

80. Th. Curtius und A. Bertho:
Die Einwirkung von Carbonylazid, CON₆, auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Im Anschluß an die Arbeiten von Th. Curtius und F. Schmidt und von F. Schmidt über die Einwirkung von Sulfurylazid, SO₂N₆, auf aromatische Kohlenwasserstoffe¹⁾ haben wir ein anderes, ebenfalls symmetrisch gebautes halbstarrs Azid, das hochexplosives Azid der Kohlensäure, Carbonylazid oder Stickstoffkohlenoxyd, N₃.CO.N₃, in seinem Verhalten gegen die Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, *p*-Xylol und *p*-Cymol untersucht²⁾ und konnten einen besonders eigenartigen, einzig dastehenden allgemeinen Reaktionsverlauf nachweisen, wie ihn K. F. Schmidt als Spezialfall bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol aufgefunden hat, während *p*-Xylol mit letzterem Azid ein Ergebnis anderer Art lieferte.

Carbonylazid, das einfachste aller Carbonazide, zeigt nicht etwa die Curtiussche Umlagerung, die in diesem Fall zu einer Stickstoff-Bindung führen müßte, sondern führt die aromatischen Medien in Pyridin-Basen über. Als zweite Reaktion tritt nebenher Amin-Bildung auf, die, wie später zu erörtern sein wird, in der allgemeinen Gültigkeit einer „Starren-Azid-Reaktion“ ihre Erklärung findet. Jene höchst merkwürdige Umwandlung des isocyclischen Benzolrings in den heterocyclischen Pyridinring kann nur durch eine intramolekulare Umlagerung erklärt werden. Sie muß ihren Grund in der größeren Stabilität des Pyridinrings und dessen besserer Valenzabsättigung haben.

Die Reaktion wurde am genauesten und eingehendsten mit *p*-Xylol studiert. Es zeigte sich, daß erhöhte Reaktionstemperatur die Ausbeuten steigert. Daher wurden sämtliche Versuche unter Druck vorgenommen. Die Untersuchungen mußten infolge der hochexplosiven Eigenschaften des Carbazids mit großer Vorsicht ausgeführt werden, und deshalb wurde anfangs nur mit kleinen Mengen gearbeitet. Die sehr geringen Mengen an definierten Produkten, die diese in Glasbomben ausgeführten Versuche ergaben, machten es notwendig, mit größeren Mengen Azid zu arbeiten und dementsprechend einen 1750 ccm fassenden, innen emaillierten, eisernen Autoklaven mit Manometer,

¹⁾ Th. Curtius, Sulfurylazid und aromatische Kohlenwasserstoffe, *Z. Ang. 28*, III 5 [1915]; Th. Curtius, Über den Aufschluß des Benzolkerns durch Diazo-essigester und durch Sulfurylazid, *Z. Ang. 30*, III 532 [1917]; K. F. Schmidt, Über stickstoffhaltige Siebenringe, Habilitationsschrift, 1921, bei Helmut, Heidelberg; Th. Curtius und F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid, N₃.SO₂.N₃, auf *p*-Xylol, *B. 55*, 1571 [1922]; F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol, ebenda, S. 1581; K. F. Schmidt, Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol, *B. 58*, 2409 [1925].

²⁾ Th. Curtius und A. Bertho, Einwirkung von Stickstoffkohlenoxyd und von Stickstoffwasserstoffsäure unter Druck auf aromatische Kohlenwasserstoffe (Umwandlung von Benzolen in Pyridine). Vorläufige Mitteilung. Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Math.-naturwissenschaftl. Kl., Abtlg. A, Jahrg. 1924, 1. Abhdlg.; Dieselben: Zweite Mitteilung, Jahrg. 1925, 8. Abhdlg.; A. Bertho, Die Zersetzung von Carbonylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen (Umwandlung von Benzol-Kohlenwasserstoffen in Pyridine), Habilitationsschrift 1925, bei Hörning, Heidelberg.

Gasentspannungsrohr, Sicherheitsventil und Thermometerhülle anzuwenden. Dieses Unterfangen war, da das Verhalten von Carbonylazid bei seiner Entstehung und in der Lösung des Kohlenwasserstoffs eingehend im kleinen studiert worden war, bei Beobachtung der erforderlichen Kautelen und Berücksichtigung derselben Temperatur-, Druck- und Volumen-Verhältnisse in mehr als einem Dutzend Versuchen meistens von Erfolg begleitet und lieferte dann dementsprechend größere Ausbeuten, zeitigte auch glücklicherweise nie Explosionen. Solche traten nur bei kleineren und kleinsten Azidmengen ein, führten jedoch die verheerende Explosivität des Carbonylazids eindringlichst vor Augen. Somit war eine exakte Durchführung der Versuche gewährleistet, die übrigens als Hauptprodukt stets staubfeine, humusartige oder im Kohlenwasserstoff kolloidal gelöste, hochmolekulare Substanzen ergaben.

Nach häufigerer Benutzung des Autoklaven mußten wegen auftretender Stickstoffwasserstoffsäure alle Teile aus Messing, aus dem Gasablaßventil und Manometerrohr bestanden, entfernt werden. Es waren Undichtigkeiten des Autoklaven infolge Korrosion der kupferhaltigen Teile verursacht worden.

Die geringen Ausbeuten machten mikroanalytische Methoden notwendig. Die von dem einen von uns ausgeführten Mikroanalysen führten im Verein mit chemischen und kristallographischen Untersuchungen und Befunden, die Vergleiche mit bereits bekannten Substanzen ergaben, eine vollkommene Klarstellung herbei.

Carbonylazid, das Azid der Kohlensäure, $N_3.CO.N_3$, hat die bemerkenswerte Eigenschaft, daß es in kristallisiertem Zustand leicht und häufig schon bei geringster Reibung detoniert. Es erwies sich daher als notwendig, das Azid bereits im Augenblick des Entstehens in Lösung zu bringen, was am einfachsten dadurch bewerkstelligt wurde, daß das nach den Angaben von Th. Curtius und K. Heidenreich³⁾ durch langsames Diazotieren einer konz. wäßrigen Lösung von frisch bereitetem salzsaurem Carbohydrazid gewonnene Azid mit dem in Reaktion zu bringenden, absolut basen- und thiophenkörper-freien Kohlenwasserstoff aus der Diazotierungsflüssigkeit unter Verwendung eines Rührwerks aufgenommen wurde. Durch diese Art der Gewinnung waren zwei Fehlerquellen gegeben, von denen jedoch nur eine von einigermaßen merklichem Einfluß auf den Reaktionsverlauf war. Das nach W. Kesting⁴⁾ aus Carbohydrazid durch Diazotieren neben Carbazid in geringer Menge entstehende Hydrazodicarbonazid, $N_3.CO.NH.NH.CO.N_3$, kann als erste Fehlerquelle vernachlässigt werden, weil, wenn es eine andere Reaktion als die durch Carbazid veranlaßte hervorrufen würde, niemals Reaktionsprodukte von solcher Einheitlichkeit gefunden werden dürften, und weil dasselbe zudem in den Kohlenwasserstoffen schwer löslich ist, also wohl größtenteils im wäßrigen Anteil bleibt. Die zweite Fehlerquelle ist das Vorhandensein von Wasser, das zwar bei allen solchen Zersetzungsreaktionen, wie die Ergebnisse beweisen, nie wirklich vollständig ausgeschlossen werden kann, aber in diesem Fall, wo ein allzulanges Trocknen der abgehobenen Azid-Kohlenwasserstoff-Lösung nicht ratsam erschien, in etwas größerer Menge als normalerweise vorhanden sein mußte. Es bewirkte so, daß ein hydrolytischer Vorgang in wenig erhöhtem Maße auftrat. Als Vorzug des nach dieser Methode dargestellten Carbazids darf das vollkommene

³⁾ Th. Curtius und K. Heidenreich, J. pr. [2] 52, 472.

⁴⁾ W. Kesting, B. 57, 1321 [1924].

Fehlen von Chlor in den Azidlösungen erwähnt werden. Zu den Azidlösungen wurden Kohlenwasserstoffe benutzt, die durch 4–5-maliges, jeweils 3-stdg. Ausschütteln mit konz. Salzsäure mittels Schüttelmaschine, wie peinlichste Kontrollversuche zeigten, vollkommen frei von basischen Körpern waren und durch mehrmaliges Destillieren bzw. Ausfrieren eine weitere Reinigung erfahren hatten. Das Ausbleiben der Indophenin-Reaktion bewies bei den vier zur Verwendung gelangenden Kohlenwasserstoffen Benzol, Toluol, *p*-Xylol und *p*-Cymol mit Sicherheit die Abwesenheit von Thiophenkörpern.

Während siedendes Benzol nur eine äußerst langsame Zersetzung des Carbazids bewirkt, genügt die Siedetemperatur des *p*-Xylols (138°), um eine verhältnismäßig rasche Reaktion einzuleiten, die sich durch Stickstoff-Entwicklung, Braunfärbung der Azidlösung und Abscheidung eines braunen Humuskörpers zu erkennen gibt. Die Ausbeute an definierten Produkten ist jedoch in diesem Falle sehr gering. Die Absicht, von vornherein allgemein gültige Reaktionsbedingungen zu schaffen, hat die Arbeitsweise bedingt, derart, daß anfänglich in Glasbomben, später im emaillierten Autoklaven von 1750 ccm Inhalt Carbazid-Kohlenwasserstoff-Lösungen auf Temperaturen von höchstens 160° , die also meistens etwas über den Siedepunkten der Kohlenwasserstoffe lagen, erhitzt wurden^{4a)}. Die zu den Autoklaven-Versuchen jeweils verwendeten Azidlösungen waren durch Diazotieren von 25 g salzsaurem Carbohydrazid in wäßriger Lösung und Ausrühren des Azids mit meistens 250 ccm Kohlenwasserstoff gewonnen worden. Das Trocknen erfolgte über Chlorcalcium im Verlauf von 2 Stunden. Der Druck, der bei den im Autoklaven durchgeführten Versuchen am Manometer abgelesen werden konnte, betrug, wenn die Reaktion zu Ende gekommen war, in allen Fällen 6–7 Atmosphären. Verursacht war er durch eine beträchtliche Menge aus dem Azid herrührenden, abgespaltenen Stickstoffs, außerdem noch meistens durch den Dampfdruck des überhitzten Kohlenwasserstoffs. Nach etwa $2-2\frac{1}{2}$ Stdn. blieb der Druck konstant; das Erhitzen wurde zwecks vollkommenen Umsatzes noch 4–5 Stdn. fortgesetzt. Das Ergebnis dieser unter Druck ausgeführten Versuche war, wie bei *p*-Xylol gezeigt wurde, in bezug auf die Art der definierten Produkte dasselbe wie ohne Anwendung von Druck, in bezug auf deren Ausbeuten infolge der erhöhten Reaktionstemperatur wesentlich besser.

Das Reaktionsprodukt bestand in allen Fällen aus einer mehr oder weniger tiefbraun gefärbten Flüssigkeit, die an den Wänden und auf dem Boden des Autoklaven einen braunen, staubfeinen, manchmal auch verschmierten Humuskörper abgesetzt hatte. Nach dem Filtrieren wurden dem Filtrat durch mehrmaliges und anhaltendes Ausschütteln mit reiner konz. Salzsäure die basischen Körper entzogen. Die im Vakuum über Stangenkali eingedampften salzsauren Extrakte hinterließen einen braunen, verschmierten Rückstand, der, mit Alkali versetzt und mit Wasserdampf behandelt, jeweils ein Basengemisch lieferte, das aus der wäßrigen Flüssigkeit mittels alkoholfreier Äthers aufgenommen, manchmal auch aus dem Destillat durch Eindampfen mit reiner Salzsäure als Chlorhydrat gewonnen wurde. Eine andere Verbindung war bei den geringen Ausbeuten nicht zweckmäßig.

^{4a)} Bei den Versuchen mit *p*-Cymol (177°) wurde die Siedetemperatur nicht erreicht, um eine allzurasche Zersetzung des Azids zu vermeiden.

Kleine Mengen Salmiak waren im letzteren Fall nicht auszuschließen, im ersteren blieb das mit übergegangene Ammoniak im ausgeätherten Destillat.

Als beste Trennung des Basengemisches erwies sich die fraktionierte Fällung seiner ätherischen Lösung mit ätherischer Pikrinsäure. Sie war bei den Reaktionen mit Benzol, *p*-Xylol und *p*-Cymol vollständig. Wo sie nicht zum Ziele führte, wie im Falle Toluol und Carbazid, half die fraktionierte Krystallisation der alkoholischen Lösung der Pikrate. Auf diese Art und Weise wurden bei jedem der vier Versuche jeweils zwei Basen festgestellt, die sich in ihrem Verhalten grundlegend unterschieden. In jenen drei Fällen gehören die aus den ätherischen Fällflüssigkeiten zuerst ausfallenden Pikrate nicht acylierbaren, stark pyridin-artig riechenden, in wäßriger Lösung alkalisch reagierenden Basen an, während die aus den eingeengten ätherischen Mutterlaugen gewonnenen Pikrate die pikrinsauren Salze acylierbarer, nicht pyridin-artig riechender Basen darstellen. Bei dem Versuch mit Toluol waren die Löslichkeitsverhältnisse der Basen-Pikrate weniger günstig, doch gelang auch in diesem Fall die Trennung in zwei solche Pikrate auf die schon erwähnte Art. Die eingehende Untersuchung der Pikrate jener pyridin-artig riechenden Basen, deren Überführung über die reinen Chlorhydrate in die Platinsalze (dies, soweit es die Menge an reinem Pikrat erlaubte), Mikroanalyse und krystallographische Untersuchung⁵⁾ unter weitmöglichster Hinzuziehung von Vergleichssubstanzen, sowie der Nachweis, daß die Basen sich gegen Essigsäure-anhydrid indifferent verhalten, ließen mit vollkommener Sicherheit den Schluß zu, daß echte Pyridine vorlagen.

Ähnliche Mittel, vor allem die Möglichkeit, sich gut zu reinigender Acetyl-derivate zu bedienen und zum Vergleich heranzuziehen, stellten hingegen von den erhaltenen geruchlosen Basen ihre Konstitution als aromatische Amin-Basen sicher.

Im einzelnen ergab Carbazid und Benzol Pyridin und sehr wenig Anilin, das außerdem noch durch die Überführung in salzsaures *p*-Aminoazobenzol erkannt wurde, Carbazid und Toluol γ -Picolin und im wesentlichen wenig *o*-Toluidin, Carbazid und *p*-Xylol 2.5-Dimethyl-pyridin und *p*-Xylidin, *p*-Cymol ein Isopropyl-methyl-pyridin (2-Methyl-5-isopropyl- oder 2-Isopropyl-5-methyl-pyridin) und Carvacrylamin (1-Methyl-4-isopropyl-2-amino-benzol).

Die Analysen der Humuskörper zeigen beträchtlichen Stickstoffgehalt; ihre Hydrolyse mit Salzsäure in der Bombe lieferte neben Ammoniak und sehr geringen Mengen der erhaltenen Basen schwarze Pulver, während die Bombe sehr beträchtlichen Gasdruck aufwies, der, wie nachgewiesen wurde, durch Kohlendioxyd verursacht war. Dessen Menge wurde in einigen Fällen einigermaßen quantitativ als Bariumcarbonat bestimmt. Damit und durch die Analyse wurde gezeigt, daß in den Humuskörpern hochmolekulare Produkte vorlagen, die aus nicht zerfallenen Azid-Resten und Kohlenwasserstoff-Molekülen entstanden waren.

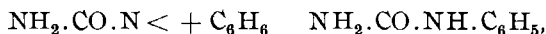
Wesentlich und zur Aufklärung der Reaktion unbedingt erforderlich war die qualitative und quantitative Analyse des bei der Reaktion entstehenden

⁵⁾ Hr. Geh.-Rat E. A. Wülfing und Hr. Dr. E. Ernst vom Mineralogischen Institut der Universität haben in liebenswürdiger Weise verschiedene unserer Substanzen mittels krystallographischer Methoden untersucht. Wir sprechen ihnen auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus.

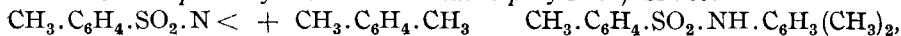
Gasgemisches. Das aus Carbazid und Xylol entstandene wurde eingehend untersucht. Qualitativ ließ sich hierbei leicht mit Hilfe von Palladiumchlorür Kohlenoxyd, mit Hilfe von Barythydrat Kohlendioxyd nachweisen. Eine bezügliche quantitative Untersuchung des Gasinhalts des Autoklaven ergab ein überraschendes Ergebnis, das, insbesondere was die Kohlendioxyd-Menge anbelangte, u. a. in Beziehung zu den aufgefundenen Basenmengen gebracht, die Reaktion wesentlich erhellte. Der dazu notwendige Versuch wurde so vorgenommen, daß in einer einzigen Anordnung Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, sowie die große Menge des aus dem Azid herrührenden Stickstoffs mit genügender Genauigkeit bestimmt wurden, dergestalt, daß unter geringem Öffnen des Autoklaven-Ventils das Gas in langsamem Strom eine Reihe von Absorptionsgefäßen passierte und sich schließlich, soweit es sich um den indifferenten Stickstoff handelte, in einer großen Gasflasche sammelte.

Die absolute Menge des verwandten Carbazids war zu diesem Befund nebensächlich, konnte sie doch auch nicht genau festgestellt werden, da ja das Azid aus der Lösung des salzsauren Hydrazids durch Ausrühren mit dem Kohlenwasserstoff gewonnen worden war und eine vollkommen quantitative Umsetzung des Hydrazids zum Azid nicht angenommen werden kann. Immerhin läßt die aus der Gesamtmenge des festen, flüssigen und gasförmigen Reaktionsproduktes eines Versuchs errechnete Gesamtstickstoffmenge den Schluß zu, daß eine Umsetzung des Hydrazids zum Azid zu etwa 70–75% erfolgt war.

Der Reaktionsverlauf der Amin-Bildung ist demnach wie folgt zu formulieren: Das Azid-Molekül verliert zunächst 2 Mol. Stickstoff und bildet den starren Rest $>\text{N.CO.N}<$, der sich an zwei Benzolringe anzulagern sucht. Geschieht dies im Sinne des allgemeinen Verhaltens starrer Azide^{5a)} gegen aromatische Kohlenwasserstoffe, analog wie die Bildung von Phenyl-harnstoff aus dem Rest des Carbaminazids und Benzol⁶⁾ erfolgt, nach der Gleichung:



oder wie sich *p*-Methyl-benzol-sulfonsäure-*p*-xylidid⁷⁾ bildet:



so ist in diesem Fall aus dem Rest des Carbazids und dem aromatischen Kohlenwasserstoff ein *symm.* Diaryl-harnstoff zu erwarten, wobei, falls es sich um methylierte Benzolringe handelt, der Eintritt des Restes in Orthostellung zur Methylgruppe erfahrungsgemäß bevorzugt werden müßte. Solche Harnstoffe wurden indes trotz eifrigsten Forschens nicht aufgefunden, hingegen zeigte das Auftreten der primären Amin-Basen Anilin, *o*-Toluidin, *p*-Xylidin und Carvacrylamin und von Kohlendioxyd im Gasgemisch, daß einer intermediären Bildung von Diaryl-harnstoffen als primärem Prozeß die Hydrolyse durch die Anwesenheit von nicht auszu-schließendem Wasser zu 2 Mol. Amin-Base und Kohlendioxyd gefolgt war. Tatsächlich entsprechen die aus einem Autoklaven-Versuch mit Carbazid

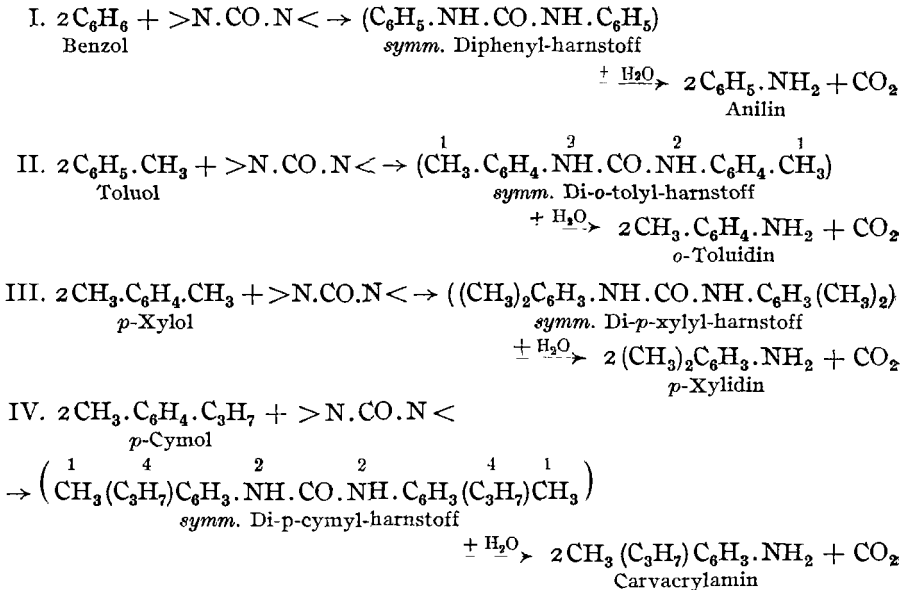
^{5a)} Eine systematische Zusammenstellung der Starren-Azid-Reaktionen siehe die Habilitationsschrift von A. Bertho.

⁶⁾ Th. Curtius und F Schmidt, J pr. 2. 105, 77.

⁷⁾ G. Kraemer, Über *p*-Toluol-sulfazid und sein Verhalten gegen Kohlenwasserstoffe und Amin-Basen. Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1916, bei Klotze & Silber.

und *p*-Xylol, wo diese Verhältnisse genau studiert wurden, gefundenen Mengen *p*-Xylidin und Kohlendioxyd dieser Annahme genügend.

Es gelten somit die Gleichungen:



Diese Bildung von Amin-Basen aus Carbonylazid und aromatischen Kohlenwasserstoffen darf nicht gleichgesetzt werden der in der folgenden Abhandlung beschriebenen Bildung von aromatischen Aminen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Stickstoffwasserstoffsäure bzw. Ammoniumazid unter Druck, wie die dort beschriebenen Versuche, den Imin-Rest der Stickstoffwasserstoffsäure zur Einwirkung auf Benzol und *p*-Xylol zu bringen, beweisen. Diese Versuche wurden unternommen, um die bisher erörterte Reaktion klarzustellen und eine zweite Erklärungsweise auszuschalten. Es gelingt tatsächlich, den aus Stickwasserstoff, N_3H , entstandenen Imin-Rest, $>\text{NH}$, in den Benzolring ohne jede Mitwirkung von Säure einzufügen und, im Sinne der Gleichung:



zu einer Amin-Base zu gelangen. Es wäre bei dieser Tatsache denkbar, daß Carbazid durch das vorhandene Wasser primär zu Stickstoffwasserstoff und Kohensäure hydrolysiert würde:



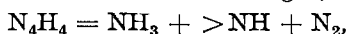
und daß die Amin-Bildung in letzter Linie eine Reaktion der Stickstoffwasserstoffsäure darstellen würde. Damit stehen die anlässlich der Zersetzung von Stickstoffwasserstoff in Kohlenwasserstoffen gemachten Beobachtungen aus folgenden Gründen vollkommen im Widerspruch.

i. Dem Eintritt des aus N_3H gebildeten $>\text{NH}$ -Restes in den Benzolkern geht unter allen Umständen die von einer bestimmten Temperatur

abhängige Umwandlung von Stickwasserstoff in Stickstoffammonium ohne irgendwelche Beteiligung des Kohlenwasserstoffs voraus:

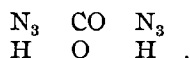


2. Um N_4H_4 weiterhin zum Zerfall zu bewegen, im Sinne der Gleichung:



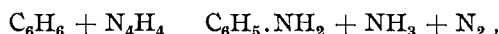
ist beträchtliche Temperatur-Erhöhung notwendig.

3. Diese letzteren Temperatur-Verhältnisse sind bei den Versuchen mit Carbonylazid selbst bei weitem niemals erreicht worden, die unter 1. beschriebenen allenfalls nur bei den Versuchen mit *p*-Xylol und *p*-Cymol. So konnte gezeigt werden, daß eine Hydrolyse des Carbazids im Sinne des Schemas:



die in allen vier Fällen tatsächlich in geringem Maße statthat, bei Benzol und Toluol sich durch Stickstoffwasserstoff-Geruch zu erkennen gibt, während bei *p*-Xylol und *p*-Cymol der Umsatz des Stickstoffwasserstoffs zu Stickstoffammonium entsprechend der höheren Temperatur und der Eigenheit dieser Kohlenwasserstoffe, diese Reaktion zu begünstigen, gerade noch erfolgen konnte. Daher sammelte sich Stickstoffammonium in diesen beiden Fällen in geringer Menge an der Innenseite des Autoklaven-Deckels an. Die quantitative Bestimmung des Kohlendioxyds im Autoklavengas im Falle Xylol und Carbazid lieferte Werte, die vollkommen mit der gebildeten Menge *p*-Xylidin (s. o.) plus der gebildeten Menge Stickstoffammonium in Einklang zu bringen sind.

4. Die Einführung des Imin-Restes aus Stickstoffwasserstoff über Stickstoffammonium erfolgt in sehr geringem Maß, und zwar nach der Gleichung:



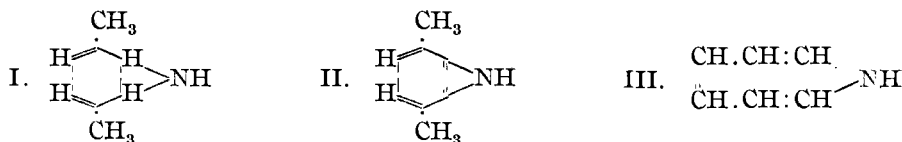
während in der Hauptsache der aus NH_3, N_3H entstandene Imin-Rest, $>NH$, sich lediglich zu Ammoniak hydriert, ohne Verknüpfung mit dem Benzolring einzugehen. Das Auftreten sehr beträchtlicher Mengen Ammoniak allein würde-also genügen, um bei den Versuchen mit Carbazid die Reaktion als eine Reaktion des Stickstoffwasserstoffs sicherzustellen. Ammoniak wurde jedoch hierbei stets nur in untergeordnetem Maße aufgefunden.

Die zweite Reaktion, die Pyridin-Bildung, mußte wegen ihrer Eigenart erhöhtes Interesse beanspruchen. Ihr Mechanismus soll als der einer in geringem Ausmaße erfolgenden komplizierten Reaktion nicht unbedingt festgelegt werden; nichtsdestoweniger ist bei der allgemeinen Gültigkeit und der Einheitlichkeit der Reaktion, was in vier Fällen gezeigt wurde, eine Erörterung notwendig. Zweckmäßig und erstrebenswert erscheint es hierbei aus Gründen der Analogie, den von Th. Curtius und K. F. Schmidt gepflogenen Erörterungen anlässlich ihrer Arbeiten über die Einwirkung von Sulfurylazid, $N_3.SO_2.N_3$, auf *p*-Xylol⁹⁾ und der von K. F. Schmidt auf Benzol¹⁰⁾, die im ersten Fall zu Sieben-

⁸⁾ vergl. auch: K. F. Schmidt, B. 57, 704 [1924]. Ausführlich: Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoffsäure. Avtryk ur acta academiae Aboensis mathematica et physica II, 1923, Nr. 1.

⁹⁾ ¹⁰⁾ vergl. Anm. 1.

ring-Basen, im letzteren ebenfalls zu echtem Pyridin führten, weitmöglichst zu folgen. Die Bildung von Amin-Basen unterblieb in diesen beiden Fällen, da die Azidlösungen durch Umsatz von Sulfurylchlorid mit Natriumazid in den betreffenden Kohlenwasserstoffen gewonnen waren und so die Gegenwart von Wasser jedenfalls sehr beschränkt wurde. Die genannten Forscher haben bisher nur die Siebenring-Bildung beim *p*-Xylol interpretiert, während die von K. F. Schmidt aufgefundene Darstellung von Pyridin aus Benzol und Sulfurylazid eine Erklärung von seiner Seite nicht erfahren hat. Letztere kann als ein der Bildung von Pyridinen aus Kohlenwasserstoffen und Carbazid vollkommen gleichlaufender Prozeß betrachtet werden, während die Entstehung der Siebenringe nur bis zu einem intermediären Stadium in Parallele zur Pyridin-Bildung gesetzt werden darf. Th. Curtius und K. F. Schmidt haben bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Xylol ohne und mit Druck vier Siebenring-Körper erhalten, eine pyridin-artig riechende, flüssige Base von der Zusammensetzung $C_8H_{11}N$, von ihnen als Pseudoxylylidin bezeichnet, eine flüssige Base C_8H_9N , ebenfalls durch Pyridin-Geruch ausgezeichnet, eine geruchlose, feste Base und einen indifferenten, festen Körper, beide ebenfalls von der Zusammensetzung C_8H_9N ¹¹⁾. Aus der Zersetzung von Sulfurylazid in Benzol erhielt F. Schmidt dagegen nur eine Base, die von ihm ursprünglich ebenfalls als Siebenring-Base, sog. Pseudoanilin, angesprochen wurde, sich jedoch bei Wiederholung des Versuchs in größeren Mengen als Pyridin erwies¹²⁾. Die chemische Konstitution der Siebenring-Körper steht nur bei Pseudoxylylidin mit einiger Sicherheit fest. Ihm wäre die Formel I zuzuteilen, während für die pyridin-artig riechende Base von der Zusammensetzung C_8H_9N die Formel II angenommen werden



konnte. Daß dies in ausgezeichneter Weise mit den Erkenntnissen E. Buchners über die Anlagerung von Diazo-essigester an Benzol übereinstimmt (Bildung von Nor-caradien-carbonester¹³⁾) — ist schon von Th. Curtius und F. Schmidt betont worden. Ein einwandfreier Entscheid bezüglich der chemischen Konstitution der Siebenring-Basen ist vorläufig kaum zu fällen, da ihre geringen Ausbeuten umfangreichere Manipulationen nicht erlaubten. Auch sind Körper mit vollkommenem Siebenring, wie er z. B. im hypothetischen Hexamethinimin (III) vorliegen würde, keinesfalls bekannt. Ein von F. Schmidt unternommener Versuch zu dessen Synthese¹⁴⁾ aus Hexamethylen-diamin und nachfolgender Oxydation lieferte nicht das gesuchte

¹¹⁾ Es sei betont, daß keiner dieser vier Körper mit den zwei Basen identisch ist, die wir bei der Einwirkung von Carbazid auf *p*-Xylol erhielten, und daß wir niemals leichte Ammoniak-Abspaltung beobachteten, wie bei dem sog. Pseudoxylylidin gefunden wurde.

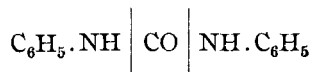
¹²⁾ Hr. Prof. F. Schmidt hat darüber in der Sitzung der Akademie in Abo am 22. Februar 1922 und in der Sitzung der Heidelberger Chem. Ges. am 20. Juli 1923 berichtet. K. F. Schmidt, B. **58**, 2409 [1925].

¹³⁾ Th. Curtius und E. Buchner, B. **18**, 2377 [1885]; E. Buchner, B. **29**, 106 [1896], **30**, 632 [1897], **31**, 402, 2241, 2247 [1898], **33**, 685, 3454 [1900], **34**, 982 [1901].

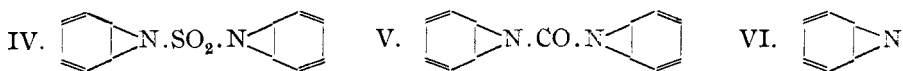
¹⁴⁾ K. F. Schmidt, B. **55**, 1584 [1922].

Hexamethinimin. Die Anlagerung der Reste des Phenylazids¹⁵⁾, des Benzylazids¹⁶⁾ und des Carbaminazids¹⁷⁾ an aliphatische Doppelbindungen erfolgt in ähnlichem Sinne wie der Aufschluß des Benzolrings im *p*-Xylol durch Sulfurylazid.

Die Reaktion, durch welche mittels Carbazids der Benzolring in den Pyridinring übergeführt wird, kann folgendermaßen interpretiert werden. Wie schon erwähnt, enthält das Gasgemisch außer Kohlendioxyd, das zur Bildung der Amin-Basen und von Stickstoffwasserstoff bzw. Stickstoffammonium in quantitative Beziehung gebracht werden konnte, Kohlenoxyd. Um eine Erklärung für seine Entstehung zu finden, kann man es in eine wenn auch nicht exakt quantitative Beziehung zur Pyridin-Bildung bringen. Zu diesem Zwecke soll die Zwischenbildung eines Anlagerungsproduktes angenommen werden, das aus dem Azid-Rest, $>\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N} <$, und Kohlenwasserstoff-Molekülen entstanden ist, und das durch geeignete Inanspruchnahme der Valenzkräfte seiner beiden Stickstoffatome einen Austritt seiner locker gebunden gedachten $-\text{CO}$ -Gruppe als möglich erscheinen läßt. Der Zerfall eines intermediär gebildeten *symm.* Diaryl-harnstoffs im Sinne des Schemas



ist nicht einzusehen. Die einzige plausible Erklärung gibt uns die erstmals von Th. Curtius und K. F. Schmidt¹⁸⁾ bei Sulfurylazid gemachte Annahme, daß unter Aufspaltung von zwei Benzol-Doppelbindungen in zwei Kohlenwasserstoff-Molekülen und Anlagerung des unter Abspaltung von 2 Mol. Stickstoff entstandenen Azid-Restes, $>\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N} <$, ein Gebilde folgender Art (IV) intermediär entstanden ist, bzw. auf den vorliegenden Fall übertragen: V, wobei die Gewaltigkeit des Eingriffs in die Benzolkerne in



beiden Fällen auf die sehr erhebliche Bildungsenergie des molekularen Stickstoffs zurückgeführt werden muß. Solche Gebilde besäßen wohl am ehesten die Fähigkeit, in SO_2 bzw. CO und zwei Reste VI zu dissoziieren, weil, wie die beiden Forscher angeben, die Möglichkeit besteht, daß nach Art der Tetraaryl-hydrazine die dritte Stickstoff-Valenz infolge der starken Inanspruchnahme der beiden an den Benzolring angelagerten nur als Restvalenz auftritt und so einen Austritt von SO_2 bzw. CO gestattet. Durch diese Annahme, die, wo doch bei der Einwirkung von Sulfurylazid auf aromatische Kohlenwasserstoffe sowohl Siebenring-Basen wie das Pyridin erhalten wurden, sicher eine in ebendiesen beiden Fällen gültige Zwischenphase darstellt, wäre allgemein die erste Phase der beiden Reaktionen mit Sulfurylazid und Carbazid

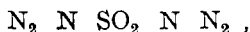
¹⁵⁾ I. Wolff, A. **394**, 68.

¹⁶⁾ Kurt Raschig, Über die Einwirkung von Benzylazid auf Bernsteinsäure-ester, Fumarsäure-ester und Acetylen-dicarbonensäure-ester, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1924, bei Kloehe & Silber.

¹⁷⁾ W. Dörr, Über die Einwirkung von Carbaminazid auf Fumarsäure-ester, Inaug.-Dissertat., maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek in Heidelberg, 1923.

¹⁸⁾ Th. Curtius und F. Schmidt, B. **55**, 1571 [1922].

charakterisiert. Während aber die aus Sulfurylazid abgespaltene Menge SO_2 einen vollkommenen Zerfall des Azid-Moleküls erkennen läßt, nach

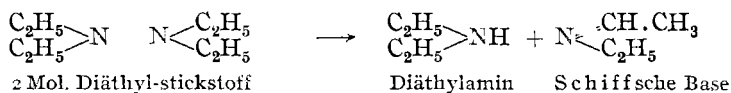


beträgt die im Gasgemisch, das bei der Zersetzung von Carbazid entsteht, nachweisbare Menge CO nur Bruchteile der bei einem vollkommenen Zerfall des Azids, nach

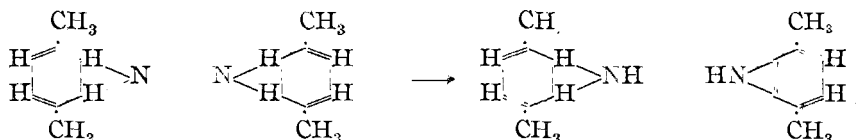


zu erwartenden. Dementsprechend war der in jenem Fall erhaltene Humuskörper so gut wie schwefel-frei, während wir aus diesem durch Hydrolyse mit Salzsäure in großen Mengen CO_2 erhalten konnten, ein Beweis dafür, daß die zusammen mit verharzten Kohlenwasserstoff-Molekülen den Humus bildenden Azid-Reste $>\text{N.CO.N}<$ nur schwer zum Zerfall neigen. Die, wie nach diesen Erwägungen anzunehmen ist, sicher erheblich verschiedene Neigung der Additionsprodukte IV und V zum Zerfall, wobei auch noch die Molekülgröße der angelagerten Kohlenwasserstoffe *p*-Xylol oder Benzol eine Rolle spielen mag, läßt vielleicht den weiteren Reaktionsverlauf im Sinne der Siebenring-Bildung oder im Sinne der Pyridin-Bildung erklärlich erscheinen. In beiden Fällen suchen Stickstoffatome ihre dritte Valenz zu betätigen.

Während Th. Curtius und F. Schmidt, um zu Siebenring-Basen zu gelangen, einen Austausch von Wasserstoffatomen in Anlehnung an die Wielandsche Regel¹⁹⁾ anzunehmen geneigt sind, z. B.:



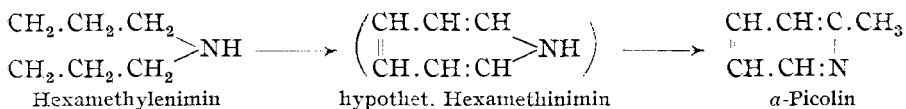
und analog:



muß, um zu einem sechsgliedrigen Heterocyclus einem Pyridinkörper zu gelangen, eine Umgruppierung in der Atomanordnung der Reste VI angenommen werden, was insbesondere durch die bei zahlreichen Prozessen oft unerwartet auftretende Bildung des Pyridinrings begründet erscheint. Es sei, um die außerordentliche Tendenz zu dieser Bildung zu illustrieren, daran erinnert, daß bei zahlreichen durchgreifenden Oxydationsprozessen Pyridin-carbonsäuren auftreten und Pyridinkörper bei pyrogenen Prozessen bevorzugt sind. Der Pyridinring stellt somit ein in seinen Valenzverhältnissen außerordentlich abgesättigtes stabiles Gebilde dar. Bildungsweisen von Pyridinkörpern, die im Gegensatz zu diesen durchsichtig sind und auf Ring-Verengerungen oder -Erweiterungen beruhen, sind ebenfalls bekannt. So

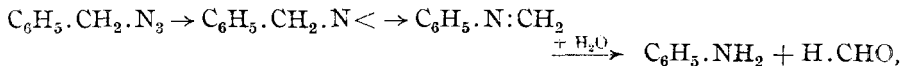
¹⁹⁾ Wieland, Die Hydrazine, Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 5, Stuttgart 1913, Verlag Enke.

erhielt K. F. Schmidt²⁰⁾, als er die Oxydation des Hexamethylenimins zu Hexamethinin durchföhren wollte, nicht dieses, sondern unter Ring-Verengerung α -Picolin von derselben Zusammensetzung:

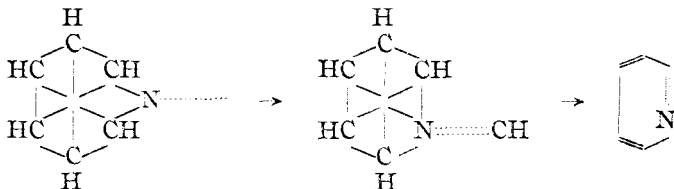


Der umgekehrte Vorgang, daß Methyl-pyrrol in Pyridin übergeht²¹⁾, beweist ebenso die Bevorzugung dieses Systems gegenüber anderen.

Nach allem diesen wäre die eigentliche Bildung von Pyridinen bei unseren Untersuchungen wie folgt zu formulieren: Ähnlich wie die Gruppe $-\text{CON}<$ in den drei bekannten Abbaureaktionen das Bestreben zeigt, sich in die Isocyanatgruppe, $-\text{NCO}$, umzulagern oder in Anlehnung an eine der drei bekannten Zersetzungsreaktionen des Benzylazids²²⁾ mit Säuren im Sinne der Gleichung:



kann daher auch die Möglichkeit gegeben sein, daß das in unserem Fall intermediär entstandene, nicht in sich abgesättigte Atomgebilde, das die Elemente des Pyridinrings noch nicht in geeigneter Anordnung enthält, zu einer Umlagerung zum beständigen Pyridinring befähigt ist, im Sinne des Schemas:



Dabei erscheint schließlich eine Methingruppe des Benzolrings extranuclear, die abgespalten wird. Ihre Auffindung im Reaktionsgemisch in Form von definierten Produkten gelang nicht, so wurde unter anderem auf Acetylen geprüft. Doch war es aussichtslos, den Nachweis dieser ja nur in geringen Mengen abgespaltenen Methingruppen zu erbringen, die überdies an der Bildung des Humuskörpers offenbar beteiligt sind.

Mit der Einführung von Substituenten in den Benzolkern stiegen bei den ausgeführten Reaktionen sowohl die Ausbeuten an Amin-Basen als auch an Pyridinkörpern. Dies steht vollkommen mit der Eigenschaft der Benzol-Kohlenwasserstoffe im Einklang, daß sie mit zunehmender Zahl und Größe ihrer Alkyle den aromatischen Charakter langsam verlieren und ein mehr dem aliphatischen ähnelndes Gefüge zeigen, das dann dem Eintritt von Azid-Resten und intramolekularen Umlagerungen zugänglicher sein wird als der reine in sich abgesättigte Benzolkern selbst. Die Art und Weise, nach welcher bei der Pyridin-Bildung der Eintritt des Stickstoffatoms in bezug auf die

²⁰⁾ K. F. Schmidt, Habilitationsschrift, loc. cit.; B. **55**, 1584 [1922].

²¹⁾ vergl. Ciamicians Vortrag, B. **37**, 4211—4212 [1904]; Castellana, R. A. L. [5] **16**, I 767 [1907]; H. Fischer, H. **89**, 163 [1914].

²²⁾ Th. Curtius und A. Darapsky, J. pr. [2] **63**, 428 [1901]; Th. Curtius, B. **45**, 1058 [1912].

Stellung der Substituenten erfolgt, läßt sich zur Zeit noch nicht ganz entscheiden, da das aus Benzol erhaltene Pyridin und das aus *p*-Xylol erhaltene α , β' -Lutidin in dieser Richtung keine Schlüsse zulassen, und das aus *p*-Cymol erhaltene Isopropyl-methyl-pyridin bei dem bisherigen Unbekanntsein von Isopropyl-methyl-pyridinen einen Vergleich ausschließt. Doch kann es sich in diesem Fall naturgemäß nur um 2-Methyl-5-isopropyl- oder 2-Isopropyl-5-methyl-pyridin handeln. Vorläufig kann diese Frage nur durch das erhaltene γ -Picolin entschieden werden, das mit Bestimmtheit weder α - noch β -Picolin darstellt, wie Mischproben der Pikrate zeigten. Derselbe Vergleich mit γ -Picolin ergab die Identität. Para- und Orthostellung dürften demnach bevorzugt sein. Auf jeden Fall haben sich sowohl Stellung als auch Größe der Substituenten von entscheidendem Einfluß für die Bildung des Pyridin-Derivates erwiesen, was für die Stellung die Einheitlichkeit der Picolin-Base, für die Größe die Einheitlichkeit des erhaltenen Isopropyl-methyl-pyridins beweist.

Die Ausbeuten an diesen Körpern bleiben immerhin gering. Namentlich weil das Arbeiten mit dem hochexplosiven Carbazid mit nicht allzugroßen Mengen im geeigneten Autoklaven erfolgen muß, wird die Reaktion trotz ihrer allgemeinen Gültigkeit und des hohen wissenschaftlichen Interesses, das sie beansprucht, in großem Maßstabe nur beschränkte Anwendung finden können.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der allgemein gültige Mechanismus der beschriebenen Reaktionen von uns in seinen Einzelheiten ohne Bestimmtheit, in seinen Hauptphasen aber mit einiger Sicherheit festgelegt worden ist. Daß die beiden sicher nahe verwandten Reaktionen, nach denen Pyridine oder Siebenringe entstehen, von einer gemeinsamen Zwischenphase hergeleitet werden können, ist gezeigt worden. Die Umstände, die den Reaktionsverlauf in dem einen oder anderen Sinne bewirken, sind unbekannt, weil energetische Verhältnisse bei Zerfall und Neubildung, zumal wenn es sich um Azide handelt, eine Hauptrolle spielen dürften.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung der Carbazid-Kohlenwasserstoff-Lösungen.

Die vier zur Verwendung gelangenden Kohlenwasserstoffe, Benzol, Toluol, *p*-Xylol und *p*-Cymol, wurden durch 4—5-maliges, jeweils 3—4-stdg. Schütteln mit konz. Salzsäure auf der Schüttelmaschine von geringen Mengen etwa vorhandener basischer Körper vollkommen befreit. Zur Kontrolle wurde des öfteren in allen vier Fällen jeweils der letzte Salzsäure-Auszug im Vakuum über Stangenkali und Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Es hinterließ niemals irgend ein Rückstand eines Chlorhydrats. Die Indophenin-Reaktion auf Thiophenkörper mit Isatin und konz. Schwefelsäure war stets negativ, da bei der Auswahl der Kohlenwasserstoffe von vornherein auf größtmögliche Reinheit Wert gelegt wurde. Die mit Salzsäure extrahierten Flüssigkeiten wurden gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium mehrmals destilliert bzw. ausgefroren.

Zur Gewinnung des Azids wurde die von Th. Curtius und K. Heidenreich²³⁾ angegebene Darstellungsmethode benützt. Danach trägt man in die konz. wäßrige Lösung des salzsauren Carbohydrazids unter guter Eiskühlung langsam 2 Mole Natriumnitrit ein. Da das sich alsbald in farblosen Öltropfen abscheidende Carbazid bei geringster Reibung, zumal wenn es vom öligen in den krystallisierten Zustand übergegangen ist,

²³⁾ Th. Curtius und K. Heidenreich, J. pr. [2] 52, 472.

äußerst heftig explodiert, war es notwendig, das Azid gleich im Augenblick des Entstehens mit dem betreffenden Kohlenwasserstoff in Lösung zu bringen.

Um die jeweils zu einem Autoklaven-Versuch erforderliche Azidlösung zu gewinnen, gelangte daher in allen Fällen und immer mit denselben Mengenverhältnissen folgendes Verfahren in Anwendung: Eine konzentrierte wäßrige, filtrierte Lösung von 25 g salzsaurem Carbohydrazid, das nach den Angaben von Th. Curtius und K. Heidenreich²⁴⁾ aus Kohlensäure-ester und Hydrazin-Hydrat unter Anwendung von Verhältnissen, die zur Gewinnung von größeren Mengen Hydrazid sich als geeignet erwiesen²⁵⁾, gewonnen worden war, wurde im weithalsigen Rührgefäß mit 250 ccm Kohlenwasserstoff überschichtet. Die Diazotierung erfolgte unter gleichzeitigem Turbinieren durch tropfenweisen Zusatz einer konzentrierten, filtrierten Lösung von wenig mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit (25 g) mittels Tropftrichters. Da dabei sehr viel Wärme frei wird, ist Eiskühlung notwendig. Die die obere Schicht bildende Azid-Kohlenwasserstoff-Lösung, die leicht den scharfen Kopfschmerz erzeugenden Geruch des Carbazids erkennen läßt, wurde nunmehr im Scheidetrichter von der unteren wäßrigen Flüssigkeit getrennt. Sie gelangte nach 2-stdg. Trocknen über gekörntem Chlorcalcium, das sich dazu am geeignetsten erwies, und nachdem geringe Verunreinigungen durch Filtrieren entfernt worden waren, zur Anwendung.

Längeres Trocknen erwies sich als nicht zweckmäßig, da dabei gelegentlich Zersetzungs-Erscheinungen wahrgenommen wurden. Im ganzen gelangten so zuzüglich zahlreicher in Bombenröhren ausgeführten Vorversuche etwa 400 g salzsaures Carbohydrazid zur Verarbeitung. Die erhaltenen Azidlösungen waren chlorfrei; geringe Mengen bei der Diazotierung entstandener Stickstoffwasserstoffsäure blieben im wäßrigen Anteil. Bezüglich der Anwesenheit von Hydrazodicarbonazid und geringen Mengen Wasser sei auf den theoretischen Teil verwiesen.

2. a) Die Zersetzung von Carbazid in *p*-Xylol unter Druck.

Drei mit dem Autoklaven ausgeführte Versuche lieferten dasselbe Ergebnis. Die nach Obigem aus 25 g salzsaurem Hydrazid und 250 ccm *p*-Xylol gewonnene Azidlösung wurde in das gut gereinigte emaillierte Autoklaven-Gefäß von 1750 ccm Inhalt geschüttet und der Deckel des Autoklaven aufgeschraubt. Unter langsamem Anwärmen mit untergestelltem Bunsen-Brenner, was etwa 1 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. beanspruchte, wurde eine Temperatur von 150° erreicht und etwa 6 Stdn. beibehalten. Nach 2 Stdn. stieg der Druck nicht mehr. Er betrug in zwei Fällen 6 und 6 $\frac{1}{2}$ Atmosphären.

²⁴⁾ Th. Curtius und K. Heidenreich, J. pr. [2] 52, 469. Das bessere Ausbeuten an Carbohydrazid liefernde Verfahren von W. Kesting, B. 57, 1321 [1924], wurde erst kurz vor dem Abschluß der Untersuchungen bekannt.

²⁵⁾ Nach Curtius und Heidenreich werden 5 g Kohlensäure-ester und die doppel-molekulare Menge Hydrazin-Hydrat in der Volhard-Bombe (200 ccm Inhalt) zwei Tage auf nicht mehr als 100° erhitzt (Wasserkanne). Hierbei scheidet sich das freie Carbohydrazid, $\text{CO}(\text{NH}.\text{NH}_2)_2$, in weißen Krystallen ab. Da zur Erzielung guter Ausbeuten auch nach unseren Beobachtungen ein möglichst großer Reaktionsraum vorhanden sein muß, haben wir zur Gewinnung größerer Mengen Hydrazid die Mengen und Raumverhältnisse in 5-mal vergrößertem Maßstab gewählt und zu diesem Zweck jeweils 25 g Ester mit der erforderlichen Menge Hydrazin-Hydrat in Sektflaschen (1000 ccm), die durch stanniol-umwickelte und verschnürte Korke gut verschlossen waren, 24 Stdn. in kochendem Wasser erhitzt.

Nach dem Erkalten der Apparatur wurde das entstandene Gas durch Öffnen des Gasventils langsam abgelassen und das Gasgemisch auf seine Bestandteile hin untersucht. Es konnten mit Palladiumchlorür-Lösung und Barythydrat zunächst qualitativ Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nachgewiesen werden. Nach dem Abheben des Deckels zeigt dessen Innenseite einen Beschlag von Stickstoffammonium in einer Menge von 0.5 g. Die tiefbraune Reaktionsflüssigkeit wurde herausgehoben und durch Filtrieren von Humusteilchen befreit; der in der Hauptsache am Boden und an den Wänden des Kessels haftende Humus wurde gesammelt und mit einer kleinen Menge Kohlenwasserstoff vollkommen herausgespült. Gesamtausbeute an Humus nach dem Waschen mit Äther stets 4.2 g.

Das Filtrat wurde 4-mal mit reiner konz. Salzsäure durchgeschüttelt und der tiefbraune Extrakt, in dem sich nunmehr die kolloidal gelösten braunen Anteile befinden, über Stangenkali und konz. Schwefelsäure im Vakuum vollkommen zur Trockne verdampft. Der braune, schmierige Rückstand zeigte beim Befeuchten mit Alkali Bildung von basischen Nebeln und heftigen, pyridin-artigen Geruch, der jedoch im Gegensatz zum scharfen Geruch des Pyridins selbst voller und süßlicher war. Der Rückstand wurde zur Gewinnung der Basen mit 10-proz. Natronlauge versetzt, und dann wurde unter Anwendung von Wasserdampf oder direkt aus einem Kolben mit Destillieraufsatz destilliert. Hierbei ging mit der wäßrigen Flüssigkeit teils in Emulsion, teils in gelblichen Tropfen das Basen-Gemisch über. Ammoniak war in geringen Mengen im Destillat vorhanden. Sicherheits-halber wurden jeweils ca. 700 ccm abdestilliert. Sodann hatte die alkalische Reaktion des Destillats gegen Lackmus zwar nicht vollkommen, aber beinahe nachgelassen, da durch das Alkali im Kolben aus den zurückbleibenden Schmierern dauernd geringe Mengen Ammoniak abgespalten werden. Das Destillat wurde bei zwei Versuchen in Fraktionen mit konz. Salzsäure versetzt und über Kali und konz. Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Es hinterblieb in beiden Fällen ein Chlorhydrat-Gemisch, das, wie gelegentlich durch Vergleich festgestellt wurde, in seinen ausgeprägtesten Formen die Krystallform des salzsauren *p*-Xylidins (Nadeln oder Tafeln), das etwa zwei Drittel des Rückstandes ausmachte, aufwies: 1.9 bzw. 1.7 g. Das verkrustete salzsaure Salz wurde in die freien Basen übergeführt, die sich in absolut-ätherischer Lösung wegen der verschiedenen Löslichkeit der Pikrate des α , β' -Lutidins und des *p*-Xylidins leicht fraktioniert mit Pikrinsäure fällen lassen. Dieses Verfahren wurde beim dritten Versuch von vornherein angewendet. In diesem Falle wurde das Basen-Destillat mit 500 ccm absol. Äther 4-mal ausgeschüttelt und der Ätherextrakt über Kali getrocknet. Beim Versetzen der Äther-Lösung mit 400 ccm absol. Pikrinsäure-Äther-Lösung fiel nach einigem Stehen in feinen Kryställchen ein Pikrat vom Schmp. 159° aus, das nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Blättchen erhalten wurde und konstant bei 163.5° schmolz. Durch Einengen auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens schied sich ziemlich vollkommen ein Pikrat vom Roh-Schmp. 165° ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 171° schmolz. Die Trennung ist vollständig. Das bei 163.5° schmelzende Pikrat erwies sich als α , β' -Lutidin Pikrat, das bei 171° schmelzende als *p*-Xylidin Pikrat, wie nachfolgende Befunde ergaben.

α, β' -(2.5)-Lutidin-Pikrat.

Es ist bereits mehrmals beschrieben, so erstmals von G. Errera²⁶⁾, später von Garret und Smithe²⁷⁾ und Ahrens und Gorkow²⁸⁾. Seine Erkennung wurde dadurch erschwert, daß die Angaben in der Literatur bezüglich des Schmelzpunktes beträchtliche Differenzen aufweisen. So finden sich die Schmelzpunkte 165,5°, 151–152°, 156–157°. Nur die Angaben von Errera (165,5° aus Wasser) müssen als einwandfrei gelten, weil in diesem Fall die Base synthetisch, in den anderen Fällen hingegen aus dem Steinkohlenteer gewonnen worden war. Erst die Hinzuziehung eines solchen reinen Vergleichspräparates²⁹⁾ brachte vollkommene Klärung. Nach meinen Untersuchungen schmilzt das hellgelbe Pikrat des α, β' -Lutidins nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zersetzung bei 163,5° (unkorr.)³⁰⁾ zu einer klaren, braunen Flüssigkeit. Das nach den Angaben von G. Errera aus dem Oxy-lutidin gewonnene Vergleichsprodukt, das, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, in Prismen erhalten wurde, schmolz ebenfalls bei 163,5° und erwies sich auf Grund der Mischprobe und der kristallographischen Untersuchung als identisch mit meinem in Blättchen erhaltenen Pikrat. Demnach krystallisiert das Pikrat des 2.5-Lutidins in langen Blättchen oder in Prismen. Die Krystalle sind deutlich pleochroitisch und zwar parallel zur Längsrichtung grüngelb, senkrecht dazu blaßgelb. Der Charakter der Prismenzone ist positiv. Im konvergenten Licht ist keine charakteristische Erscheinung wahrzunehmen. Gerade Auslöschung. Der kleine Vektor (c) befindet sich in der Längsrichtung. Die optische Normale oder stumpfe Bisectrix tritt auf dem Blättchen schräg aus; im letzteren Fall liegt die Achsenebene senkrecht zur Längsrichtung des Blättchens. Optisch negativ. Die Doppelbrechung ist mäßig und beträgt $(\gamma - \alpha) 0.28$. Das Pikrat ist schwer löslich in Äther, mäßig in Wasser und Alkohol und läßt sich daraus ohne großen Verlust umkrystallisieren.

3.414, 5.094, 11.095³¹⁾ mg Sbst.: 5.864, 8.732, 18.775³¹⁾ mg CO_2 , 1.226, 1.645, 3.915³¹⁾ mg H_2O . 3.046 mg Sbst.: 0.437 ccm N (korr.,³²⁾ (17°, 747 mm). — 2.024 mg Sbst.: 0.292 ccm N (korr.,³²⁾ (17°, 747 mm).

$C_{13}H_{12}O_7N_4$ (336.21). Ber. C 46.42, H 3.60, N 16.67.

Gef. „ 46.85, 46.76, 46.17 „ 4.01, 3.62, 3.95, „ 16.55, 16.54.

Chlorplatinat des 2.5-Lutidins.

Es wurde aus dem 3-mal umkrystallisierten, reinen Pikrat gewonnen. Zu diesem Zweck wurde aus 0.3 g Pikrat die Base mit 10-proz. Natronlauge in Freiheit gesetzt und bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gegen Lackmus unter Benützung eines Destillieraufsatzes übergetrieben. Das Destillat (300 ccm) wurde mit reiner Salzsäure über Kali und Schwefelsäure zur Trockne verdampft und hinterließ ein vollkommen reines, durchaus homogenes Chlorhydrat, das in salmiak-ähnlichen Formen, jedoch anisotrop krystallisierte und nicht besonders hygroskopisch war. Zur Überführung in das Chlorplatinat wurde es in wenig Wasser gelöst und mit Platinchlorid-Lösung und wenigen Tropfen reiner konz. Salzsäure versetzt. Nach dem Filtrieren schied dieses Gemisch beim Einengen im Vakuum ein schön krystallisiertes Chlorplatinat in gelbroten Krystallen ab, das präzis bei 191° unter Zersetzung und Hochsteigen schmolz. Dieses Salz war jedoch nicht identisch mit dem aus synthetischem α, β' -Lutidin zum Vergleich

²⁶⁾ G. Errera, B. **34**, 3698 [1901]; C. **1902**, I 47.

²⁷⁾ Garret und Smithe, P. Ch. S. **18**, 47; C. **1902**, I 761.

²⁸⁾ Ahrens und Gorkow, B. **37**, 20, 62 [1904]; C. **1903**, I 1034, **1904**, II 123.

²⁹⁾ Hrn. Prof. G. Errera in Pavia bin ich für liebenswürdige Überlassung von Ausgangsmaterial, aus dem in einfacher Weise die Base gewonnen werden konnte, sehr zu Dank verpflichtet.

³⁰⁾ Die Schmelzpunkte in vorliegender Arbeit verstehen sich alle ohne jede Korrektur.

³¹⁾ vom Laboratorium Dr. H. Weil in München ausgeführt.

³²⁾ Die angegebenen Stickstoff-Volumina sind mit der von Pregl angegebenen Korrektur versehen.

dargestellten Platinsalz vom präzisen Schmp. 194° und der Zusammensetzung $2C_7H_9N$, $H_2PtCl_6 + 2H_2O$, obwohl der Misch-Schmelzpunkt mit diesem keine Depression zeigte. Dieses letztere, erstmals von Garret und Smithe³³⁾ hergestellte Chlorplatinat, das allgemein mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, schmolz wasserfrei bei 238°. Ahrens und Gorkow³⁴⁾ geben 192—194° für das wasserhaltige Salz an. Das wie oben beschrieben erhaltene Salz besitzt jedoch wahrscheinlich die Zusammensetzung C_7H_9N , $H_2PtCl_6 + 2H_2O$, enthält auf 1 Mol. Base 1 Mol. H_2PtCl_6 und 2 Mol. H_2O , und seine Entstehung scheint von bestimmten, bisher noch nicht aufgefundenen Bedingungen abhängig zu sein. Eine Reinigung war nicht möglich.

20.324 mg Sbst.: 10.416 mg CO_2 , 4.946 mg H_2O , 7.355 mg Pt.

$C_7H_{15}O_2NPtCl_6$ (553.125). Ber. C 15.19, H 2.73, N 2.53, Pt 35.29.

Gef. „ 14.25, „ 2.72, „ —, „ 35.19.

p-Xylidin-Pikrat.

Das erstmals von Th. Curtius und G. Kraemer³⁵⁾ beschriebene Salz schmolz bei 171°. Wir können diese Angaben vervollständigen: Das gelegentlich des oben beschriebenen Versuchs aufgefundene, in Nadeln oder Blättchen krystallisierende pikrinsaure Salz, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 171° schmolz, ist identisch mit einer frisch dargestellten Vergleichsprobe von *p*-Xylidin-Pikrat. Es schmilzt unter Zersetzung, Hochsteigen und Schwarzfärbung bei 171° nach vorausgehendem Sintern.

Auf den unregelmäßig begrenzten, polygonalen Blättchen tritt im Gesichtsfeld des Objektivs mit der numerischen Apertur 0.85 eine optische Achse außerhalb des Gesichtsfeldes aus; die Isopyre läßt starke Dispersion der optischen Achsen annehmen, sowie einen kleinen Achsenwinkel. Die Doppelbrechung ist stark.

p-Xylidin-Pikrat ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, woraus es in Blättchen oder flachen Nadeln schön krystallisiert erhalten werden kann, und ebenso beträchtlich löslich in Äther.

4.344 mg Sbst.: 0.606 ccm N (korr.) (17°, 745 mm).

$C_{14}H_{14}O_7N_4$ (350.231). Ber. N 16.00. Gef. N 16.10.

Zur weiteren Identifizierung des *p*-Xylidins wurde auch dessen bekanntes Acetylderivat hergestellt.

Man gewinnt es leicht, indem man die aus *p*-Xylidin-Pikrat gewonnene Base kurze Zeit mit Essigsäure-anhydrid kocht und auf dem Wasserbade das überschüssige Essigsäure-anhydrid abraucht. Nach mehrmaligem Abdampfen mit Alkohol erstarrt der Rückstand in der Schale beim Reiben mit einem Glasstab. Aus verd. Alkohol krystallisiert das Acetylderivat in Form eines dicken Krystallbreies. Schmp. 139°. Eine Vergleichsprobe des bereits beschriebenen Körpers³⁶⁾ zeigt denselben Schmelzpunkt und im Misch-Schmelzpunkt mit dem erhaltenen Produkt keine Depression. Einfacher ließ sich das Acetyl-*p*-xylidin durch Acetylierung des aus dem Chlorhydrat-Gemisch erhaltenen Basen-Gemisches erhalten.

Es resultierte eine durchaus einheitliche Substanz, Acetyl-*p*-xylidin, wodurch zugleich der wichtige Beweis geliefert war, daß nur eine der beiden Basen acetylierbar ist.

2.268 mg Sbst.: 0.169 ccm N (korr.) (19°, 751 mm).

$C_{10}H_{13}ON$ (163.16). Ber. N 8.59. Gef. N 8.61.

p-Xylidin-Chlorplatinat.

Bei dem ersten Versuch, das Chlorhydrat-Gemisch in Platinsalz überzuführen, wurde in erster Linie ein Platinsalz vom Schmp. 195° (unt. Zers.) erhalten, das ursprünglich als Platinsalz des 2,5-Lutidins angesprochen wurde, bis die weiteren Untersuchungen

³³⁾ loc. cit. ³⁴⁾ loc. cit.

³⁵⁾ G. Kraemer, Inaug.-Dissertat., loc. cit. Anm. 7.

³⁶⁾ Michael, B. 26, 29 (1897).

ergaben, daß das noch nicht beschriebene *p*-Xylidin-Chlorplatinat vorlag. Dieses Salz wurde dann auch aus dem erhaltenen *p*-Xylidin-Pikrat gewonnen. Die Darstellung einer Vergleichsprobe ergab die Identität. *p*-Xylidin-Chlorplatinat fällt danach aus der Lösung des salzsauren *p*-Xylidins bei Zugabe von Platinchlorid-Lösung in rotgelben Blättchen aus, die nach kurzem Sintern unscharf bei 195—198° unter Zersetzung und Hochsteigen schmelzen. Langsames Abkühlen eines heißen Gemisches von Chlorhydrat-Lösung und Platinchlorid-Lösung ergibt 3-4 mm lange, zu Büscheln vereinigte, flache Spieße. Das Salz besitzt, wie außerdem auch eine Vergleichsprobe zeigte, die Zusammensetzung $2C_8H_{11}N, H_2PtCl_6$.

8.753 mg Subst.: 9.366 mg CO_2 , 2.769 mg H_2O , 2.595 mg Pt. — 6.866 mg Subst.: 0.254 ccm N (korr.) (17°, 761 mm).

$C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$ (652.25). Ber. C 29.45, H 3.71, N 4.30, Pt 29.93.

Gef. „ 29.19, „ 3.54, „ 4.36, „ 29.65.

Aus der von Basen befreiten Xylol-Flüssigkeit konnte bei weiterer Verarbeitung nichts mehr isoliert werden.

Die bei der Einwirkung von Carbazid auf *p*-Xylol bei jedem Versuch entstandene Humus-Menge betrug 4.2 g. Dieser Humus besitzt mittelbraune Farbe, ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther; löslich dagegen in Alkohol, Eisessig und konz. Schwefelsäure. Unter dem Mikroskop erweist er sich als aus lauter kleinen Kügelchen bestehend. Er kristallisiert in keiner Weise. Eine vollkommene Analyse ergab rund 62.5% C, 6% H, 18% N, 13.5% O (ber.).

Nur durch die Hydrolyse mit konz. Salzsäure in der Bombe gelang es, aus diesem Humuskörper wenige definierte Produkte zu erhalten.

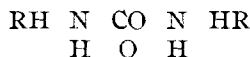
Zu diesem Zwecke wurden 4 g Humus und 20 ccm konz. Salzsäure in einem mit feiner Capillare versehenen Einschlußrohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Die Bombe besaß Druck. Die Spitze der Capillare wurde vorsichtig abgebrochen und das entströmende Gas über Barytwasser aufgefangen. Die so bestimmte Menge Kohlendioxyd betrug 0.3 g, während der aus der Analyse berechnete Sauerstoff, als dem im Humus zusammen mit Xylol-Molekülen verharzten Azid-Rest, $>N.CO.N<$, zugehörig, 0.54 g CO_2 erwarten läßt. Durch Destillation aus alkalischer Lösung konnten außerdem etwas Ammoniak und sehr geringe Mengen der beiden Basen festgestellt werden. Beim Eindampfen des Destillats mit Salzsäure verblieben deren Chlorhydrate, in der Hauptsache jedoch Salmiak. Lutidin war nur durch den Geruch zu erkennen, während *p*-Xylidin in Form seines Pikrates und Chlorplatinates in allerdings sehr geringer Menge und nicht ganz rein erhalten wurde und durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert werden konnte. Jenes schmolz unscharf bei etwa 170°, dieses bei 194—195°. Die im Destillationsrückstand bleibenden festen oder kolloidal gelösten, schwarzbraunen Substanzen wurden, letztere nach dem Ausfällen mit Salzsäure, auf ihren Stickstoff-Gehalt untersucht. Er betrug in beiden Fällen ca. 10%.

Bei dem zweiten Versuch wurde die rohe quantitative Bestimmung des Gasinhalts des abgekühlten Autoklaven nach der Reaktion durchgeführt.

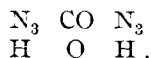
Zu diesem Zweck wurde das Gas unter geringem Öffnen des Gasventils in langsamem Strom im Verlaufe von mehreren Stunden durch nachfolgend beschriebene Apparatur geleitet: Es passierte zunächst eine Waschflasche in Eis-Kochsalz-Mischung, um Xylol-Dämpfe auszufrieren, sodann ein tariertes Natronkalkrohr zur Bestimmung von Kohlendioxyd, eine 50 cm lange Verbrennungsröhre mit glühendem Kupferoxyd zur Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd mit darauffolgendem tarierten Natronkalkrohr zu dessen Absorption, ein Chlorcalciumrohr, und wurde schließlich von einer großen Gasflasche aufgenommen, in der Unterdruck erzeugt war, und die zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs diente. Aus der Gewichtszunahme der beiden Natronkalkröhren 0.49 g (CO_2) und 1.16 g (CO) ergab sich unter weitestgehender Berücksichtigung der Apparatur-Verhältnisse, vor allem auch des Gasrestes im Autoklaven-Kessel und des ent-

standenen Stickstoffs in der Gasflasche, daß bei der Reaktion 0.62 g CO₂ und 0.93 g CO entstanden waren. Die gefundene Menge Kohlensäure von 0.62 g ist auf die Anwesenheit von $\frac{1}{4}$ g Wasser zurückzuführen.

Wie bereits ausführlich erörtert wurde, entspricht die aufgefundene Menge CO₂ ausreichend der gefundenen Menge Amin-Base (schätzungsweise 0.8–1.0 g), die durch Hydrolyse von intermediär gebildetem Harnstoff



entstanden war, und der Menge Stickstoffammonium (unrein knapp 0.5 g), die aus Stickstoffwasserstoff resultierte, der sich wiederum unter dem Einfluß des Wassers aus Carbazid bildete:



und sich dann, im Sinne der Gleichung:



umsetzte.

Für diese beiden Vorgänge berechnen sich allerbestenfalls 0.18 und ca. 0.7 g CO₂ zusammen 0.88 g. Das zur Bestimmung von CO₂ im Autoklaven-Gas dienende Natronkalkrohr hatte, wie die Untersuchung seines Inhalts bewies, keine Spur von N₃H absorbiert.

Die aufgefundene Menge Kohlenoxyd (0.93 g) steht zur gebildeten Menge Lutidin-Base in keiner exakten quantitativen Beziehung, weil sonst etwa 0.1 g CO hätten entstanden sein müssen. Der Wert 0.93 g muß als etwas zu hoch betrachtet werden, da Analysen des Gasinhalts von Glasbomben einen etwa halb so großen Wert ergaben.

Die aufgefundene Menge gasförmigen Stickstoffs (5.5 l) gibt zusammen mit der in den flüssigen und festen Reaktionsprodukten vorhandenen Stickstoffmenge einen Anhalt zur ungefähren Berechnung des vorhanden gewesenen Carbazids. Danach enthielt die angewandte Xylol-Lösung 12–13 g Carbazid, was etwa einem 70–75-proz. Umsatz des Hydrazids zum Azid entspricht.

2. b) Die Zersetzung von Carbazid in *p*-Xylol ohne Druck.

$\frac{4}{5}$ der stets üblichen Menge Azidlösung wurden nach dem Trocknen 2 Stdn. in der Stickstoffverdrängungs-Apparatur mit Hilfe eines Schwefelsäurebades auf 140° erhitzt. Die Reaktion Gasentwicklung — verläuft in der Hauptsache in der ersten halben Stunde. Gefundenes Gas 4.3 l. Zwischen Kolben und Azotometer befand sich ein Chlorcalciumrohr und eine Waschflasche mit Palladiumchlorür-Lösung, die sehr stark Palladium abschied, ein Beweis, daß auch in diesem Falle Kohlenoxyd entstanden war. Die Xylol-Flüssigkeit von brauner Farbe wurde filtriert. Es hinterblieben 1.6 g kakao-farbener Humus, der mit Äther gewaschen wurde. Die Xylol-Lösung enthielt wesentlich mehr Schmierer, als wenn unter Druck gearbeitet wurde. Im Kühlrohr hatten sich minimale Mengen Kryställchen von Carbazid, das leicht sublimiert, abgesetzt. Das Filtrat wurde dreimal mit konz. Salzsäure extrahiert und der Extrakt im Vakuum eingedampft. Die zurückbleibende Schmiere wurde mit Alkali versetzt und daraus die basischen Anteile mittels Destillieraufsatzes unter steter Erneuerung der Kolbenflüssigkeit übergetrieben. Nachdem 800 ccm Flüssigkeit übergegangen waren, hörte die alkalische Reaktion beinahe auf. In den ersten 200 ccm waren die Basen in schwacher Emulsion vorhanden. Der Geruch des Destillats ist pyridin-artig. Es wurde wiederum mit Salzsäure im Vakuum zur Trockne verdampft und hinterließ 0.9 g verschmieretes Chlorhydrat, das indessen sehr viel Salmiak enthielt. Isoliert wurde daraus als Pikrat das 2.5-Lutidin, das, zwar nicht vollkommen rein, einwandfrei durch Misch-Schmelzpunkt charakterisiert werden konnte. Es schmolz, umkrystallisiert, bei 159°, während auf die Verarbeitung einer ge-

ringen Menge *p*-Xylidin-Pikrat, die in der Pikrinsäure-Äther-Mutterlauge enthalten war, kein Wert gelegt wurde. Bei der Verarbeitung auf Platinsalze ergab das Chlorhydrat-Gemisch die charakteristischen Formen des Platinsalmiaks.

3. a) Die Zersetzung von Carbazid in Benzol unter Druck.

In diesem Fall wurden zwei Versuche mit dem Autoklaven ausgeführt. Zur Verwendung gelangte jeweils eine aus 250 ccm sorgfältig gereinigtem, thiophen-freiem Benzol, wie es zu Molekulargewichts-Bestimmungen benutzt wird, und aus 25 g salzsaurem Carbohydrazid hergestellte Carbazid-Benzol-Lösung. Unter langsamem Anwärmen wurde der mit dieser Lösung beschickte Autoklav auf $110-120^{\circ}$ erhitzt. Die Erhitzungsdauer betrug in ganzen 8 Stdn.; nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. stieg der Druck von 6 Atmosphären nicht weiter an. Nach dem Erkalten wurde der Gasdruck abgelassen, der Deckel des Autoklaven abgehoben und die leuchtend braune Benzol-Lösung herausgehoben und filtriert. Sie roch nicht unbeträchtlich nach Stickstoffwasserstoff, der durch geringe Hydrolyse von Carbazid entstanden war. Der am Boden des Autoklaven sitzende Humus wurde gesammelt und mit Äther gewaschen. 8.0 g.

Die braune Benzol-Lösung wurde 3-mal mit reiner konz. Salzsäure kräftig durchgeschüttelt und der braunschwarze Salzsäure-Extrakt über Kali und Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der schmierige Rückstand wurde mit 10-proz. Natronlauge alkalisch gemacht (Basen-Nebel und Pyridin-Geruch!) und unter Verwendung eines Destillier-Aufsatzes die Base übergetrieben. Es war notwendig, durch dauernde Zugabe von Wasser und Siedesteinchen die Destillation im Gang zu halten. 800 ccm Destillat ohne Tröpfchen. Das Destillat wurde wiederum mit Salzsäure im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterließ ein knappes halbes Gramm eines salzsauren Salzes, das im wesentlichen aus zerfließlichen, salmiak-ähnlichen Formen bestand und beim Versetzen mit Alkali starken, reinen Pyridin-Geruch und nur ganz schwachen Ammoniak-Geruch aufwies.

Die basischen Körper, die jedoch nicht als Öltröpfchen auf der alkalischen Flüssigkeit schwammen, wurden ausgeäthert und ihre getrocknete ätherische Lösung mit Pikrinsäure-Äther gefällt. Es fällt hierbei zuerst ein hellgelbes Pikrat aus, das, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 162° schmolz (0.2 g). Durch nochmaliges Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt auf 164° erhöht werden. Durch Mischprobe von reinem Pyridin-Pikrat vom Schmp. 164° mit dem vorliegenden Salz sowie durch den krystallographischen Befund beider wurde der Identitätsnachweis erbracht. Es liegt somit das Pikrat des Pyridins vor.

Die ätherische Fällflüssigkeit wurde auf ein Drittel eingengt. Sie schied hierbei ein Pikrat ab, das bereits roh bei 179° (unt. Zers.) geschmolzen war. Seine Menge war gering. Nach 1-maligem vorsichtigen Umkrystallisieren aus Wasser schmolz es bei 181° (unt. Zers.). Der Misch-Schmelzpunkt mit Anilin-Pikrat vom Schmp. 182° (unter Zersetzung, Hochsteigen und Schwarzfärbung) lag bei eben dieser Temperatur. Somit lag Anilin-Pikrat vor. Der Schmelzpunkt des Anilin-Pikrats ist jedoch nicht scharf. Bereits bei 165° ³⁷⁾ tritt Sinterung und schwache Zersetzung auf, und bei 182° zersetzt sich das Salz unter Schwarzfärbung und Hochsteigen vollkommen.

3.41: mg Sbst.: 0.518 ccm N (korr.) (16.5° , 747 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_4$ 372.18). Ber. N 17.39. Gef. N 17.23.

³⁷⁾ M. 6, 921.

Das nur zu einem geringen Bruchteil im Basen-Gemisch vorhandene Anilin wurde außerdem noch durch einen Reagensglas-Versuch nachgewiesen. Dabei wurde das erhaltene Gemisch der Chlorhydrate in einer kleinen Menge in neutraler Lösung diazotiert und die geringe Menge des abgeschiedenen Diazoamino-benzols in salzsaures *p*-Amino-azobenzol übergeführt, das, jedoch in sehr geringem Maße, unter den typischen Erscheinungen entstand. Die Äther-Mutterlauge gab bei nochmaligem Einengen neuerdings wenig verunreinigtes Anilin-Pikrat.

Pikrat des Pyridins.

Die kristallographische Untersuchung des Pyridin-Pikrats stellte folgende in der Literatur noch nicht aufgeführte Eigenschaften sicher. Das Pikrat kristallisiert in langen Prismen, im speziellen vorliegenden Fall von $\frac{1}{10}$ mm Dicke und 1—6 mm Länge. Die Krystalle zeigen in der Prismenzone viele Flächen, lassen sonst aber keine kristallographischen Begrenzungen erkennen und eignen sich nicht zur goniometrischen Behandlung. In der Prismenzone scheint ein Normalenwinkel von 40 — 44° öfters vorzukommen. Winkel von 90° sind ausgeschlossen, womit auch die quadratische Symmetrie ausscheidet. Alle Kryställchen, und zwar sowohl das aufgefundene als auch das zum Zweck des Vergleichs dargestellte Salz, zeigen gerade Auslöschung und ganz schwachen Pleochroismus. Das parallel zur Prismenachse schwingende Licht zeigt grünlichgelbe, das senkrecht dazu schwingende Licht orangegelbe Farbtöne. Der Unterschied der Absorption ist aber wie gesagt sehr gering. Die Prismenachse fällt mit dem größten optischen Vektor (a) zusammen. Die Doppelbrechung ist sehr stark und beträgt mindestens 0.10.

Zur Beobachtung im konvergenten Licht sind die Krystalle nicht geeignet, sie zeigen im weißen Licht überhaupt kein Achsenbild und lassen bei Natriumlicht nur erkennen, daß senkrecht zur Prismenzone eine sehr stumpfe Bisectrix austritt. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Krystalle dem rhombischen System angehören und einen kleinen Achsenwinkel haben, dessen spitze negative Bisectrix in der Richtung der Prismenachse liegt.

2.096 mg Sbst.: 3.306 mg CO₂, 0.534 mg H₂O. — 4.808 mg Sbst.: 0.771 ccm N (korr.) (22°, 744 mm).

C₁₁H₈O₇N₄ (308.164). Ber. C 42.85, H 2.62, N 18.19. Gef. C 43.03, H 2.85, N 18.16.

Der aufgefundene kakao-farbene Humus ist unlöslich in Äther, Chloroform, Xylol und im Gegensatz zu dem Humus aus *p*-Xylol auch unlöslich in Alkohol. Sein Stickstoffgehalt beträgt rund 24%. Er stellt ebenfalls ein Verharzungsprodukt dar.

4 g davon wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure in die Bombe eingeschlossen und 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Der Gasinhalt der Bombe konnte durch eine feine Capillare, deren Spitze abgebrochen war, langsam ausströmen und wurde über konz. Barytlauge als Sperrflüssigkeit aufgefangen. Die auf diese Art bestimmte Kohlensäure betrug 0.53 g, wobei das in der Bombe verbleibende Gas nicht berücksichtigt wurde. Durch Destillation des Bombeninhalts aus alkalischer Lösung konnte nur etwas Ammoniak erhalten werden, während Pyridin nur spurenweise (und allein durch den Geruch erkennbar) vorlag. Die im Alkali kolloidal gelösten Humus-Anteile können durch Säuren wieder ausgeflockt werden. Sie besitzen nahezu schwarze Farbe und ergaben nach dem Auswaschen und Trocknen noch einen Stickstoffgehalt von 11—12%.

3. b) Die Zersetzung von Carbazid in Benzol ohne Druck.

Eine benzolische Azidlösung, erhalten aus 20 ccm Benzol und 2 g salzsaurem Hydrasid, wurde in der Verdrängungsapparatur zum Sieden erhitzt. Eine Reaktion setzte höchst langsam ein. Nach 2—3 Stdn. trat schwache Gelbfärbung auf, nach 28 Stdn. waren 70 ccm Gas entwickelt, kaum $\frac{1}{8}$ der erfahrungsgemäß zu erwartenden Menge (440 ccm). Der Versuch wurde daher nicht weiter verfolgt.

4. Die Zersetzung von Carbazid in Toluol unter Druck.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt, bei denen jedoch infolge Abänderung, d. h. Vereinfachung der Apparatur, die zugehörigen Drucke nicht

gemessen werden konnten. Verwendet wurde in beiden Fällen eine in den gebräuchlichen Mengenverhältnissen, also aus 250 ccm einwandfrei gereinigtem Toluol und 25 g salzsaurem Carbohydrazid dargestellte Azidlösung. Diese Lösung wurde unter langsamem Steigern der Temperatur auf 150° im ganzen 3 Stdn. erhitzt. Das gebildete Gas konnte nach dem langsamen Öffnen des abgekühlten Autoklaven entströmen. Es war kein Stickstoffammonium vorhanden, doch machte sich Stickstoffwasserstoff durch den Geruch bemerkbar. Auf Grund der beim ersten Versuch eingehend studierten Verhältnisse empfahl sich beim zweiten folgende Weiterverarbeitung: Die braune Toluol-Lösung wurde filtriert, der Humus gesammelt und mit Äther gewaschen, 7,0 g. Der durch 4-maliges gründliches Ausschütteln mit konz. Salzsäure gewonnene Extrakt wurde sofort mit Alkali versetzt und die Basen übergetrieben. Hierbei geht auch etwas Toluol mit über. Zu dessen Entfernung wurde das Destillat angesäuert und ausgeäthert. Durch neuerliches Alkalisich-machen und 4-maliges Ausäthern mit absol. Äther wurde eine ätherische Lösung der Basen gewonnen und sodann über Kali getrocknet. $\frac{3}{4}$ dieser (800 ccm) wurden mit 500 ccm absol. Pikrinsäure-Äther-Lösung versetzt. Hierbei fällt in der Kälte in geringer Menge ein Pikrat aus, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Rosettchen krystallisierte und unscharf unter Hochsteigen, Schwarzfärbung und Zersetzung bei etwa 176° schmolz (typische Erscheinungen für Aminbasen-Pikrate). Es stellt ein Gemisch der pikrinsauren Salze des *o*- und *p*-Toluidins dar, im wesentlichen, wie noch gezeigt werden wird, *o*-Toluidin-Pikrat.

Mischproben mit diesen beiden Salzen führten zu keinem einwandfreien Ergebnis, da festgestellt wurde, daß eine Mischprobe von *p*-Toluidin-Pikrat vom unscharfen Schmelzpunkt 181° ³⁸) (unter Hochsteigen, Schwarzfärbung und voraufgehender Zersetzung) mit *o*-Toluidin-Pikrat von ähnlich charakterisiertem Schmelzpunkt 204° keine einwandfreie Depression zeigte, sondern bei etwa 181° schmolz. Die alkoholische Mutterlauge der ersten Krystallisation ergab Rosettchen vom Schmp. 190° , die im wesentlichen mit denen vom Schmp. 176° identisch waren.

Von der Ätherflüssigkeit wurden 300 ccm abdestilliert, so daß noch 1 l übrig blieb. Hierauf fiel ein bereits auch im ersten Versuch festgestelltes Pikrat aus, das aus Alkohol in seidenweichen, hellgelben Nadelchen krystallisiert und nach dem Umkrystallisieren daraus in noch nicht ganz reinem Zustand. vom Schmp. 150° ohne Zersetzung, ohne Hochsteigen und zu klarer, brauner Flüssigkeit schmelzend (Eigenschaft der Pyridinbasen-Pikrate), erhalten wurde.

Bei weiterem Einengen der Ätherflüssigkeit auf 700 ccm fiel dieses Pikrat ziemlich rein aus; es wurde nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in derberen Nadelchen vom präzisen Schmp. 160° erhalten.

Die Äther-Mutterlauge ergab nichts Nennenswertes mehr.

Die beiden letzteren Fällungen (150° , 160°) wurden vereinigt, aus Alkohol nochmals umkrystallisiert und schmolzen dann bei 160 – 161° präzis und ohne Zersetzung. Eine weitere Reinigung empfahl sich wegen der geringen Menge nicht. Garbenförmig aggregierte Krystalle. Nach der Analyse liegt das erwartete Picolin-Pikrat vor, jedoch bestimmt weder α - noch β -Picolin-

³⁸ Die Literatur gibt als Zersetzungspunkt 169° an.

Pikrat, die als bei 164⁰ und 158⁰³⁹⁾ schmelzende Vergleichsproben dargestellt wurden, im Misch-Schmelzpunkt mit jenem eine sehr erhebliche Depression (ca. 25⁰) ergaben und außerdem in anderen Formen krystallisierten. Es liegt somit γ -Picolin-Pikrat vor, dessen Schmelzpunkt die Literatur zu 167⁰ (korr.) angibt. Ein Vergleich mit dem aus Alkohol umkrystallisierten γ -Picolin-Pikrat⁴⁰⁾ (164⁰, unkor.) ergab die Identität. Der Schmelzpunkt der Mischprobe (160⁰) zeigte keine Depression.

2.278 mg Sbst.: 4.484 mg CO₂, 0.828 mg H₂O.

C₁₂H₁₀O₇N₄ (322.18). Ber. C 44.71, H 3.13. Gef. C 44.84, H

Bereits bei dem ersten Versuch, bei dem das entstandene Basen-Gemisch als Gemisch der unreinen Chlorhydrate in einer Menge von 0.9 g erhalten worden war, war in einer Probe festgestellt worden, daß teilweise acetylierbare Basen vorlagen; den gleichen Befund ergab die Untersuchung des einen Viertels der ätherischen Basen-Lösung im vorliegenden Fall. Die Mengen der so gewonnenen Acetylderivate waren jedoch zur Reinigung zu gering. Deswegen wurden sämtliche Mutterlaugen nach dem Abdampfen des Alkohols bzw. des Äthers sowie die aus der ersten Ätherfällung erhaltenen Anteile vom Schmp. 176 und 190⁰ mit Alkali versetzt und mittels Wasserdampfes die nunmehr angereicherten Amin-Basen übergetrieben und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde der geringe Rückstand mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid kurze Zeit unter Rückfluß gekocht, das Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad abgeraucht, und zwecks vollkommener Beseitigung wurde der sirupöse geringe Inhalt der Schale mit Alkohol einige Male abgedampft. Beim Stehen im Vakuum schieden sich darin Krystalle ab, die auf Ton abgepreßt und, aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert, bei 110⁰ schmolzen. Es liegt somit, wie auch durch Misch-Schmelzpunkt erkannt wurde, das Acetylderivat des *o*-Toluidins vor.

4.321 mg Sbst.: 0.148 ccm N (korr.) (21⁰, 757 mm)

C₉H₁₁ON (149.145). Ber. N 9.39. Gef. N 9.31.

Der mit Äther gewaschene Humuskörper ähnelt in Farbe und Beschaffenheit dem aus *p*-Xylol und Benzol erhaltenen. Er ist in seinen ersten Anteilen etwas in Alkohol löslich, in der Hauptsache aber unlöslich; auch mit Äther kann er in geringer Menge in Lösung gebracht werden.

5. Die Zersetzung von Carbazid in *p*-Cymol unter Druck.

Zwei Versuche wurden ausgeführt: Eine aus 220 ccm reinstem *p*-Cymol⁴¹⁾ und 25 g salzsaurem Hydrazid gewonnene Azidlösung wurde wiederum unter langsamem Steigern der Temperatur im ganzen 8 Stdn. auf 150⁰ erhitzt. Nach 3 Stdn. blieb in dem einen Fall der Druck konstant auf 6¹/₂ Atmosphären, beim zweiten Versuch konnte er nicht gemessen werden. Da die Zersetzung des Carbazids erfahrungsgemäß bereits bei etwa 100–110⁰ mit einiger Geschwindigkeit erfolgt, war es durchaus angängig, in der Temperatur nicht den Siedepunkt des *p*-Cymols zu erreichen (177⁰), sondern sich mit 150⁰

³⁹⁾ Die entsprechenden Schmelzpunkte in der Literatur sind 167⁰ und 149⁰. Die verwendeten Basen stammten von Kahlbaum, β -Picolin wurde außerdem von etwa vorhandenem γ -Picolin befreit.

⁴⁰⁾ Hrn. Prof. E. Koenigs in Breslau sind wir für Überlassung einer Probe von γ -Picolin-Pikrat sehr zu Dank verpflichtet.

⁴¹⁾ Aus Mangel an Material konnten nur 220 ccm *p*-Cymol in Anwendung gelangen,

zu begnügen. Tatsächlich ist die Umsetzung vollständig. Der Gasinhalt des Autoklaven wurde abgelassen und in ihm qualitativ Kohlensäure nachgewiesen. An der Innenseite des Deckels befanden sich in geringer Menge verschmierte Stickstoffammonium-Kryställchen. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer braunen Flüssigkeit, während sich am Boden des Autoklaven ein schmieriger Rückstand befand. Die Cymol-Flüssigkeit wurde filtriert und der verschmierte Rückstand zuerst mit reinstem Benzol, dann mit Äther angerieben und jeweils abfiltriert. Auf dem Filter hinterblieben hierbei 1.5 g eines hellbraunen Humuskörpers. Die benzolische und die ätherische Waschflüssigkeit wurden vereinigt, vom Äther befreit und der Cymol-Lösung zugefügt. Diese wurde nunmehr zur Gewinnung der Basen dreimal mit konz. Salzsäure kräftig durchgeschüttelt und der tiefbraune Extrakt im Vakuum über Kali und konz. Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der schwarzbraune, schmierige Rückstand zeigte beim Versetzen mit Alkali Nebelbildung und weiterhin penetranten Geruch. Aus ihm wurden mit Alkali die Basen in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Es wurden jeweils etwa 800 ccm Destillat aufgefangen. Beim Übertreiben der Basen gehen in der Hauptsache mit den ersten 150 ccm Destillat gelbliche Öltropfen über, die einen stechend pfeffer-artigen Geruch besitzen, der in Verdünnung mehr pyridin-artigen Charakter annimmt. Beim ersten Versuch wurde das Destillat in Fraktionen mit Salzsäure im Vakuum zur Trockne verdampft, wobei insgesamt 1.8 g Chlorhydrate als feiner, verfilzter Krystallkuchen zurückblieben, die indessen mit etwas Cymol, das schwer flüchtig ist, verschmiert waren. Dieses Chlorhydrat-Gemisch wurde beim ersten Versuch eingehend untersucht und nach den dabei gemachten Erfahrungen beim zweiten Versuch folgender Weg zur Verarbeitung des Basen-Destillats eingeschlagen: Die wäßrige Flüssigkeit wurde mit 400 ccm alkoholfreiem Äther extrahiert und die Ätherlösung über Kali getrocknet. Als diese mit 400 ccm Pikrinsäure-Äther-Lösung versetzt wurde, fiel alsbald in feinen Kryställchen in einer Menge von 0.7 g ein hellgelbes Pikrat aus, das roh bei 165° schmolz. Es wurde abfiltriert. Beim Einengen der ätherischen Fällflüssigkeit auf die Hälfte ergaben sich nochmals 50 mg vom selben Pikrat. Roh-Schmp. 162° . Das Salz schmolz nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 167.5° (unkorr.). Es stellt das weiter unten beschriebene Pikrat des 2-Methyl-5-isopropyl- bzw. 2-Isopropyl-5-methyl-pyridins dar.

Die ätherische Fällflüssigkeit wurde schließlich auf 150 ccm abdestilliert. Hierbei schied sich neben wenig Pikrinsäure-Krystallen ein braungelbes Öl ab, das nicht irgendwie fest und krystallisiert zu erhalten war. Um die darin vermutete Amin-Base zu gewinnen, wurden Öl und Äther-Rückstand mit verd. Salzsäure versetzt und zur Entfernung von Äther und auch geringen Mengen *p*-Cymol, die nicht von vornherein beseitigt waren, mit Wasserdampf behandelt. Das alkalisch gemachte Kondenswasser gab bei erneutem Behandeln mit Wasserdampf die Base, die aus dem Destillat ausgeäthert wurde. Die Ätherlösung (400 ccm) wurde über Kali getrocknet. Da es sich in einer Probe zeigte, daß wegen seiner Leichtlöslichkeit und geringen Krystallisationsfähigkeit das der Base zugehörige Pikrat nicht zu deren Charakterisierung geeignet war, wurde das Diacetylderivat der Base dazu benutzt. Zu diesem Zweck wurde der Äther abgedampft und der geringe, schwach rötliche, flüssige Rückstand mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Vertreiben des Anhydrids auf dem Wasserbade und mehr-

maligem Abrauchen mit absol. Alkohol hinterblieb ein schmutzigbrauner Sirup, der zunächst nicht fest wurde. Er wurde in Äther gelöst und löste sich darin bis auf wenige Flocken, die durch Filtrieren entfernt wurden. Der Äther wurde im Vakuum weggenommen. In dem so gereinigten, schmierigen Rückstand schieden sich bei längerem Stehen weiße Kryställchen ab, die durch Abpressen auf Ton von Schmierien befreit wurden. Sie schmolzen, einmal aus zwischen 40 und 60° siedendem Ligroin umkrystallisiert, bei 69°. Das unter anderem zum Vergleich unter denselben Bedingungen dargestellte Acetylierungsprodukt des Carvacrylamin⁴²⁾ vom selben Schmelzpunkt erwies sich mit dem erhaltenen Produkt identisch. Darnach war die Substanz, wie auch die Analyse bewies, als *N*-Diacetyl-carvacrylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}(\text{COCH}_3)_2$, erkannt. Der Schmelzpunkt wurde im Gegensatz zur Literaturangabe⁴³⁾ um 3° höher gefunden.

3.400 mg Sbst.: 8.964 mg CO₂, 2.592 mg H₂O. 5.540 mg Sbst.: 0.295 ccm N (korr.) (20°, 749 mm).

C₁₄H₁₉O₂N (233.23). Ber. C 72.07, H 8.21, N 6.01. Gef. C 71.93 H, 8.53, N 6.11.

Pikrat des 2-Methyl-5-isopropyl-pyridins oder des 2-Isopropyl-5-methyl-pyridins.

Es wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann nach knappem Sintern bei 167.5°. Mit Vorliebe krystallisiert es in feinen, verfilzten, kanariengelben Nadelchen, doch konnte es, allerdings dann weniger rein, einmal bei sehr langsamem Krystallisieren in 3-4 mm langen, flachen Prismen erhalten werden. In Äther löst es sich sehr schwer, in Alkohol mittelmäßig und kann daraus ohne großen Verlust umkrystallisiert werden.

6.350, 2.040 mg Sbst.: 9.730, 3.708 mg CO₂, 2.296, 0.802 mg H₂O. 3.562 mg Sbst.: 0.469 ccm N (korr.) (20°, 750 mm). 5.680 mg Sbst.: 0.760 ccm N (korr. (22°, 749 mm).

C₁₅H₁₆O₇N₄ (364.25). Ber. C 49.44, H 4.43, N 15.39.
Gef. „ 49.62, 49.59, „ 4.79, 4.40, „ 15.12, 15.26.

Chlorplatinat des 2-Methyl-5-isopropyl-pyridins bzw. des 2-Isopropyl-5-methyl-pyridins.

Eine Probe des reinen Pikrats wurde mit Alkali versetzt und daraus mittels Wasserdampfes die Base, die einen eigentümlich stechenden, pyridin-artigen Geruch aufweist, in Freiheit gesetzt. Die Base reagiert in wäßriger Lösung gegen Lackmus alkalisch. Die Destillation wurde bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion betrieben und das Destillat mit etwas konz. Salzsäure im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterbleibt ein isotropes, fädiges, in salmiak-ähnlichen Formen krystallisierendes, hygroskopisches Chlorhydrat, das in wenig Wasser gelöst und so mit Platinchlorid-Lösung und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt wurde. Das Gemisch wurde zunächst noch von wenig abgeschiedenem Platinsalmiak durch Filtrieren befreit und dann im Exsiccator eingeengt. Es schied sich hierbei ein Chlorplatinat in leuchtend rotgelben, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Krystallen ab, die bei 131° ohne Zersetzung schmolzen. Das Salz besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Chlorplatinat des 2,5-Lutidins. Es sind in ihm also Base und Platinchlorwasserstoffsäure im Verhältnis 1:1 vertreten; ebenso krystallisiert es mit 2 Mol. Wasser.

8.292 mg Sbst.: 5.690 mg CO₂, 2.220 mg H₂O, 2.816 mg Pt.

C₉H₁₀O₂NPtCl₆ (581.165). Ber. C 18.58, H 3.29, N 2.41, Pt 33.57.
Gef. „ 18.72, „ 3.00, „ „ „ 33.96.

⁴²⁾ Dessen Darstellung: W. A. Demonbreun und R. E. Kremers, C. 1923, III 1356 und Journ. Americ. Pharm. Assoc. 12, 296, 300.

⁴³⁾ Wallach, Schrader, A. 279, 375.

Der hellbraune Humuskörper ist unlöslich in Äther, löslich hingegen in Alkohol. Bei 80 bis 100° zersetzt er sich unter teilweisem Schmelzen. Sein Stickstoffgehalt beträgt 12%.

Die Hauptmenge der verharzten Substanzen war in diesem Fall in der Kohlenwasserstoff-Lösung kolloidal gelöst enthalten, daher wurde die Cymol-Flüssigkeit, nachdem ihr die Basen mit Salzsäure entzogen waren, mehreremale mit Wasser gewaschen, getrocknet und bis auf einen braunen, verschmierten Rückstand abdestilliert. Dieser Rückstand wurde zunächst mittels Wasserdampfes von Cymol-Resten befreit und dann (5.6 g) mit 20 ccm konz. Salzsäure in der Bombe 4 Stdn. auf 150—160° erhitzt. Auf diese Weise konnten wie bisher üblich 0.6 g Chlorhydrat erhalten werden, doch waren, da sehr viel Salmiak vorlag, daraus die Basen nicht in Form reiner Salze abzuscheiden.

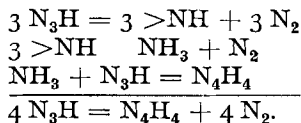
90. Alfred Bertho:

Verhalten der Stickstoffwasserstoffsäure und des Stickstoffammoniums in Benzol und *p*-Xylol unter Druck.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Aus Gründen, die sich aus der vorausgehenden Abhandlung von Th. Curtius und A. Bertho ergeben, schien es erwünscht, den >NH-Rest ohne andere Hilfsmittel auf rein thermischem Wege zum Eingriff in den Benzolkern zu veranlassen. K. F. Schmidt¹⁾ machte die wichtige Entdeckung, daß durch Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mittels konz. Schwefelsäure der dadurch gebildete Imin-Rest auf Benzol unter Anilin-Bildung einwirkt (s. den theoretischen Teil der voranstehenden Abhandlung). Derselbe Forscher²⁾ konnte weiterhin feststellen, daß die rein thermische Zersetzung von 10 ccm einer etwa 4-proz. Stickstoffwasserstoff-Benzol-Lösung im Einschlußrohr nach 10-stdg. Erhitzen auf 150° noch nicht eintrat, daß hingegen 48-stdg. Erhitzen auf 230° einen teilweisen Umsatz zu Stickstoffammonium bewirkte, wobei jedoch etwa ein Drittel der angewandten Säure keine Veränderung erlitten hatte und noch als freie Säure vorlag. Das angewandte Benzol hatte sich bei der Reaktion nicht irgendwie beteiligt. Ich habe analoge Versuche mit Lösungen von Stickstoffwasserstoffsäure in Benzol und *p*-Xylol angestellt und kam zunächst zum selben Ergebnis. Es erfolgt danach ohne Beteiligung der Kohlenwasserstoffe in glatter Reaktion ein Umsatz von Stickstoffwasserstoff zu Stickstoffammonium im Sinne der Gleichung:



Diese Umsetzung vollzieht sich in *p*-Xylol bei etwas niedriger Temperatur als bei Benzol. Nach meinen Beobachtungen beginnt sich eine 6—7-proz.

¹⁾ K. F. Schmidt, B. 57, 704 [1924]. Ausführlich: Über die Bildung von Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin aus Stickstoffwasserstoffsäure. Avtryk ur acta academiae Aboensis mathematica et physica II, 1923, Nr. 1.

²⁾ ebenda, S. 6 und 21.