Phenylhydrazin Benzol entsteht. Als Nebenproduct trat auch hier, wie bei der Friedländer'schen Reaction, Azobenzol auf (Schmp. 68°<sup>5)</sup>:

<sup>1)</sup> Ueber diese Reaction äusserte sich Hantzsch im Jahre 1897 (diese Berichte 30, 343 Fussnote 1) dahin, dass Syn- und Anti-Diazotate sich verschieden gegen Zinnoxidulnatron verhalten, indem Erstere unter Stickstoffentwicklung Benzol liefern, Letztere dagegen diese Reaction nicht zeigen. Es ist also dieses Reductionsmittel in seiner Wirkung verschieden vom Natriumamalgam, welches beide Isomeren zu Phenylhydrazin reducirt.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 67 [1878].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 90, 786 [1885]; 25, 1074 [1892].

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 141 [1895]; 53, 433 [1896].

<sup>5)</sup> Vergl. die Bildung von Azobenzol aus Nitrosobenzol und Phenylhydrazin: Ch. Mills, Journ. Chem. Soc. 1895, 925; diese Berichte 28, Ref. 982 [1895]. Bamberger wies nach, dass das Nitrosobenzol mit primären Aminen Azoverbindungen liefert. Diese Berichte 26, 484 [1893]; 29, 102 [1896]. Vergl. auch R. Walther, l. c.

Wie erwähnt ist die Versuchsanordnung von Friedländer nicht derart, dass das primär gebildete Phenylhydrazin dauernd unverändert bleiben könnte; denn die im ersten Zeitmomente gebildete Base wird im zweiten vom überschüssigen Diazotate der Hauptsache nach in Benzol verwandelt. Relativ gute Ausbeuten erhielt ich auf folgende Weise: Man trägt die gekühlte Diazotatlösung in Zinnoxidulnatronlösung ein, verfährt also umgekehrt wie Friedländer und ermöglicht so die bessere Reduction der Ersteren. Um das gebildete Phenylhydrazin vor der Einwirkung des nachfolgenden Diazotates möglichst zu schützen, überschichtet man die Zinnoxidullösung mit Aether, führt die Diazotatlösung portionenweise mittels eines Tropftrichters, dessen Rohr unter der Aetherschicht endet, ein und bringt vor Zugabe der nächsten Mengen von Diazotat jeweils das gebildete Phenylhydrazin durch Schütteln in diese Schicht<sup>1)</sup>. Verdunstet man eine geringe Menge davon auf dem Uhrglase, so nimmt man deutlich den Geruch des Phenylhydrazins wahr und kann es auch direct durch Fehling'sche Lösung nachweisen. Die Abscheidung der Base erfolgte jeweils durch Zugabe von salzsaurem Aether zur ätherischen Lösung. Es fällt eine relativ grosse Menge Niederschlag aus, während die Lösung sich roth färbt. Durch Decken mit salzsaurem Aether erhält man ihn vollkommen weiss. Es wurden auf diese Weise aus Diazotat von je 5 g Anilin 1.2, 0.3 und 0.7 g salzsaures Phenylhydrazin, d. i. durchschnittlich 14 pCt., erhalten. Die aus dem Salze isolirte Base wurde in das Benzalhydrizon verwandelt, das bei 155° schmolz.

Die Ursache der schwankenden Ausbeuten an Phenylhydrazin dürfte darin liegen, dass dasselbe manchmal zu lange mit dem Diazotate in Berührung bleibt. Als Nebenproducte dieser Versuchsanordnung erhält man geringe Mengen von Aminoazobenzol neben Azobenzol, welche sich in den rothen Filtraten des Phenylhydrazinsalzes befinden, sowie ein Gemisch von Benzol und Azobenzol, welches sich nach dem Abziehen des Aethers aus der alkalischen Lösung stets nach einiger Zeit bildet. Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass normale Diazotate nicht nur durch Natriumamalgam, sondern auch durch Zinnoxidulnatron zu Phenylhydrazin reducirt werden, und ferner, dass Phenylhydrazin mit normalem Diazotate unter Bildung von Benzol, Azobenzol und Aminoazobenzol<sup>2)</sup> reagirt. Es ist höchst wahrschein-

<sup>1)</sup> Vergl. A. Einhorn: Darstellung des *o*-Nitrobenzaldehyds; diese Berichte 17, 120 [1884].

<sup>2)</sup> Genau nach Friedländer arbeitend fand ich einmal im Benzolrückstände eine nicht unbedeutende Menge von Diazoaminobenzol (Schmp. 91—92°).

lich, dass die Versuche von Bamberger aus letzterem Grunde negativ verliefen.

Den HH. O. Laue und J. Borchow danke ich bestens für ihre eifrige Unterstützung.

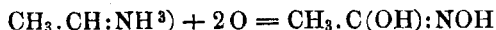
158. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Oxydation von Aldehydammoniak.

(Eingegangen am 4. März 1903.)

Im Anschluss an die Versuche<sup>1)</sup> über Oxydation von Alkylaminen haben wir auch das Ammoniak in Bezug auf sein Verhalten gegen Sulfomonopersäure geprüft. Da wir hofften, als Oxydationsproduct das Angeli'sche<sup>2)</sup> Nitroxyl (NOH) zu erhalten, setzten wir der zu oxydirenden Lösung von vornherein Acetaldehyd hinzu, in der Absicht, mit Hilfe des Letzteren etwaiges Nitroxyl als Acethydroxamsäure<sup>3)</sup> zu fixiren. Thatsächlich konnten wir die Entstehung dieser Säure unter Benutzung der empfindlichen Eisenreaction feststellen:

30 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0.2 g Sauerstoff) wurden mit 1 g Acetaldehyd und 5 ccm Ammoniak (spec. Gewicht = 0.91) versetzt. Sobald starke Selbsterwärmung eingetreten ist, kühlt man am Brunnen. Nach zwei Minuten zeigt die schwach saure Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid die charakteristische Reaction der Hydroxamsäuren in typischer und intensiver Weise.

Mit diesem Versuch ist indess die Oxydirbarkeit des Ammoniaks zu Nitroxyl keineswegs bewiesen, denn die Acethydroxamsäure konnte sehr wohl aus dem beim Zusammentreffen von Ammoniak und Acetaldehyd so leicht entstehenden Aldehydammoniak erzeugt worden sein. In der That lässt sich dieser Körper mittels Sulfomonopersäure überaus leicht im Sinne der Gleichung:



zu Acethydroxamsäure oxydiren.

3 g Aldehydammoniak wurden mit 120 ccm neutraler Sulfomonopersäure (= 1 g Sauerstoff) übergossen. Die Lösung wird zunächst grasgrün, entfärbt sich aber sehr bald. Sie wurde langsam über freier Flamme erhitzt, wobei der Geruch des Acetaldehyds auftrat, und kurz nachdem sie in's Sieden gekommen war, abgekühlt. Nach-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 685 u. 701 [1903]; s. a. 35, 4293 u. 4299 [1902]

<sup>2)</sup> Angeli und Angelico, Gazz. Chim. Ital. 30, 1 [1900].

<sup>3)</sup> Nach Délépine ist Aldehydammoniak das Trihydrat des trimeren Aethylidenimins (CH<sub>3</sub>.CH.NH)<sub>3</sub>; vergl. Centralblatt 1898 I, 200; 1899 I, 420.