

## 190. K. A. Hofmann, Fridolin Hartmann und Friedrich Kroll: Hydroxylamin, Hydrazin und ihre Abkömmlinge als »Oxydations- mittel« bei der Indulin-Bildung.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Aus der voranstehenden Mitteilung folgt unter anderem der Nachweis, daß Hydroxylamin und Hydrazin, sowie Gemische von beiden unter dem Einfluß starker Säuren zur Bildung der größtmöglichen Menge von Ammoniumsalz streben. Der Sauerstoff des Hydroxylamins wird unter diesem Zwang zur Bildung von Wasser und salpetriger Säure bzw. Stickoxydul getrieben, sofern das Hydroxylaminsalz für sich allein zerfällt, oder er wird zur Oxydation aufnahmefähiger anderer Stoffe verwendet, wenn solche zugegen sind.

Es ist somit wohl verständlich, daß, wie wir fanden, Anilin-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, sowie andere Arylamine vom salzsauren Hydroxylamin zu Indulinen oxydiert werden, da ja auch verschiedenartige andere Oxydationsmittel<sup>1)</sup> in diesem Sinne wirken können. Auffallend ist allerdings die von uns nachgewiesene fast quantitative Bildung von Rosindulin aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Hydroxylaminsalz. Der in voriger Mitteilung behandelte Selbstzerfall des Hydroxylamins spielt hier nur die Rolle einer störenden Nebenreaktion, die einen Teil des Hydroxylamins nutzlos verbraucht. Dieser Teil wird um so kleiner, je mehr Arylaminsalz zugegen ist, weil dieses die Konzentration des Hydroxylamins vermindert und damit die Gelegenheit zur Kondensation mehrerer Hydroxylamin-Moleküle, die dem Selbstzerfall vorausgehen muß, ungünstiger wird.

Eine Azotierung von seiten des Hydroxylamins, das heißt Übertritt von Stickstoff aus diesem in das Arylamin, findet nicht statt; denn es erscheint der Stickstoff des Hydroxylamins restlos in Form von  $\text{NH}_3$  und  $\text{N}_2$ . Zudem sind die so gebildeten Induline qualitativ gleich mit denen, die bei der Einwirkung von Luft-Sauerstoff auf die Arylamine unter ähnlichen Bedingungen entstehen.

Auch das Phenyl-hydroxylamin<sup>2)</sup> gibt mit Anilin bei entsprechender Arbeitsweise dieselben Induline, nämlich nach vorausgehender Azophenin-Bildung vorzugsweise Indulin 3B, daneben aber auch erhebliche Mengen von Indulin 6B.

Es erscheint zwar zunächst zulässig, das Hydroxylaminsalz auch bei der Indulin-Bildung mit Arylaminen als »Oxydationsmittel« im althergebrachten engeren Sinne des Wortes aufzufassen, d. h. als ein unter gewissen Bedingungen wirksamen Sauerstoff abgebendes Agens. Aber schon die bekannte technische Darstellungsweise der Induline legt eine andere Deutung nahe. Denn in der Indulin-Schmelze<sup>3)</sup> wirken Azobenzol, Amino-azobenzol und andere Azokörper oxydierend auf das Gemisch von Arylamin und dessen Hydrochlorid. Hier ist kein Sauerstoff vorhanden, und die genannten Oxydationsmittel wirken lediglich in dem Sinne oxydie-

<sup>1)</sup> Eugen Bamberger, B. 31, 1523 [1898]; Stefan Goldschmidt, B. 55, 3216 [1922]; H. D. Gibbs, C. 1910, II 1559; A. Ostrogovich, C. 1907, I 1196.

<sup>2)</sup> Auf die Arbeit von Eugen Bamberger, B. 31, 1504 [1898], wird später zurückgekommen.

<sup>3)</sup> siehe insbesondere O. Fischer und Hepp, B. 25, 2731 [1892].

rend, daß sie reaktionsfähigen Wasserstoff aus dem Arylamin aufnehmen, wodurch dieses irgendwie zur Indulin-Bildung befähigt wird, während sie selbst zu Ammoniak, Anilin, *p*-Phenylendiamin und ähnlichen reduziert werden.

Man ist ja längst gewöhnt, auch solche Stoffe als »Oxydationsmittel« zu bezeichnen, die zwar keinen Sauerstoff abgeben können, aber dafür aus anderen Molekülen Wasserstoff fortnehmen und somit dehydrierend wirken. Bei Azokörpern ist diese Wirkungsweise nicht auffallend, denn sie stehen in naher genetischer Beziehung zu Nitroverbindungen oder zur salpetrigen Säure und sind somit der Wasserstoff-Aufnahme wohl zugänglich. Dagegen ist nicht zu erwarten; daß Stoffe, die aus einem anscheinend weitgehenden Reduktionsprozeß hervorgegangen sind, und die eine solche Wasserstoff-Beladung tragen, daß sie allgemein als starke »Reduktionsmittel« gelten müssen, im gleichen Sinne wie die vorausgehenden und unter denselben Bedingungen wie diese oxydierend wirken. Hierher gehören Hydrazin, Hydrazobenzol, Phenyl-hydrazin. Ersteres wird namentlich in der anorganischen Chemie als sehr starkes Reduktionsmittel gebraucht, das Hydrazobenzol oxydiert sich schon an der Luft alsbald wieder zum Azobenzol, und Phenyl-hydrazin steht hinter dem Hydrazin selbst an reduzierender Kraft kaum zurück. Doch weiß man aus der Osazon-Bildung, daß Phenyl-hydrazin Zucker-Moleküle teilweise oxydiert, indem es selbst zu Anilin und Ammoniak reduziert wird.

Wir fanden, daß diese drei als »Reduktionsmittel« allbekanntes Azine unter Luftabschluß auf Arylaminsalze oxydierend wirken können unter Indulin-Bildung. Sie bieten damit gute Beispiele für den relativen Sinn der Bezeichnung eines Stoffes als »Reduktions-« bzw. »Oxydationsmittel«. Maßgebend für ihr Verhalten in einem oder anderem Sinn ist nicht ein ihnen eigenes Oxydations- oder Reduktionspotential, sondern das allgemeine Bestreben aller Verbindungen, unter Abnahme der freien Energie in die beständigsten Endprodukte überzugehen.

Dies führt unter dem Einfluß starker Säuren zur größtmöglichen Ammoniumsalz-Bildung, und weil hierfür Wasserstoff aus anderen Molekülen, im vorliegenden Fall aus den Arylaminen, entnommen werden muß, werden diese oxydiert, und die genannten Azine erscheinen als Oxydationsmittel.

Neben diesem treibenden Vorgang der Ammoniumsalz-Bildung kann auch ein anderer, mit bedeutender Abnahme der freien Energie ablaufender Vorgang die Richtung des Umsatzes bestimmen, nämlich die Wasser-Bildung. Bei Abwesenheit von Säure werden die H-Atome dieser Azine fähig, aus anderen Molekülen, z. B. aus Metalloxyden, den Sauerstoff wegzunehmen, um Wasser zu bilden, und dann erscheinen diese Azine als Reduktionsmittel.

Weil das Hydroxylamin bei der Indulin-Bildung sich den obigen, als Wasserstoff-Acceptoren wirkenden Aminen ähnlich verhält, ist es geboten, seine Wirkungsweise als Oxydationsmittel nicht dem Austritt von reaktionsfähigem Sauerstoff<sup>4)</sup> zuzuschreiben, sondern seiner Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff, die unter dem Zwang der Säure zu Ammoniumsalz und infolge davon auch zu Wasser führt. Diese Auffassung entspricht der von

<sup>4)</sup> wie etwa im Sinne der öfters vorgeschlagenen Formel von Oxy-ammoniak  $O:NH_3$ .

Heinrich Wieland vertretenen Theorie der Oxydationsvorgänge, nach welcher diese auf der aktiven Betätigung des Wasserstoffs im Reduktionsmittel und auf der mehr passiven Aufnahme von Wasserstoff von seiten des Oxydationsmittels beruhen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Indulin-Bildung aus Anilin- und Hydroxylaminsalzen, sowie mit Luft-Sauerstoff und mit Azobenzol.

Freies Anilin wirkt auf  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  säure-entziehend, und beim Erwärmen zerfällt das frei gemachte  $\text{NH}_2.\text{OH}$  größtenteils für sich zu  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in der schon beschriebenen Weise (siehe die voranstehende Mitteilung). Nur in untergeordnetem Maße tritt Oxydation zu Indulinen ein, weil es an Säure fehlt, um die oxydierende Wirksamkeit des Hydroxylamins zu entwickeln.

Mischt man demgemäß salzsaures Anilin mit salzsaurem Hydroxylamin, was am vollständigsten durch Zugabe von etwas Wasser erreicht wird, so tritt von  $130^\circ$  ab intensiv violette, dann blaue Färbung ein, und bei  $180^\circ$  wird die Indulin-Bildung beendet unter Verbrauch des Hydroxylamins.

Zur quantitativen Verfolgung des Vorganges wurden im  $\text{CO}_2$ -Strom die gasförmigen Produkte nach dem Azotometer getrieben, im Rückstand und in den Vorlagen das gebildete Ammoniak bestimmt.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  sind in mg des in ihnen enthaltenen Stickstoffs angegeben.

	$\text{N}_2\text{O}$ in mg N	$\text{N}_2$ in mg N	$\text{NH}_3$ in mg N	Summe des N in mg
0.500 g $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$ (= 101.4 mg N)	16	46	39	101
» » » (+ 0.500 g $\text{HCl}$ -Anilin)	13.6	23.5	62.3	99.4
» » » + 1.00 g »	7	19.5	73.9	100.4
» » » + 2.50 g »	3.2	12.3	86.4	101.9
2.50 g $\text{HCl}$ -Anilin allein	0	0	2.3	2.3

Man sieht besonders am Stickoxydul, wie mit steigendem Zusatz von  $\text{HCl}$ -Anilin der Selbsterfall des  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  zurückgeht, ohne jedoch vollkommen aufzuhören, auch wenn ersteres im 5-fachen Überschuß vorhanden ist. Das Anilinsalz ist demnach hier schwer oxydierbar, weil die Aminogruppe durch die Säure geschützt wird, wogegen ein Gemisch von freiem und salzsaurem Anilin, wie sich zeigen wird, viel leichter oxydiert wird. Weil das Verhältnis  $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$  annähernd unverändert bleibt, kann sich der dem Selbsterfall unterliegende Teil des  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  in keinem Stadium dieses Zerfalls an der Oxydation des Anilinsalzes beteiligen. Diese geschieht von seiten des Hydroxylaminsalzes selbst, das mit zunehmender Verdünnung durch das Anilinsalz an der dem Selbsterfall vorausgehenden Kondensation (siehe die voranstehende Mitteilung) weitergehend gehindert und mit dem Anilinsalz statt mit sich selbst reagiert.

Diese Reaktion zwischen  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  und  $\text{HCl}$ -Anilin kann in keiner Weise als Azotierung verlaufen, sondern nur als Oxydation; denn der N-Gehalt des verwendeten  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  erscheint restlos in Form von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Die Zunahme an letzterem mit steigender Menge des  $\text{HCl}$ -Anilins bei abnehmendem Selbsterfall des  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  zeigt, daß die Indulin-Bildung unter Reduktion des  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  zu Salmiak und dementsprechender Oxydation des Anilinsalzes verläuft.

Zahlreiche Ausbeute-Bestimmungen lehrten uns, daß die in bezug auf verwendetes  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  und auf  $\text{HCl}$ -Anilin größtmögliche Indulin-Menge bei dem Verhältnis von 1 Mol.  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH}$  auf 1 Mol.  $\text{HCl}$ -Anilin erhalten wird. Dies entspricht schematisch dem Vorgang:  $\text{HCl}, \text{NH}_2.\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{N} < + \text{H}_2\text{O}$ . Ob der Rest  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} <$  durch Kondensation

über Azophenin zu den Indulinen führt, und wie die Indulin-Bildung im einzelnen verläuft, ist hier gleichgültig; stöchiometrisch entsteht z. B. Indulin 3B,  $C_{36}H_{28}N_5Cl$ , aus 1HCl und  $6C_6H_5.NH_2$  unter Austritt von  $1NH_3$  und 12H und braucht somit für  $1C_6H_5.NH_2$  den Oxydationswert, entsprechend  $2H=1O$ , wie dies vorstehende rein stöchiometrische Gleichung ausdrückt.

Indulin 6B,  $C_{42}H_{33}N_6Cl^5$ , aus 1HCl und  $7C_6H_5.NH_2$  unter Austritt von  $1NH_3$  und 14H entstanden, braucht für  $1C_6H_5.NH_2$  denselben Oxydationswert, entsprechend  $2H=1O$ .

Somit entspricht das von uns ermittelte günstigste Verhältnis von 1HCl,  $NH_2.OH$  auf  $1C_6H_5.NH_2$  den stöchiometrischen Bedingungen der Indulin-Bildung, doch ist es hierbei schwer, die Temperatur zu regulieren; denn bei  $160^\circ$  wird die Reaktion so lebhaft, daß Übersäumen der Schmelze eintreten kann. Durch Beimischen von wasserhaltigem Magnesiumchlorid läßt sich dies verhindern, besser aber wählt man einen mäßigen Überschuß an Anilinsalz.

Die Produkte dieser Schmelze gleichen den mittels Azobenzols auf übliche Weise dargestellten. Bei Temperaturen unterhalb  $180^\circ$  und kurzer Dauer des Erhitzens treten die roten bis rotvioletten Induline auf, die bei  $180^\circ$  zunehmend in die Sprit löslichen blauen bis blauvioletten Induline, darunter besonders Indulin 3B übergehen und schließlich von den in Sprit unlöslichen Farbstoffen verdrängt werden. Während diese aber bei der Azobenzol-Schmelze viel von dem lebhaft bronzeglänzenden Indulin 6B enthalten, bestehen die Sprit-Rückstände aus der HCl,  $NH_2.OH$ -HCl-Anilin-Schmelze nur aus den durch Phenylierung unter Salmiak-Austritt vom Indulin 3B sich ableitenden, in konz. Schwefelsäure dunkelblau löslichen Farbstoffen. Der Grund für diese Abweichung liegt darin, daß wir nur das salzsaure Salz des Anilins und nicht wie bei der üblichen Azobenzol-Schmelze ein Gemisch von Anilin und HCl-Anilin verwendeten, so daß die der Diphenylamin-Bildung aus HCl-Anilin analoge Phenylierung von Indulin 3B eintritt. Das Indulin 6B erfordert zu seiner Bildung aus Indulin 3B und Anilin, wie F. K e h r m a n n (loc. cit.) kürzlich zeigte, die oxydative Einführung der Gruppe  $C_6H_5.NH$  an Stelle von Phenylwasserstoff im Indulin 3B, und hierzu mangelt in unserem Fall das Oxydationsmittel, weil das HCl,  $NH_2.OH$  schon bei  $160^\circ$  verbraucht wird.

Die Ausbeute an den in Wasser unlöslichen Indulinen 3B und höheren beträgt 8 bis 9g auf 14g HCl,  $NH_2.OH = \frac{2}{10}$  Mol., entsprechend etwa 4.5g Indulinsalz auf  $\frac{1}{10}O$ , während bei voller Ausnützung des Oxydationswertes vom HCl,  $NH_2.OH$  kommen würden 9.4g Indulinsalz auf  $\frac{1}{10}O$ . Wie die vorausgehende Tabelle zeigt und hier bestätigt wird, kann erst bei großem Überschuß an Anilinsalz der Oxydationswert des HCl,  $NH_2.OH$  fast ganz zur Indulin-Bildung verwendet werden.

Genau untersucht wurde nur das in Sprit lösliche und durch Salzsäure fällbare Indulin 3B, das sich zu etwa 25% in dem mit Wasser ausgezogenen Schmelz-Rückstand vorfindet. Nach Reinigung in der von K e h r m a n n (loc. cit.) angegebenen Weise erhielten wir ein kupferglänzendes, dunkelblaues Krystallpulver, in Wasser nicht löslich, in Sprit besonders in der Wärme mit rein blauer Farbe löslich, in konz. Schwefelsäure violettblau löslich; beim Schütteln mit Natronlauge und Äther färbt sich dieser leuchtend rot. Zur Analyse wurde das Chlorid mit reinem Äther ausgewaschen, um freie Base (mit roter Farbe löslich) zu entfernen und bei  $60^\circ$  getrocknet.

$C_{36}H_{28}N_5Cl$  (565). Ber. N 12.32, Cl 6.24. Gef. N 12.02, 12.33, Cl 6.21.

Die Übereinstimmung mit Indulin 3B ergab sich auch aus dem Vergleich mit dem aus Azobenzol (12g), HCl-Anilin (24g), Anilin (48g) bei  $180-185^\circ$  dargestellten und auf dieselbe Weise gereinigten Produkt. Hier beträgt die Ausbeute an den in Wasser unlöslichen Indulinen für  $\frac{1}{20}$  Mol. Azobenzol, entsprechend  $\frac{1}{10}O$ , etwa 9.5g Indulin-

<sup>5</sup>) F. K e h r m a n n, Synthesen der Induline 3B und 6B, B. 56, 2394 [1923].

salz. Der Oxydationswert des Azobenzols wird demnach voll ausgenützt zur Indulin-Bildung, ber. auf  $\frac{1}{10}O = 9.4$  g Indulinsalz. Würde man auch die in Wasser löslichen Induline mitrechnen, so käme ein merklicher Ausbeute-Überschuß, der davon herrührt, daß sich beim Arbeiten im offenen Gefäß auch der Luft-Sauerstoff an der Indulin-Bildung beteiligt.

Nach der von O. Fischer und Hepp (loc. cit.) gegebenen Vorschrift wird zur obigen Mischung noch Nitrobenzol (12 ccm) beigelegt, das als Oxydationsmittel die Ausbeute um etwa die Hälfte erhöht, und zwar ganz besonders an dem in Sprit unlöslichen, prächtig bronzeglänzenden Indulin 6B. Azoxybenzol statt Azobenzol gibt keine beträchtliche Steigerung der Gesamtausbeute, begünstigt aber die Bildung des in Sprit löslichen Indulins 3B.

Unsere Indulin-Darstellung mittels  $HCl, NH_2.OH$  unterscheidet sich von der üblichen Azobenzol- bzw. Aminoazobenzol<sup>6)</sup>-Schmelze noch insofern, als wir kein freies Anilin, sondern nur dessen Chlorid verwendeten. Ahmt man die technische Indulin-Schmelze nach, indem man z. B. 14 g  $HCl, NH_2.OH$ , 20 g  $HCl$ -Anilin, 45 g Anilin bis  $180^\circ$  erhitzt, so entstehen zwar fast dieselben Induline wie vorhin, aber die Ausbeute beträgt nur etwa 3–4 g statt 8–9 g bei alleiniger Verwendung von  $HCl$ -Anilin, weil durch das freie Anilin aus dem  $HCl, NH_2.OH$  das Hydroxylamin verdrängt wird und größtenteils dem Selbsterfall unterliegt.

Dazu kommt noch eine wesentliche Veränderung, indem der Luft-Sauerstoff sich an der Indulin-Bildung beteiligt, wenn freies Anilin zugegen ist, während er auf das salzsaure Anilin allein bei  $180^\circ$  nicht nennenswert einwirkt.

Erhitzt man in offenen Gefäßen gleichmolekulare Gemenge von Anilin und  $HCl$ -Anilin ohne weiteren Zusatz mehrere Tage lang auf  $182^\circ$ , so erhält man auf 10 g Anilin bis zu 4 g Induline, in Gegenwart von etwas Vanadinsäure sogar 4.9 g Induline, die qualitativ den obigen mindestens sehr nahestehen.

Dies zeigt besonders deutlich, daß man die Indulin-Bildung als einen Oxydationsvorgang ansehen darf.

## II. Indulin-Bildung aus Anilin mit Phenyl-hydroxylamin, Hydrazobenzol, Hydrazin, Phenyl-hydrazin.

Eugen Bamberger<sup>7)</sup> hat die Einwirkung von Phenyl-hydroxylamin auf Anilin und  $HCl$ -Anilin bei  $130^\circ$  untersucht und die Bildung von Azobenzol, Azoxybenzol, Benzidin, Amino-diphenylaminen sowie von etwa 20 g Farbstoffen auf 75 g  $C_6H_5.NH.OH$  nachgewiesen.

Um den Oxydationswert dieses Phenyl-hydroxylamins mit dem des Hydroxylamins selbst vergleichen zu können, erhitzten wir 10 g reines  $C_6H_5.NH.OH$  zunächst mit 12 g Anilin 3 Stdn. bis  $100^\circ$ , damit die der Aminophenol-Umlagerung nicht unterworfenen Zwischenprodukte sich bilden konnten, und gaben erst danach 10 g  $HCl$ -Anilin zu. Bei  $167^\circ$  färbte sich die Schmelze intensiv violettblau und wurde bei dauernder  $CO_2$ -Atmosphäre in 4 Stdn. tiefblau.

Die hieraus abgetrennten Induline stimmen qualitativ mit denen aus der  $HCl, NH_2.OH$ - und aus der Azobenzol-Schmelze erhaltenen größtenteils überein. Die Ausbeute beträgt für  $\frac{1}{10}$  Mol.  $C_6H_5.NH.OH$ , entsprechend dem Oxydationswert von  $\frac{1}{10}O$  etwa 6.6 g Indulinsalz, steht also hinter der bei Verwendung von äquivalenten Mengen Azobenzol erzielten  $= 9.4$  g Indulinsalz erheblich zurück. Arbeitet man unter Luft-Zutritt, so steigt die Ausbeute erheblich, und es entsteht auch das in Sprit unlösliche Indulin 6B in Form seiner bronzeglänzenden Blättchen, die auch durch die Analyse identifiziert wurden, nachdem sie in der von F. Kehrman (loc. cit.) angegebenen Weise gereinigt waren:

Indulin 6B,  $C_{42}H_{33}N_6Cl$  (656). Ber. N 12.80, Cl 5.38. Gef. N 12.90, Cl 5.50.

<sup>6)</sup> Dieses führt bekanntlich zur Nebenbildung von basischeren und blauerer Farbstoffen, die sich vom *p*-Phenylendiamin ableiten.

<sup>7)</sup> B. 31, 1504 [1898].

Auch das spritlösliche Indulin 3B wurde nach üblicher Reinigung durch Analyse bestätigt:

Indulin 3B,  $C_{36}H_{28}N_5Cl$  (565).

Ber. C 76.35, H 4.95, N 12.32, Cl 6.24. Gef. C 76.12, H 5.10, N 12.39, 12.24, Cl 5.94.

Die qualitativen Proben stimmen mit den weiter vorn angegebenen, sowie mit der Beschreibung, die Kehrman n (loc. cit.) gibt, überein.

Hydrazobenzol, der gleichen Behandlung unterworfen wie vorhin das Phenyl-hydroxylamin (also nachträglicher Zusatz von HCl-Anilin zur Vermeidung der Benzidin-Umlagerung), gibt bei Luftausschluß mittels  $CO_2$  dieselben Induline wie die vorausgehenden und in derselben Verteilung zwischen spritlöslichem und -unlöslichem Anteil. Die Ausbeute beträgt auf  $\frac{1}{10}$  Mol. Hydrazobenzol entsprechend dem Oxydationswert von  $\frac{1}{10}$  O etwa 5.8 g Indulinsalz, demnach etwas weniger als beim Phenyl-hydroxylamin, aber ziemlich erheblich mehr als beim Hydroxylamin selbst, = 4.5 g Indulinsalz. Demnach kann auch das sonst stark reduzierend wirkende, an der Luft oxydierbare Hydrazobenzol unter dem Zwang der HCl-Anilin-Schmelze wie ein Oxydationsmittel wirken.

Tritt Luft zu, so steigt infolge der Oxydation des Hydrazobenzols zum Azobenzol die Indulin-Ausbeute bis auf den für dieses ermittelten Wert (siehe weiter vorn), und im Sprit-Rückstand tritt das Indulin 6B auf.

Besonderes Interesse bildet wohl die Indulin-Bildung mit Hilfe von salzsaurem Hydrazin, weil man bei diesem nach seinem sonstigen Verhalten eine Oxydationswirkung gewiß nicht erwarten sollte. Dampft man eine Lösung von 20 g reinstem Anilin und 5.3 g Hydrazin-Hydrat,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , in 40 ccm 30-proz. Salzsäure im  $CO_2$ -Strom ein, so färbt sich die Schmelze bei  $120^\circ$  rötlich, bei  $165^\circ$  rötlichviolett, bei  $180^\circ$  blau und bei  $220^\circ$  blauschwarz, während viel HCl-Anilin fortsublimiert. Beim Ausziehen mit heißem Wasser geht neben Anilin und unverbrauchtem Hydrazinsalz ein violetter Farbstoff in Lösung; Sprit löst einen violetten, auf HCl-Zusatz blauen Farbstoff, ganz ähnlich wie sonst bei der Indulin-Schmelze. Naturgemäß ist aber die Ausbeute weit geringer als bei den vorigen Oxydationsmitteln, sie beträgt höchstens 2 g Indulinsalz für  $\frac{1}{10}$  Mol.  $N_2H_4 \cdot H_2O$  entsprechend  $\frac{1}{10}$  O, wenn man die Spaltung des Hydrazins in 2 Mol.  $NH_3$ Cl gemäß  $N_2H_4 + 2H = 2NH_3$  zugrunde legt.

Die genaue gasanalytische Untersuchung der Umsetzung bis  $250^\circ$  im  $CO_2$ -Strom lieferte die folgenden Einzelheiten. Stets wurden 0.250 g  $N_2H_4 \cdot H_2O$  verwendet und der hiervon zersetzt übergegangene Teil nach der Methode von K. A. Hofmann und F. Kuspert<sup>8)</sup> bestimmt. Die Differenz zwischen verwendetem und unverändert übergegangenem Hydrazin wurde als zersetzt angegeben.

		Gehalt d. zers.			
	$N_2$ in	$NH_3$ in	Summe	$N_2H_4 \cdot H_2O$	
	mg N	mg N	aus beiden	in mg N	
1. 0.250 g $N_2H_4 \cdot H_2O$					
+ 5 ccm 10-proz. Salzsäure					
0.215 g zersetzt . . . . .	39.5	80.6	120.1	120.4	
dasselbe, 0.223 g zersetzt . . . . .	41.5	84.3	125.8	125.0	
2. dasselbe + 1 g HCl-Anilin					
0.230 g zersetzt . . . . .	29.4	112.4	141.8	129	
3. dasselbe + 2 g HCl-Anilin					
0.227 g zersetzt . . . . .	21.7	125.7	147.4	127	
dasselbe + 4 g HCl-Anilin					
4. 0.228 g zersetzt . . . . .	15.6	132.1	147.7	125.7	
dasselbe + 6 g HCl-Anilin					
5. 0.235 g zersetzt . . . . .	10.8	138	148.8	131.6	

<sup>8)</sup> B. 31, 64 [1898].

Man sieht, daß das salzsaure Hydrazin für sich allein nach der Gleichung  $3\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{HCl} = 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2 + 2\text{HCl}$  zerfällt, indem die Menge des  $\text{NH}_3$ -Stickstoffs doppelt so groß ist als die des entweichenden  $\text{N}_2$ . Mit Zusatz von HCl-Anilin fällt die Menge des frei werdenden  $\text{N}_2$  und steigt die Ausbeute an  $\text{NH}_3$ , ein sicherer Beweis dafür, daß das HCl-Anilin reduzierend und umgekehrt das HCl-Hydrazin oxydierend wirkt.

Eine Azotierung des Anilins durch das Hydrazin, d. h. Eintritt von Stickstoff in das Anilin ist nicht erfolgt, denn die Summe von freiem und von Ammoniak-Stickstoff ist nur wenig erhöht über die Menge des im zerfallenen Hydrazin enthaltenen Stickstoffs. Diese Erhöhung nimmt von Versuch 3—5 trotz des steigenden HCl-Anilin-Zusatzes nicht mehr zu, was sowohl gegen die Annahme einer Azotierung des Anilins von seiten des Hydrazins spricht, als auch gegen die Annahme einer wesentlichen Diphenylamin-Bildung unter Ammoniak-Austritt. Das Mehr an  $\text{NH}_3$  bei 2 mit 5 beruht auf der unter  $\text{NH}_3$ -Austritt erfolgenden Phenylierung der entstandenen Induline.

Phenyl-hydrazin als salzsaures Salz zerfällt oberhalb  $200^\circ$  teilweise in  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und indulin-ähnliche Kondensationsprodukte. Im Gemenge mit HCl-Anilin beginnt bei  $163^\circ$  Gasentwicklung, Bräunung der Schmelze, und bei  $180^\circ$  färbt sich diese blauviolett. Die Produkte sind den Indulinen ähnlich, in Sprit mit violetter bis blauvioletter Farbe teilweise löslich, die gelbrote Äther-Lösung der freien Basen fluoresciert gelb. Die Ausbeute an Farbstoff beträgt etwa 2.7 g auf  $\frac{1}{10}$  Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$  entsprechend  $\frac{1}{10}$  O, wenn man die Spaltung in Anilinsalz und Salmiak zugrunde legt.

Sichere Auskunft über die oxydierende Wirkung des Phenyl-hydrazin-Salzes auf das HCl-Anilin gab die Bestimmung von  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $250^\circ$  Endtemperatur.

	$\text{N}_2$ in mg N	$\text{NH}_3$ in mg N	Summe aus beiden
1. 1.447 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}$ . .	75.3	38.1	113.4
2. dasselbe mit 2 g HCl-Anilin	53.8	101	154.8
2. „ „ 4 „ „	42.3	111.2	153.5

Der Rückstand aus 3 gab mit Sprit intensiv violettblaue Lösung. Die Abnahme des frei werdenden  $\text{N}_2$  und die Zunahme der  $\text{NH}_3$ -Ausbeute mit dem Zusatz von HCl-Anilin lassen erkennen, daß das Phenyl-hydrazin-Salz vom HCl-Anilin reduziert wird und mithin oxydierend sich an der Indulin-Bildung beteiligt.

### III. Darstellung von Naphthalin-Indulinen (Rosindulinen) aus $\alpha$ -Naphthylamin und Hydroxylamin-, sowie Hydrazinsalz.

Das  $\alpha$ -Naphthylamin ist schwächer basisch als das Anilin und kann deshalb als solches mit dem salzsauren Hydroxylamin erwärmt werden, ohne daß letzteres in beträchtlichem Maße als freie Base zerfällt, wie dies nach dem Vorhergehenden bei der Einwirkung von freiem Anilin auf HCl,  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$  geschieht. Die Verwendung von salzsaurem Anilin war deshalb bei den Versuchen nach I geboten, obwohl durch die Säure die Aminogruppe des Anilins schwerer oxydierbar wird. Beim  $\alpha$ -Naphthylamin fällt diese Störung fort, und so wird dieses vom HCl,  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$  mit sehr guter Ausbeute zu Rosindulinen oxydiert.

Hinsichtlich der größtmöglichen Ausbeute, bezogen sowohl auf HCl,  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$  als auch auf das Naphthylamin, ist wie beim Anilin die Verwendung gleichmolekularer<sup>9)</sup> Mengen als erforderlich von uns nachgewiesen worden.

<sup>9)</sup> Nach der Oxydationsgleichung:  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 + \text{HCl}, \text{NH}_2 \cdot \text{OH} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{N} < + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Weil aber infolge der Reaktionswärme bei schnellem Erhitzen ein Übersteigen der Temperatur eintreten kann, nimmt man zweckmäßig einen Überschuß an  $\alpha$ -Naphthylamin und löst zwecks vollständiger Durchmischung das Hydroxylaminsalz vorher in Wasser auf.

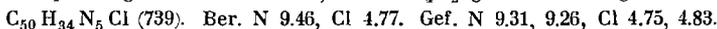
20 g  $\alpha$ -Naphthylamin und 7 g  $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH}$  mit 20 ccm Wasser + 2 ccm Eisessig werden im  $\text{CO}_2$ -Strom unter Verdampfung des Wassers erhitzt. Schon bei  $100^\circ$  tritt Rotfärbung ein, bei  $150^\circ$  färbt sich die Schmelze dunkelrot und bei  $160^\circ$  (1 Stde.) tief violett. Verd. Salzsäure löst nur wenig mit rosa Farbe, dagegen nimmt heißer Sprit fast alles mit prachtvoll roter Farbe auf. Daraus werden durch 20-proz. wäßrige Salzsäure 8.2 g Farbstoff gefällt. Der in Sprit unlösliche Teil: rötlich-schwarzes Pulver, in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit dunkelgrüner Farbe löslich, wiegt 1.2 g.

Die Gesamtausbeute an Rosindulinsalz beträgt demnach 9.4 g auf  $\frac{1}{10}$  Mol.  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ , die ihrerseits  $\frac{1}{10}$  O entsprechen. Bei restlosem Verbrauch dieses letzteren müßten etwa 13 g Rosindulinsalz entstehen.

Erhitzt man nur bis  $140^\circ$ , so sinkt die Ausbeute auf 7.3 g, und es bleibt ein Teil der Rosinduline wasserlöslich: rubinrote Lösung mit ziegelroter Fluorescenz, die auf Salzsäure-Zusatz reinrot wird ohne Fluorescenz. In konz.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  löst sich dieses niedriger molekulare Rosindulin mit blauer Farbe, die beim Erhitzen grünblau wird, Wasser fällt danach schön rote Flocken aus. Erhitzt man über  $160^\circ$ , so nehmen die in Sprit unlöslichen Rosinduline zu und die in Sprit löslichen treten zurück.

Bei  $160^\circ$  wird als Hauptprodukt das Rosindulin  $\text{C}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{Cl}$  erhalten, das zunächst durch wiederholtes Fällen mit wäßriger Salzsäure aus der Sprit-Lösung und nachfolgendes Krystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Daneben findet sich das um eine  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}$ -Gruppe ärmere, leichter lösliche und das um eine  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{NH}$ -Gruppe reichere, schwerer lösliche Rosindulin, abgesehen von den in Sprit unlöslichen, höher kondensierten Produkten.

Das bronzeglänzende, dunkelviolette Hauptprodukt ist in heißem Wasser erst nach Zusatz von etwas  $\text{HCl}$  ein wenig löslich mit rosenroter Farbe. Sprit löst reichlich auf mit prächtig rubinroter Farbe, konz.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gibt eine tief grünblaue Lösung:



Die lediglich oxydierende Wirkung des Hydroxylamins, ohne Azotierung, ließ sich wie bei der Indulin-Bildung aus Anilin durch Messen von frei werdendem  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  nachweisen. Das Stickoxydul bleibt bei molekularem Zusatz von  $\alpha$ -Naphthylamin aus, und die Summe des N in  $\text{N}_2 + \text{NH}_3$  bleibt gleich dem N-Gehalt des verwendeten  $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ ; dieses wird also lediglich reduziert und das  $\alpha$ -Naphthylamin wird oxydiert.

Erhitzt man 20 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 7 ccm rauchende Salzsäure, 20 ccm Wasser + 2 ccm Eisessig im offenen Gefäß bis  $160^\circ$ , so wirkt der Luft-Sauerstoff weitgehend oxydierend. Schon in 4 Stdn. bei  $160^\circ$  entstehen etwa 8 g Rosindulin von denselben Eigenschaften wie bei Verwendung von  $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{OH}$  als Oxydationsmittel im  $\text{CO}_2$ -Strom. Ein Zusatz von 0.1 g Vanadinsäure beschleunigt diese Oxydation durch die Luft recht beträchtlich.

Hydrazin-Salz liefert entsprechend der leichteren Oxydierbarkeit des  $\alpha$ -Naphthylamins im Vergleich mit dem  $\text{HCl}$ -Anilin bedeutend bessere Ausbeuten an Rosindulinen, während es selbst zu Salmiak reduziert wird.

Z. B. 20 g  $\alpha$ -Naphthylamin, 5 ccm  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 30 ccm Wasser, 10 ccm rauchende Salzsäure, im  $\text{CO}_2$ -Strom eingedampft, zeigen bei  $105^\circ$  gelbrote, bei  $150^\circ$  tief rotbraune Färbung. Man erhitzt bis  $200^\circ$  im dauernden  $\text{CO}_2$ -Strom, um die Luft auszuschließen. Heiße verd. Salzsäure färbt sich mit der Schmelze rosa und nimmt unverbrauchtes Naphthylamin und auch noch beträchtliche Mengen Hydrazin auf. Würde man soviel Salzsäure anwenden, daß beide Basen in Chloride übergängen, so könnte man wohl den Oxydationswert des Hydrazins vollständiger ausnützen, aber die Naphthinduline werden dann zu dunklen unlöslichen Produkten kondensiert.

Nach dem Ausziehen mit verd. heißer Salzsäure löst sich der Rückstand in heißem Sprit größtenteils (etwa 3 g dunkles Harz bleiben zurück) mit intensiv rein roter Farbe; daraus wird durch wäßrige Salzsäure ein Rosindulin zu 5 g gefällt, das durch Wiederholung dieser Behandlung und Krystallisieren aus Alkohol ein dunkelrotes Pulver liefert. Dieses ist in heißem Wasser nur spurenweise, in Sprit mit gelbstichig roter Farbe gut löslich, die auf Zusatz von etwas Salzsäure leuchtend rot wird. Konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die beim Erhitzen tief grün wird.

Abgesehen von dem unbedeutlichen Farbenunterschied in der Sprit-Lösung, gleicht dieses Produkt dem vorausbeschriebenen Rosindulin so sehr, daß es gleichfalls in diese Farbstoffgruppe eingereiht werden darf. Rechnet man den Oxydationswert von 1 Mol.  $N_2H_4$  beim Übergang in  $2NH_4Cl$  gleich 1 Sauerstoff, so folgt hier für  $\frac{1}{10}O$  die Ausbeute von 8 g Rosindulinsalz, während theoretisch 13 g zu berechnen sind.

Bei dem empfindlicheren  $\alpha$ -Naphthylamin wirkt demnach das Hydrazinsalz etwa doppelt so ausgiebig oxydierend als beim Anilinsalz.

Schluß: Aus I, II, III folgt, daß die Bildung von Benzol- und Naphthalin-Indulinen aus Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin sowohl mit typischen Oxydationsmitteln, wie einfachsten Falles mit dem Sauerstoff selbst, erfolgt, als auch mit Stickstoffverbindungen, die man gemeinhin zu den starken und stärksten Reduktionsmitteln zählt, wie Hydroxylamin, Phenyl-hydroxylamin, Hydrazobenzol, Phenyl-hydrazin, Hydrazin, indem diese von der freien Energie der Ammoniumsals-Bildung gezwungen werden, aus dem Anilin und  $\alpha$ -Naphthylamin Wasserstoff zu entnehmen, wodurch diese oxydiert und zur Indulin-Bildung befähigt werden.

### 191. Adolf Sonn, Ernst Hotes und Horst Sieg: Synthetische Versuche in der Imidazol-Gruppe.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 24. April 1924.)

Für eine Synthese von Pilocarpin und ähnlichen Verbindungen hoffen wir als Imidazol-Komponente das aus Dimethyloxamid und Phosphor-pentachlorid leicht zugängliche *N*-Methyl-chlor-imidazol (I)<sup>1)</sup> verwenden zu können. Wie Windaus<sup>2)</sup> gezeigt hat, reagiert 4(5)-Methyl-imidazol beim Erhitzen mit Formaldehyd unter Bildung von Methyl-imidazolyl-carbinol (II); lagerte sich Formaldehyd an *N*-Methyl-chlor-imidazol (I) auch in Stellung 5 an, so hätte man damit ein für Synthesen sehr brauchbares Ausgangsmaterial. Der Versuch ergab nun, daß das *N*-Methyl-chlor-imidazol beim Erhitzen mit Formaldehyd zwar glatt ein Carbinol lieferte, die Carbinolgruppe aber in Stellung 2 eingetreten war (III)<sup>3)</sup>. Dies Ergebnis wurde durch direkten Vergleich des aus Verbindung III durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie durch Re-

<sup>1)</sup> Die Stellung des Cl-Atoms in 4 ist nach J. Sarasin, *Helv.* 6, 372 [1923], sehr wahrscheinlich.

<sup>2)</sup> *B.* 42, 758 [1909].

<sup>3)</sup> Im Hinblick auf den gleichen Versuch von J. Sarasin, *Helv.* 6, 277 [1923], sei erwähnt, daß Hr. Hotes die Verbindungen III und IV im Sommer-Semester 1921 darstellte (vergl. Hotes, Dissertat., Königsberg i. Pr. 1921); die weiteren Versuche sind vom Winter-Semester 1921 ab von Hrn. Siegausgeführt worden (vergl. Sieg, Dissertat., Königsberg i. Pr. 1923).