

485. Giuseppe Oddo und Ernesto Puxeddu: Reduction der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen vermitteltst Phenylhydrazin.

[Mittheilung aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Die Reduction der Oxyazoverbindungen zu Aminophenolen bewirkte man bisher mittels Zink und Essigsäure oder besser mittels Zinn und Salzsäure; wie wir aber bei unseren jüngsten Untersuchungen über Azoeugole<sup>1)</sup> zeigen konnten, ist dieses Verfahren ziemlich langwierig und die Ausbeute schlecht, weil nämlich die Aminophenole unter dem Einfluss dieser Reaction sich leicht verändern.

Dagegen haben wir ein anderes höchst geeignetes Reduktionsmittel im Phenylhydrazin gefunden.

Die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Oxyazoverbindungen ist schon vor uns häufig studirt worden, wobei man feststellen wollte, ob diesen Verbindungen die Formeln von Chinonmonohydrazonen zukommen oder nicht. Man muss sich daher eigentlich wundern, dass die von uns jetzt aufgefundenene interessante Reaction bisher den Chemikern entgehen konnte, trotzdem so viele sich damit, allerdings in anderer Absicht, beschäftigt haben.

Erhitzt man in einem Gefäss auf einer Asbestplatte das Gemisch von 1 Mol.-Gew. irgend einer Oxyazoverbindung mit 2 Mol.-Gew. oder etwas mehr Phenylhydrazin, so löst sich allmählich mit Zunahme der Temperatur die Oxyazoverbindung in der Base auf; aber bei etwa 110° tritt eine energische Reaction unter plötzlicher Gas- und Dampf-Entwicklung und jäher Temperatursteigerung ein, eine Reaction, die noch etwa 5 Minuten so energisch anhält, auch wenn man — was sogleich geschehen muss — das Gefäss vom Feuer nimmt. Die Temperatur steigt dabei von selbst bis auf 180—200°, sinkt aber alsbald wieder; gleichzeitig nimmt die Gas- und Dampf-Entwicklung ab, um schliesslich beim Abkühlen ganz aufzuhören. Dann ist die Reduction beendet, und oft krystallisirt das Reactionsproduct aus.

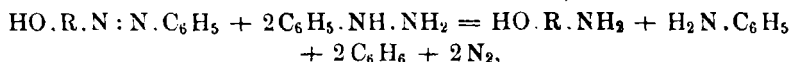
Zur Gewinnung des Aminophenols genügt nun in vielen Fällen das Auflösen in siedendem Benzin; beim Abkühlen krystallisirt sogleich das Aminophenol aus, das gesammelt und mit etwas Benzin gewaschen, oft schon fast rein ist; zu seiner vollständigen Reinigung wird es genügen, es 1—2 Mal je nachdem noch aus Benzol oder aus Ligroin oder auch aus Wasser umzukrystallisiren. In anderen Fällen dagegen empfiehlt es sich, das Reactionsproduct mit einer verdünnten Alkali-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 35, I. 55 u. 74.

hydratlösung zu behandeln, die ungelöst gebliebenen Basen mit Aether zu extrahiren und das Aminophenol durch einen Kohlensäure-Strom wieder zu fällen.

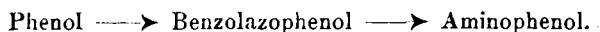
Die Ausbeute entspricht oft der theoretischen oder kommt ihr fast nahe.

Der Process vollzieht sich gemäss folgendem Schema:



wobei R irgend ein aromatisches Radical darstellt.

In dieser Weise haben wir die Reduction von *o*- wie *p*-Oxyazo-verbindungen, z. B. von Benzolazo-Eugenol, *p*-Kresol, -Carvacrol und -Phenol durchgeföhrt. Die reducirende Wirkung des Phenylhydrazins ist bisher in der organischen Chemie mit Vortheil nur zur Umwandlung aromatischer Nitroverbindungen in die entsprechenden Amine ausgenutzt worden und zwar im Verfolg der Arbeiten von Barr<sup>1)</sup>, Walter<sup>2)</sup>, sowie von Schmidt und Gattermann<sup>3)</sup>. Die von uns jetzt aufgefundene, neue und vielleicht eleganteste Anwendung des Phenylhydrazins wird besonders bemerkenswerth noch dadurch, dass damit jetzt ein bequemer Weg gegeben ist, um im Molekül von Phenolen ein Atom Wasserstoff durch die NH<sub>2</sub>-Gruppe zu ersetzen — und zwar in *p*-Stellung zum Hydroxyl, wenn diese frei ist, sonst in *o*-Stellung — entsprechend folgendem leichten Uebergang:



Wir studiren diese Reaction in ihren verschiedenen Anwendungsformen; binnen kurzem werden wir interessante, bei den Diazoverbindungen erhaltene Resultate veröffentlichen.

### Experimenteller Theil.

#### 1. Benzolazo-eugenol<sup>4)</sup> und Phenylhydrazin.

Das Gemisch von je etwa 4 g dieser Substanzen wurde unter Eintauchen eines Thermometers auf einer Asbestplatte erhitzt. Bei 110° beginnt die Gasentwicklung; entzieht man das Gefäss der Einwirkung der Wärme, so geht die Reaction noch weiter vor sich und wird immer lebhafter; zugleich mit dem Gas entwickeln sich reichliche, gefärbte Dämpfe (bei einem bestimmten Zeitpunkt in fast stürmischer Weise), und die Temperatur steigt rasch bis über 200°. Nach wenigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1497 [1887]; 23, 186 [1890].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. [3] 16, 402 und 2067.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2941 [1896].

<sup>4)</sup> Diese Verbindung ist ganz vor kurzem von uns beschrieben worden (Gazz. chim. ital. 35, I, 46 [1905]).

Minuten sinkt sie jedoch, und die Reaction hört auf; die Azoverbindung ist alsdann vollständig reducirt. Die dabei erhaltene braune Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen, löst sich in verdünnten Alkalien fast vollständig, und diese Lösung giebt, nachdem man sie mit Aether ausgeschüttelt hat, um event. etwas zurückgebliebenes Phenylhydrazin und Anilin zu entfernen, beim Durchleiten eines Kohlensäuregasstromes einen sehr reichlichen, braunen Niederschlag, der gesammelt und getrocknet, nach zwei Krystallisationen aus Ligroin als rein anzusehen ist.

0.2284 g Sbst.: 15.5 ccm N (10°, 752.6 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.8. Gef. N 8.0.

Es zeigt alle Charaktere des von uns kürzlich<sup>1)</sup> beschriebenen 5-Amino-eugenols: weisse Schuppen vom Schmp. 110°, die sich in der Wärme in Wasser und in allen organischen Solventien lösen, ferner auch in Säuren und verdünnten Alkalien lösen. Die salzsaure Lösung färbt sich bei der Behandlung mit Eisenchlorid schwarz und wird dann beim Verdünnen fluorescirend. In wässriger Lösung entfärbt es Bromwasser. Theoretische Ausbeute.

## 2. Benzolazo-*p*-kresol und Phenylhydrazin.

Das nach der Methode von Noelting und Kolm<sup>2)</sup> gewonnene Benzolazo-*p*-kresol schmolz bei 108—109°. Bei Anwendung derselben Mengen wie im vorigen Falle beobachtete man unter denselben Versuchsbedingungen dieselben Erscheinungen. Beim Abkühlen krystallisirt das Reactionsproduct aus.

Die Trennung des gebildeten Aminophenols gelingt in der einfachsten Weise: Man löst die Masse in siedendem Benzin und filtrirt. Sofort krystallisirt das Amino-kresol aus, das durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird.

0.2595 g Sbst.: 25.5 ccm N (10°, 750 mm).

$C_7H_9ON$ . Ber. N 11.4. Gef. N 11.5.

Seine Eigenschaften entsprechen völlig den früher von Noelting und Kolm<sup>2)</sup> für das Aminokresol  $C_6H_3(OH)(CH_3)(NH_2)$  angegebenen. Glänzende, weisse Schuppen vom Schmp. 135°; löslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in Benzin, aus dem es sich sehr gut umkrystallisiren lässt; löslich in Säuren und verdünnten Alkalien. Die salzsaure Lösung wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Fast theoretische Ausbeute.

## 3. Benzoazo-carvacrol und Phenylhydrazin.

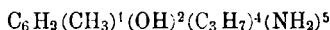
Das Benzolazocarvacrol wurde in analoger Weise wie das Benzolazoeugenol<sup>4)</sup> gewonnen. Es schmilzt bei 85°. Die Reaction mit Phenylhydrazin wurde ganz ebenso wie in den beiden vorhergehenden Fällen durchgeführt.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 35, I, 78 [1905]. <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 351 [1884].

<sup>3)</sup> l. c.

<sup>4)</sup> l. c.

Die erhaltene Masse reinigt man leicht durch Behandlung derselben mit siedendem Benzin oder Ligroin; sogleich krystallisirt das Reactionsproduct aus, und es bedarf nur einer zweiten Krystallisation zur Reinigung. Es zeigt alle Eigenschaften des Amino-carvacrols, das von Paternò und Canzoneri<sup>1)</sup> durch Reduction von Nitrosocarvacrol erhalten und beschrieben worden ist. Rothe Nadeln vom Schmp. 134°, veränderlich an der Luft, löslich in Säuren und verdünnten Alkalien. Die Stellung 5 der NH<sub>2</sub>-Gruppe



ergiebt sich aus der der Azo-Gruppe im Benzolazocarvacrol, von dem es sich ableitet.

#### 4. Benzolazo-phenol und Phenylhydrazin.

Wir haben das Benzolazo-phenol in der Weise gewonnen, dass wir 10 g Anilin in 22 ccm 38-proc. Salzsäure mit 50 ccm einer 20-proc. Natriumnitritlösung diazotirten und das gebildete Diazoniumsalz in die mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Phenol in 45 ccm 20-proc. Natronlauge gossen. Die Reaction tritt sofort mit theoretischer Ausbeute ein. Die von Mazzara<sup>2)</sup> beschriebene Methode ist langwieriger und liefert weniger befriedigende Resultate. Das Product schmilzt bei 150°. Verfährt man unter den oben angegebenen Bedingungen, so beginnt die Reaction gegen 100°. Das nach dem Abkühlen festgewordene Reactionsproduct reinigt man durch Lösen in siedendem Benzin. Nach einer zweiten Krystallisation erhält man es in fast farblosen Krystallen, die sich am Licht rasch verändern, bei 184° schmelzen und sich in Säuren und verdünnten Alkalien lösen. Die salzsaure Lösung färbt sich bei der Behandlung mit Eisenchlorid intensiv rothbraun. Es ist also das bekannte *p*-Amino-phenol. Die Ausbeute ist eine fast theoretische.

#### 486. Giuseppe Oddo und Amedeo Colombano: Ueber die Producte, die man aus *Solanum sodomaeum* Linn. extrahirt.

[Mittheilung aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari.]

(Eingegangen am 12. Juli 1905.)

Wir haben vor kurzem in einer Veröffentlichung<sup>3)</sup> gezeigt, wie die Beeren von *Solanum sodomaeum* Linn. das erste Material sind, das grössere Mengen Solanin enthält, und haben das von uns benutzte Extractionsverfahren beschrieben, bei dem wir Alkohol als Lösungsmittel verwandten. Wir haben diesem Verfahren bei unserer ersten Arbeit den Vorzug geben wollen, um so jede Möglichkeit der Hydrolyse während der Extraction des Alkaloidglukosids zu vermeiden. Das Verfahren ist jedoch langwierig und sehr kostspielig und daher haben

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 8, 501 [1878].      <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 9, 424 [1879].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 35, I, 27 [1905].