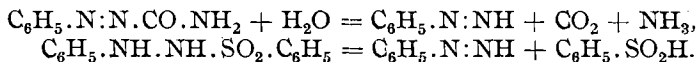


334. A. Angeli und Zvi Jolles: Über die Reduktion der normalen Diazohydrate.

[Aus d. Laborat. di Chimica Organica d. R. Università, Florenz.]
(Eingegangen am 4. Juli 1929.)

In einer vorangehenden Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß die durch milde Reduktionsmittel bewirkte Umwandlung der normalen Diazohydrate in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe sich gut erklären läßt, wenn man annimmt, daß in einer ersten Phase der Reaktion infolge Elimination des Sauerstoff-Atoms sich als sehr unbeständiges Zwischenprodukt Phenyl-diimid bildet: $C_6H_5.N(:O):NH + H_2 = H_2O + C_6H_5.N:NH$, welches sich dann in Stickstoff und den Kohlenwasserstoff spaltet: $C_6H_5.N:NH = C_6H_6 + N_2$.

Um eine experimentelle Bestätigung für diese Annahme zu erbringen, haben wir uns eines Kunstgriffes bedient, den der eine von uns schon mit Erfolg bei dem Benzolazo-carbonsäure-amid von O. Widman²⁾ und beim Benzolsulfonyl-phenyl-hydrazin von E. Fischer³⁾ angewandt hat. Auch diese Substanzen zersetzen sich im alkalischen Medium in analoger Weise⁴⁾:



Man konnte das Zwischenprodukt, das Phenyl-diimid, fassen, wenn in Gegenwart von Benzaldehyd gearbeitet wurde, mit dem das Phenyl-diimid *symm.* Benzoyl-phenyl-hydrazin ergibt⁵⁾: $C_6H_5.N:NH + C_6H_5.CHO = C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$. Es handelt sich um eine Reaktion analog derjenigen, mit deren Hilfe es gelang, Nitroxyl durch Bildung von Benzhydroxamsäure nachzuweisen: $C_6H_5.CHO + ONH = C_6H_5.C(OH):N.OH$.

Zu diesem Zweck wurde eine gut gekühlte und alkalisch gemachte Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit einer nach Gattermann-Wieland⁶⁾ bereiteten Lösung von Na-Stannit behandelt, der zuvor Benzaldehyd und Alkohol zugefügt worden waren, so daß eine klare Flüssigkeit entstand. Man bemerkt Gasentwicklung, kühlt einige Zeit und extrahiert dann mit Äther. Nachdem der Äther abdestilliert ist, wird der Alkohol auf dem Wasserbade abgedampft. Es bleibt ein braunes Öl zurück, das bald zu einer halbfesten Masse erstarrt, die zuerst mit Petroläther und schließlich mit wenig Äther ausgewaschen wird. Man erhält so ein fast farbloses Produkt, das aus verd. Alkohol umkrystallisiert wird, bei 168° schmilzt und mit dem Benzoyl-phenyl-hydrazin von E. Fischer identisch ist.

0.0401 g Subst.: 4.7 ccm N (24°, 756 mm). — $C_{13}H_{12}ON_2$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.4.

¹⁾ B. 59, 1400 [1926]. ²⁾ Angeli, Atti R. Accad. Lincei [5] 26, I 95 [1917].

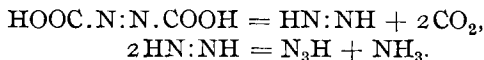
³⁾ Angeli, Atti R. Accad. Lincei [5] 18, I 322 [1909].

⁴⁾ Beim Erhitzen des Benzolazo-carbonamids von Widman mit Na-Amid haben wir ein Produkt erhalten, das sich bei Einwirkung von Wasser unter Stickstoff-Entwicklung zersetzt. Durch weitere Versuche konnte festgestellt werden, daß es sich um ein Salz des Phenyl-diimids, $C_6H_5.N:N.Na$, handelt.

⁵⁾ Ohne Zweifel bewirkt das Phenyl-diimid auch die von Bamberger festgestellte Bildung der Diazo-oxy-amino-Verbindungen aus Nitroso-benzol und Phenyl-hydrazin, und die Reaktion ist völlig analog der des Aldehyds mit dem Phenyl-diimid: $C_6H_5.N:NH + ON.C_6H_5 = C_6H_5.N:NH.N(:O).C_6H_5$.

⁶⁾ Die Praxis des organischen Chemikers, Berlin-Leipzig, 1927, S. 259.

Wenn man die Bildung solcher ungesättigten Zwischenprodukte annimmt, so kann man auch andere Reaktionen gut erklären. Wie der eine von uns⁷⁾ festgestellt hat, entstehen bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf das K-Salz der Azodicarbonsäure von Thiele Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak:



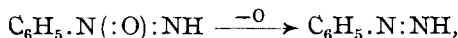
Auch die Bildung des Produktes⁸⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N}(:\text{O}): \text{N.NH.CO.NH}_2$ aus Nitroso-dimethyl-anilin und Semicarbazid läßt sich gut durch die Annahme erklären, daß in erster Phase die Verbindung: $\text{NH}_2.\text{CO.N:NH}$ entsteht, die ebenso wie das Nitroxyl sich an noch vorhandenes Nitroso-dimethyl-anilin anlagert, wie es im Fall des Nitroso-benzols geschieht.

Außerdem fanden Borsche und Frank⁹⁾, daß sich bei der Einwirkung von Benzolsulfonyl-hydrazin auf Chinone Diazoniumsalze bilden: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{NH.NH}_2 + \text{HCl} + 2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2 + \text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

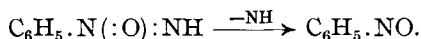
In diesem Falle findet nach unserer Ansicht die Bildung des Diazoniumsalzes durch folgende Reaktion statt: $\text{O:C}_6\text{H}_4:\text{O} + \text{HN:NH} + \text{HCl} = \text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Tatsächlich haben wir feststellen können, daß Diazoniumsalze sich auch bilden, wenn zu einer mit Salzsäure angesäuerten Chinon-Lösung das K-Salz der Azodicarbonsäure hinzugefügt wird. Ferner reagierten Nitroso-benzol und Benzolsulfonyl-hydrazin in folgender Weise¹⁰⁾: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{N:NH} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{NH.N:N}(:\text{O}).\text{C}_6\text{H}_5$.

Wir bemerken zum Schluß noch, daß die Umwandlung des normalen Diazohydrats durch Einwirkung von Reduktionsmitteln in die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:NH}$ es sehr wahrscheinlich macht, daß das Sauerstoff-Atom in ihm, wie der eine von uns schon mehrfach hervorgehoben hat, in Oxyd-Form: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(:\text{O}): \text{NH}$ und nicht als Hydroxyl vorhanden ist.

Beachtet man dann noch die interessante, von Bigiavi aufgefundene Reaktion, nach der sich das normale Diazohydrat durch Einwirkung von Nitroxyl glatt in Nitroso-benzol und Stickstoff spaltet¹¹⁾: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}_2.\text{OH} + \text{HNO} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, so sieht man sofort, daß es möglich ist, aus dem normalen Diazohydrat sowohl das Sauerstoff-Atom:



als auch den Imid-Rest abzuspalten:



Diese durch das Experiment festgelegten Tatsachen sind eine beachtenswerte Bestätigung der von uns verteidigten Formel des normalen Diazohydrats, während es fast unmöglich ist, sie mittels der von den anderen Autoren vorgeschlagenen Schemata zu verstehen.

⁷⁾ Angeli, Atti R. Accad. Lincei [5] **19**, II 94 [1919].

⁸⁾ O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] **95**, 266 [1917].

⁹⁾ A. **450**, 76 [1926]. ¹⁰⁾ Angeli, Atti R. Accad. Lincei [5] **24**, I 1093 [1915].

¹¹⁾ vergl. Angeli, Atti R. Accad. Lincei [5] **24**, I 1093 [1915].