

368. A. Hantzsch und R. Vock: Zur Reduction von Diazoverbindungen.

(Eingeg. am 15. Juni 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

Die von Friedländer<sup>1)</sup> entdeckte Reduction normaler Diazotatlösungen zu Benzolen durch alkalische Zinnoxydullösung ist der einzige Process, bei dem sich — anscheinend wenigstens — Syndiazotate principiell anders verhalten, wie Antidiazotate. Denn während Antidiazotate wie die Syndiazotate durch Natriumamalgam zu Hydrazinen reducirt, durch Benzoylchlorid in Acylnitrosamine sowie durch Phenole in Azofarbstoffe verwandelt werden und sich die Antikörper hierbei nur graduell durch geringere Reactionsgeschwindigkeit von den Synekörpern unterscheiden, so bleiben die meisten Antidiazotate gegenüber alkalischer Stannolösung völlig intact; es bleibt also als einziger erheblicher chemischer Unterschied zwischen den isomeren Diazotaten anscheinend deren verschiedenes Verhalten gegen dieses Reducionsmittel bestehen. Wir haben deshalb zur Erklärung dieser etwas auffallenden Erscheinung die Reduction von Diazoverbindungen nochmals untersucht und hierbei folgende Resultate gewonnen:

Alle Normaldiazolösungen liefern mit alkalischer Zinnoxydullösung, wie schon Bamberger<sup>2)</sup> fand und Eibner<sup>3)</sup> neuerdings bestätigt hat, ausser Benzol auch Phenylhydrazin und zwar schon unter 0°; alle Antidiazotate bleiben hierbei intact; nur das Tribromantidiazotat wird, aber erst beim Erwärmen, zu Tribrombenzol reducirt<sup>4)</sup>; doch ist hierbei zu bedenken, dass das Tribromsalz überhaupt nur in einer Form bekannt und diese nur aus Analogiegründen der Antireihe zugetheilt worden ist.

Jedenfalls aber bleibt als einziger erheblicher chemischer Unterschied zwischen isomeren Diazotaten deren verschiedenes Verhalten gegen Zinnoxydullösung bestehen. Umsomehr wird es aber gerade deshalb wahrscheinlich, dass diese Reducirbarkeit einer »normalen« Diazolösung gar nicht dem Syndiazotat bezw. dessen Ionen, sondern dem in jeder normalen Diazolösung bis zu einem gewissen Grade vorhandenen Diazoniumhydrat oder dessen Hydratisirungsproduct

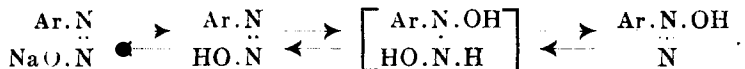
$\text{Ar} \begin{array}{l} \text{HO} > \text{N} \cdot \text{N} < \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$  zukomme; denn eine normale Diazolösung stellt be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 587 [1889].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 497 [1893].

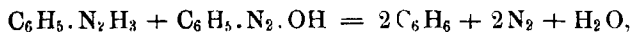
<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 815 [1903].

<sup>4)</sup> Auch Tribromdiazoniumsalze verhalten sich — was noch nicht bekannt ist — bei der Reduction abweichend von den übrigen Diazoniumsalzen. Denn sie werden nur in stark saurer Lösung durch Zinnchlorür zu Tribromhydrazinsalzen, dagegen in möglichst neutraler Lösung unter Entwicklung von Stickstoff zu Tribrombenzol reducirt.

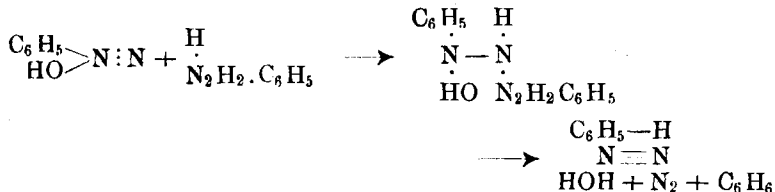
kanntlich ein von der Verdünnung (Hydrolyse) bzw. dem Natrongehalt abhängiges Gleichgewicht folgender Stoffe dar:



Somit ist hiernach die in einer normalen Diazolösung durch Alkalistannit reducirbare Substanz nicht das Diazotat, sondern entweder das Diazoniumhydrat in dissociirtem oder undissociirtem Zustande oder auch dessen Wasser-Additionsproduct (das in obiger Formulirung durch Klammern gekennzeichnet ist). Die Bildung des Benzols, welche, wie schon Eibner hervorgehoben hat, durch Reaction zwischen Phenylhydrazin und der Normaldiazotatlösung erfolgt:



wird aber ebenfalls nicht durch das Syndiazotat oder das hydrolytisch erzeugte Syndiazohydrat erfolgen, da Antidiazotate und Antidiazohydrate mit Phenylhydrazin nicht reagiren; vielmehr wird auch hier das in einer Normaldiazolösung vorhandene und beim Verschwinden immer wieder nachgebildete Diazoniumhydrat der wahre Träger der Reaction sein und mit dem Phenylhydrazin wohl unter Bildung eines intermediären Additionsproductes etwa folgendermaassen reagiren:



Die Einwirkung von gewöhnlichem Hydrazin und von Hydroxylamin auf Diazotate ist dagegen viel energischer; durch beide Basen werden sowohl Normaldiazolösungen als auch Antidiazolösungen — Erstere allerdings schon bei 0°, Letztere erst beim Erwärmen — zu Kohlenwasserstoffen reducirt.

#### Experimentelles.

Da die Reaction von alkalischer Zinnoxidullösung auf Diazolösungen schon von Eibner<sup>1)</sup> ausführlich behandelt worden ist, sei nur ergänzend hinzugefügt, dass, während gewöhnliche Diazolösung selbst im Kältegemisch stets überwiegend Benzol und nur untergeord-

<sup>1)</sup> Wie in dieser Arbeit von Eibner selbst erwähnt, waren unsere Versuche schon zu dieser Zeit bereits abgeschlossen.

net Phenylhydrazin ergibt, eine *p* Bromdiazolösung unter gleichen Bedingungen fast nur *p*-Brom-Phenylhydrazin liefert, und Brombenzol in nachweisbaren Mengen nur dann erzeugt, wenn man die gemischten Lösungen sofort erwärmt.

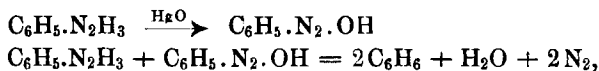
Phenylhydrazin und gewöhnliche Diazotatlösung gab beim Durchschütteln mit Eiswasser und auch im Kältegemisch ausser viel Benzol etwas Diazohydrazid, Ar. N:N.NH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das als halb-feste Masse mechanisch abtrennbar war und gereinigt bei 76° schmolz. Im Gegensatz zu den hierbei nicht reducirbaren übrigen Antidiazotaten lieferte das Tribromsalz nicht nur durch alkalische Stannolösung, sondern auch durch Phenylhydrazin, jedoch erst beim Erwärmen, Tribrombenzol.

Gewöhnliches Hydrazin und Hydroxylamin reduciren alkalische Normaldiazotatlösungen schon unter 0°; ausser dem mit Wasserdampf abgetriebenen Hauptproduct, dem Benzol, war etwas Harz und auch etwas Ammoniak entstanden. Die Antisalze, die erst beim Erwärmen reducirt werden, führten zu denselben Producten. Dagegen war die Reduction von Syn- und Anti-Benzaldoxim zu Benzol, die analog der Reduction der Diazotate möglich erschien, durch keines der hier wirksamen Mittel ausführbar.

Erwähnenswerth ist jedoch noch eine Beobachtung über die Oxydation von Phenylhydrazin zu Diazoverbindungen.

Phenylhydrazin wird bekanntlich durch gefälltes gelbes Quecksilberoxyd in saurer Lösung hauptsächlich zu Diazoniumsalz, in alkalischer Lösung unter heftiger Stickstoffentwicklung hauptsächlich zu Benzol oxydirt. Nach den obigen Resultaten, wonach die Reduction von Normaldiazotatlösung zu Benzol auf einer Wechselwirkung zwischen dem gebildeten Hydrazin und dem unveränderten normalen Diazohydrat beruht, war auch das Umgekehrte wahrscheinlich: dass also die Oxydation von Phenylhydrazin zu Benzol auf derselben Wechselwirkung beruht. Danach sollten also aus Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd auch in alkalischer Lösung primär normale Diazolösungen entstehen. In der That konnte die Bildung dieser Letzteren nachgewiesen werden, freilich nur in kleiner Menge und nur indirect. Da sie durch die eben erwähnte Umsetzung mit dem unveränderten Phenylhydrazin sehr rasch in Benzol übergehen, liessen sich die gebildeten Diazoverbindungen nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $\beta$ -Naphthol als Azofarbstoffe fixiren. Aus der auch in stark alkalischer Lösung sofort eintretenden Kuppelung folgt ferner, dass aus Hydrazin durch Oxydation Syndiazotate, oder wohl primär »normales Diazohydrat« (Gemisch von Diazoniumhydrat und

Syndiazohydrat) entsteht. Somit dürfte die Oxydation des Phenylhydrazins zu Benzol folgendermaassen verlaufen:

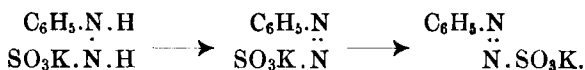


wobei natürlich noch mehrere Zwischenphasen möglich, ja sogar wahrscheinlich sind.

Dass gewöhnliches Phenylhydrazin durch gelbes Quecksilberoxyd primär in Normaldiazohydrat übergeht, zeigt sich bei Anwesenheit von alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung folgendermaassen: Einige Tropfen Phenylhydrazin wurden bei  $0^\circ$  mit schwach alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung und gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt, wobei eine Stickstoffentwicklung auch bei noch tieferer Temperatur nicht zu vermeiden war. Wurde nach beendigter Reaction der durch das ausgeschiedene Quecksilber schwärzlich aussehende feste Rückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst, so blieben etwas verharzte rothe Flocken von Benzolazo- $\beta$ -naphthol zurück.  $\beta$ -Bromphenylhydrazin reagirt unter denselben Bedingungen etwas glatter; es entwickelt sich weniger Stickstoff, und es wird etwas mehr Farbstoff gebildet, der sich durch seinen Schmelzpunkt von  $172$ — $173^\circ$  als *p*-Brombenzolazo- $\beta$ -naphthol erwies.

Zwischen Tribromphenylhydrazin und gelbem Quecksilberoxyd findet aber unter diesen Bedingungen keine Wechselwirkung statt, da, selbst beim Erwärmen, das Oxyd seine gelbe Farbe nicht verliert.

Phenylhydrazinsulfonsaures Kalium liefert dagegen auf dieselbe Weise nicht nur das gewöhnliche Antidiazosulfonat, sondern, wenn auch nur in geringen Mengen, das ebenfalls durch den Azofarbstoff nachgewiesene labile Syndiazosulfonat:



Wahrscheinlich entstehen also auch hier, entsprechend Ostwald's Anschauungen, primär stets die labilen, unbeständigen Formen, d. h. die Syn-sulfonate, die sich erst secundär, wenn auch äusserst rasch, zu den Antisulfonaten isomerisiren.

Zur Unterscheidung von Syn- und Anti-Diazotaten werde schliesslich hervorgehoben, dass diese Diagnose durch alkalische Stannolösung viel schärfer möglich ist, als durch die bisher wohl allgemein hierfür angewandte alkalische  $\beta$ -Naphthollösung. Denn in letzterem Falle, wie überhaupt bei der Kuppelung, handelt es sich bekanntlich meist nur um einen graduellen Unterschied; auch die meisten Antidiazotate geben hierbei Farbstoffe und kuppeln nur langsamer als die Syndiazotate, sodass es bisweilen, z. B. für verdünnte Lösungen der gewöhnlichen Diazotate  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{ONa}$ , durch Kuppelung etwas schwierig

festzustellen ist, ob dieselben normale oder Isosalze enthalten (da auch solche Antidiazolösungen ziemlich rasch Farbstoff bilden). In diesen Fällen ist alkalische Stannolösung ein viel schärferes Reagens: man braucht nur gleich concentrirte Lösungen von Syn- und Anti-Salz mit derselben alkalischen Zinnchlorürlösung bei gewöhnlicher Temperatur zu vermischen: alsdann entwickelt die Synsalzlösung sofort Stickstoff (unter Bildung von Benzol), was auch in starker Verdünnung sehr deutlich zu erkennen ist; die Antilösung bleibt völlig unverändert. So hat es sich auch durch dieses schärfste Reagens bestätigt, dass die Diazoester sich nicht, wie Bamberger angab, zu Normaldiazotaten verseifen, sondern zu Isodiazotaten, wie Hantzsch und Wechsler <sup>1)</sup> zuerst feststellten und wie durch zahlreiche Controllversuche sowohl am *p*-Bromester,  $\text{BrC}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\cdot\text{OCH}_3$ , als auch am gewöhnlichen Diazoester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{OCH}_3$ , bestätigt worden ist. Denn alle diese Verseifungsflüssigkeiten entwickelten mit alkalischer Zinnlösung gar keinen Stickstoff, während gleich verdünnte Synsalzlösungen nach einigen Secunden trübe wurden und dann rasch Gasblasen entbanden.

Damit ist jeder Zweifel an der Natur der Diazoester als Anti-  
verbindungen,  $\text{Ar}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\cdot\text{OCH}_3$ , ausgeschlossen, was deshalb betont werde, weil derartige Zweifel namentlich wegen der ziemlich raschen Kupplung der aus gewöhnlichem Diazoester erhaltenen Diazotatlösungen, privatim in sehr bestimmter Form geäußert worden sind.

364. A. Hantzsch: Zur Atomwanderung bei Diazoverbindungen.  
(Eingeg. am 15. Juni 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

*A. Zur Wanderung von Halogenen bei Diazoniumhaloïden.*

Wie ich vor einiger Zeit nachgewiesen habe, wandeln sich *o*- und *p*-Dibrom- und Tribrom-Diazoniumchloride in *o*- und *p*-chlorirte Diazoniumbromide um. Dies regte die Frage an, ob diese Wanderung von Halogenatomen allgemein eintrete, ob also überhaupt das Halogen mit dem kleineren Atomgewicht innerhalb des Benzolringes seinen Platz mit dem Halogen vom grösseren Atomgewicht ausserhalb des Benzolringes wechselt. Danach müssten also beispielsweise auch *o*- und *p*-Joddiazoniumchloride (analog den bromirten Diazoniumchloriden) in Chlordiazoniumjodide bzw. deren Zersetzungsproducte und ebenso *o*- und *p*-Bromdiazoniumfluoride in Fluordiazoniumbromide übergehen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 227.