

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{11}O_3N$ .

Proc.: N 5.81.

Gefunden » » 6.10.

Das Oxim ist sehr leicht löslich in Alkalien und fällt mit Säuren unverändert wieder aus. Es ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, aber sehr leicht in heissem Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr mit concentrirter Salzsäure auf  $130^{\circ}$  wurden daraus *o*-Phtalsäure und salzsaures Anilin erhalten. Hier ist wieder die oben beschriebene Umlagerung eingetreten, doch, weil wir diesmal Wasser statt Alkohol haben, ist die Reaction weiter gegangen und wurde die Phtalanilsäure in Phtalsäure und Anilin zerlegt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 244. Th. Curtius: Azoimid aus Hydrazinhydrat und salpetriger Säure.

(Eingegangen am 8. Mai.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

Bequem und ungefährlich kann man eine verdünnte Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure darstellen — ein Versuch, welcher namentlich zu Vorlesungszwecken vor den Augen des Publikums geeignet erscheint —, indem man die »Rothen Gase« aus Salpetersäure und Arsentrioxyd in eine eiskalte, verdünnte wässrige Hydrazinhydratlösung so lange einleitet, bis anhaltende Gasentwicklung (Zerstörung der gebildeten Substanz) beginnt. Noch mehr empfiehlt sich, die »Rothen Dämpfe« zuerst auf Eisstückchen zu condensiren, und dann die blaue Flüssigkeit nach und nach bis zum Eintritt der Gasentwicklung in die verdünnte Hydrazinhydratlösung einzutragen.

#### 245. Th. Curtius: Ueber Hippurylphenylbuzylen und eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

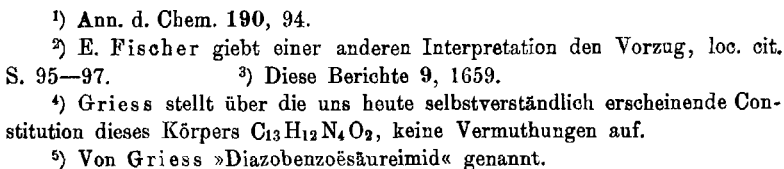
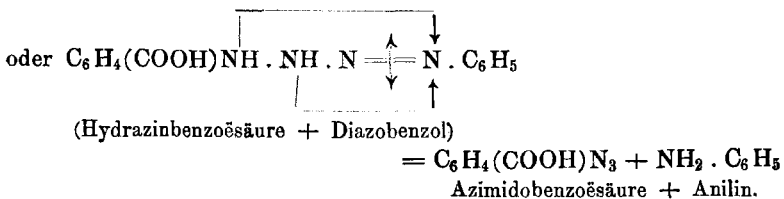
(Eingegangen am 18. Mai.)

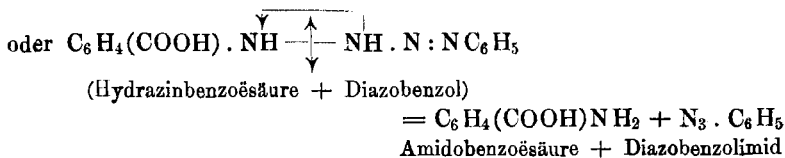
Primäre Amine, namentlich Anilin, vereinigen sich leicht mit Diazobenzol zu Diazoamidoverbindungen. Primäre Hydrazine sollten dem entsprechend im Sinne der Gleichung:



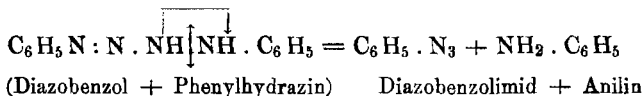
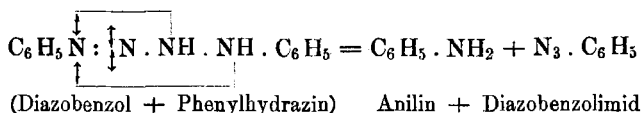
Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol erhielt E. Fischer Diazobenzolimid und Anilin <sup>1)</sup>,  $C_6H_5N_2.OH + NH_2.NHC_6H_5 = C_6H_5NH_2 + C_6H_5N_3 + H_2O$ . Es tritt demnach eine Spaltung des wahrscheinlich zunächst gebildeten Körpers,  $C_6H_5N_2.NH.NHC_6H_5$ , ein <sup>2)</sup>.

Griess hatte gleichzeitig festgestellt, dass Hydrazinbenzoëssäure auf Diazobenzol ebenso einwirkt<sup>3)</sup>, wie Diazobenzoëssäure auf Phenylhydrazin. Er erhielt nicht das Condensationsproduct,  $C_6H_5(COOH)N_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ <sup>4)</sup>, sondern nur dessen Spaltungsproducte; aber nicht nur die zwei der Zersetzung des Productes aus Diazobenzol und Phenylhydrazin entsprechenden, nämlich Azimidobenzoëssäure,  $C_6H_4(COOH)N_3$ <sup>5)</sup>, und Anilin, sondern auch Amidobenzoëssäure und Diazobenzolimid. Nimmt man die Bildung obigen Zwischenproductes an, so verlaufen also bei dem Zerfalle desselben zwei ganz verschiedene Reactionen, bei welchen die viergliedrige Stickstoffkette an zwei völlig verschiedenen Stellen zerrissen wird, und zwar:





Uebertragen wir diese Annahme der Bildung eines Zwischenproductes auf die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol, so wird dasselbe ebenfalls in zweierlei Richtungen gespalten werden können. Aber wie man sieht, können in diesem Falle nur zwei, nicht vier verschiedene Zersetzungsproducte entstehen,

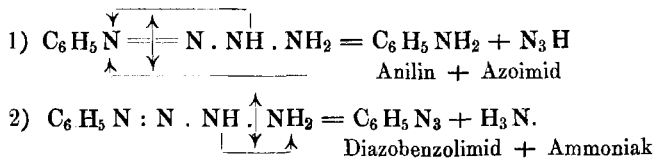


nämlich Anilin und Diazobenzolimid.

In der That erhält man durch Einwirkung von reinem Diazobenzolsulfat auf Phenylhydrazin unter sehr verschiedenen Bedingungen, selbstverständlich immer unter Beobachtung der Vorsicht, dass das Diazobenzol nicht selbstständig eine Zersetzung erleidet, bevor es mit dem Hydrazin in Reaction treten kann — nur Diazobenzolimid und Anilin.

#### Diamid und Diazobenzol.

Sind diese Anschauungen richtig, so muss Diamid und Diazobenzol wieder ein intermediäres Product liefern, welches in zweierlei Richtungen sich spalten kann:



Dem ist nun in der That so. Beide Reactionen verlaufen neben einander her. Es bildet eine derselben daher eine neue, theoretisch sehr interessante Synthese des Azoimids.

Wenn man einen Blick auf die zuletzt gegebenen Formelbilder wirft, so wird man bemerken, dass eine der beiden Zersetzungsreactionen (2) durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem Stickstoffatom zum benachbarten, die andere dagegen (1) durch Wanderung zweier Wasserstoffatome von zwei verschiedenen Stickstoffatomen zu einem dritten, entfernten Stickstoffatom zu

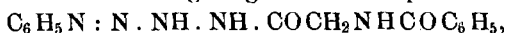
Stande kommt. Dementsprechend wird man eine Haupt- und eine Nebenreaction zu unterscheiden haben. Die Hauptreaction wird die zwangloser verlaufende, also die erstere (2) sein. Auch diese Hypothese findet durch das Experiment ihre Bestätigung. Die Quantität der Hauptreaction verhält sich zu derjenigen der Nebenreaction wie 10:1. Das Experiment lehrt, dass man die complicirtere Wasserstoffwanderung, die Nebenreaction also, durch Veränderungen der Bedingungen, unter welchen sie sich vollziehen muss, nicht wesentlich weiter steigern kann.

Ich beabsichtige die oben besprochene Reaction von Griess in diesem Sinne noch einmal wiederholen zu lassen und bin überzeugt, dass, wenn man auf Diazobenzoësäure Phenylhydrazin einwirken lässt, man vorwiegend (d. h. als Hauptreaction) Azimidobenzoësäure und Anilin, bei der Einwirkung von Hydrazinbenzoësäure auf Diazobenzol dagegen vorwiegend (d. h. als Hauptreaction) Amidobenzoësäure und Diazobenzolimid erhalten wird (vergl. die oben stehenden Gleichungen), da in diesen Fällen die Wasserstoffatome weniger wandern müssen.

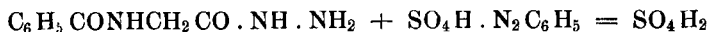
#### Primäre Acidyldiazine und Diazobenzol.

Die Erklärung aller dieser Reactionen aus dem obigen Gesichtspunkte wird aber erst dann wahrscheinlich, wenn es gelingt, diese vier Stickstoffatome enthaltenden Zwischenproducte selbst wirklich zu isoliren. Im anderen Falle würde die Erklärung der Griess'schen Reaction, wie sie E. Fischer gegeben hat<sup>1)</sup>, indem er eine Rückbildung von salpetriger Säure aus Diazobenzol annimmt, mindestens ebensoviel Wahrscheinlichkeit besitzen.

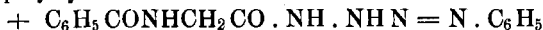
Es ist mir in der That gelungen einen Körper von der Formel:



den ich als symmetrisches Phenylhippurylbutylen bezeichnen will, da der ungesättigte Stickstoffwasserstoff,  $\text{HN} : \text{N} . \text{NH} . \text{NH}_2$ , welcher dieser Verbindung zu Grunde liegt, einem Butylen unter den Kohlenwasserstoffen entspricht — durch Einwirkung von Hippuryldiazin<sup>2)</sup> auf Diazobenzolsulfat herzustellen. Diese gut krystallisirte Substanz von scharfem Schmelzpunkt zeigte, aus den verschiedensten Darstellungen hervorgehend, stets dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung, so dass an der richtigen Erklärung dieser Reaction, nach welcher der Körper sich im Sinne der Gleichung:



Hippuryldiazin + Diazobenzolsulfat



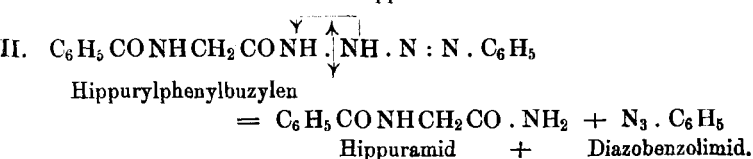
Hippurylphenylbutylen

fast in berechneter Menge bildet, nicht zu zweifeln ist.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3025.

0



Die übrigen Acidylhydrazine, welche bisher zur Untersuchung gelangten, haben zu keinem beständigen Buzylderivat geführt, aber überall die analogen Zersetzungsproducte nach zwei Richtungen ergeben. Beim Benzoylhydrazin wurden auch deren Mengenverhältnisse quantitativ bestimmt, was sehr einfach auszuführen ist. Herr A. Struve hat im hiesigen Institut gefunden<sup>2)</sup>, dass die Nitro-, die Oxy-, die Amidogruppe in das Benzolhydrazin eingeführt, niemals ein Hydrazin lieferte, welches sich mit Diazobenzol zu einem beständigen Körper condensirte.<sup>3)</sup>

Ebenso einzig dastehend wie das eigenthümliche Verhalten des Hippurylhydrazins gegen salpetrige Säure<sup>4)</sup> ist also auch dasselbe gegenüber Diazobenzol. Die Constitution des Hippurylhydrazins selbst ist aber völlig dadurch gesichert, dass dasselbe aus Hippursäureäther oder Hippuramid und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung in der Kälte unter Alkohol resp. Ammoniakabspaltung glatt sich bildet<sup>5)</sup>.

Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin  
und Diazobenzol.

1. Lässt man die berechnete Menge Hydrazinhydrat zu in Eiswasser gelöstem Diazobenzolsulfat fließen, so erzeugt jeder Tropfen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3343.      <sup>2)</sup> ebenda 26, 406.

<sup>3)</sup> Umgekehrt liefern die verschiedensten Diazoverbindungen mit Hippurylhydrazin beständige Buzylderivate.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 24, 3343.      <sup>5)</sup> Ebenda 26, 406.

eine weisse Wolke von Diazobenzolimid. Letzteres wird mit Aether ausgeschüttelt und im Vacuum destillirt. Sdp. + 59° C. bei ca. 12 mm Druck. Ausbeute fast die berechnete.

Analyse: Ber. für  $C_6H_5N_3$ :

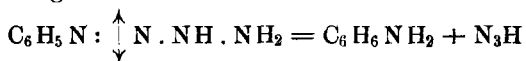
Procente: N 35.3  
Gef. » » 35.0.

Die sorgfältig mit Aether ausgeschüttelte Lösung enthält keine nachweisbaren Spuren von Stickstoffwasserstoff und Anilin, sie färbt sich kaum gelblich beim Bindampfen und hinterlässt reines Ammoniumsulfat.

2. Aequimolecular, gesättigte Lösungen von Hydrazinsulfat und Diazobenzolsulfat in Wasser werden gemischt und in überschüssige 0.5—3 procentige Natronlauge eingegossen. Die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung eines gelben Oeles. Nach mehrstündigem Stehen extrahirt man sorgfältig (5 Mal) mit Aether und kocht die wässrige Flüssigkeit bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure in kleinem Ueberschuss neutralisirt und abdestillirt, bis kein Stickstoffwasserstoff mit den Dämpfen mehr übergeht (Silberprobe). Im ätherischen Auszuge befindet sich Diazobenzolimid in berechneter, Anilin in geringerer Menge. Letzteres entzieht man leicht durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Man verliert bei der Destillation des Stickstoffnatriums mit Schwefelsäure, auch bei geringem Ueberschuss, erfahrungsmässig etwas Stickstoffwasserstoff.

Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoff (als Mercurosalz gewogen), ergab in 4 Versuchen mit Natron- oder Kalilauge, deren Gehalt an Hydroxyd zwischen 0.5—3 pCt. schwankte, nahezu gleiche Resultate, nämlich 8—8.8 pCt. einer Theorie, welche vollständig der Zersetzungsgleichung:



entsprechen würde. Ich glaube nicht, dass die Ausbeute in Wirklichkeit mehr als 10 pCt. beträgt, oder durch weitere Abänderung der Darstellungsmethode, erheblich gesteigert werden kann.

Die Menge des gefundenen Anilins (als Chlorhydrat gewogen), entsprach annähernd der Menge des gefundenen Azoimids, war aber, wohl in Folge der umständlichen Reinigungsmethoden, stets etwas geringer.

Hippurylphenylbuzylen,  $C_6H_5CONHCH_2CO \cdot NH \cdot NH \cdot N : N \cdot C_6H_5$  entsteht durch Eintragen einer wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfat in eine eiskalte, wässrige Lösung von Hippurylhydrazin. Man erhält den Körper als fast farblose, krystalline, in Wasser unlösliche Ausscheidung, welche abfiltrirt, mit Eiswasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Hippurylphenylbuzylen bildet anisotrope, fast farblose Tafelchen, welche bei  $86^{\circ}$  schmelzen, wenn man das Bad rasch erhitzt. Aus 4 verschiedenen Darstellungen wurde stets derselbe Körper erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, löslich unter Zersetzung in Eisessig, Alkohol, Aether, oder Benzol. Aus letzterem Grunde konnten die Analysen nur annähernde Zahlen ergeben.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{15}N_5O_2$ .

Procente: C 60.6; H 5.05; N 23.6.

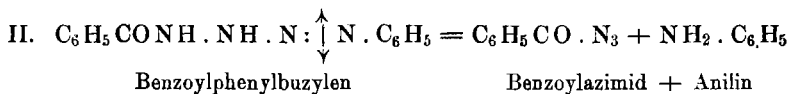
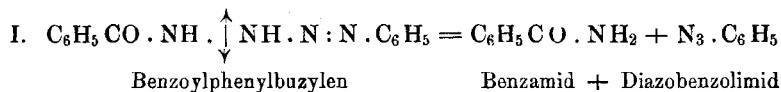
Gef. » » 61.0, 59.9; » 4.8, 5.4; » 22.9, 22.9, 23.4, 23.8.

Hippurylphenylbuzylen lässt sich etwa 2 Wochen über Schwefelsäure ohne Veränderung aufbewahren. Danach wird die Substanz allmählich braun und riecht nach Azoimid und Diazobenzolimid. An feuchter Luft tritt sehr schnell Veränderung ein, noch schneller in Lösungsmitteln, momentan beim Versetzen mit wässrigem Alkali, Alkalicarbonat, oder mit verdünnten Mineralsäuren. Die Zersetzungsproducte bestehen aus Diazobenzolimid und Hippuramid einerseits, aus Anilin, Stickstoffwasserstoff und Hippursäure (die letzteren beiden sind wieder Zersetzungsproducte des Diazohippuramids)<sup>1)</sup> anderseits. Hippuramid und Diazobenzolimid entstehen in überwiegender Menge, namentlich bei Gegenwart von alkalischen Flüssigkeiten.

#### Diazobenzolsulfat und Benzoylhydrazin.

Das Condensationsproduct,  $C_6H_5CONH.NH.N:N.C_6H_5$ , Benzoylphenylbuzylen, entsteht genau wie das vorige, wenn man die Componenten in Eiswasser zusammenbringt, als unlösliche, krystalline Ausscheidung, zersetzt sich aber partiell, ehe es abfiltrirt und getrocknet werden kann, wie der intensive Geruch nach Benzoylazoimid anzeigt.

Die wässrige Suspension enthält nach kurzem Stehen Stickstoffbenzoyl, Diazobenzolimid, Benzamid und Anilinsulfat, wie aus den beiden Zersetzungsgleichungen:



hervorgeht, und zwar vorwiegend Benzamid und Diazobenzolimid. Durch Wasserdampf destillirten beide Azoimide über. Das Destillat wurde schwach alkalisch gemacht, kurze Zeit am Rückflussrohr erwärmt und hierauf nochmals mit einem Dampfstrom behandelt. Nunmehr ging Diazobenzolimid allein über (durch Destillation in vacuo

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3343.

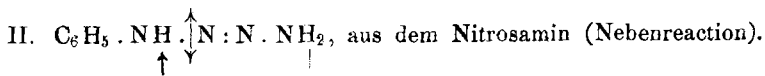
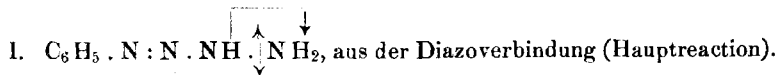
gereinigt), benzoësaures Natrium und Stickstoffnatrium bleiben in der alkalischen Flüssigkeit zurück. Nach schwachem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt bei genügender Concentration Benzoëssäure aus, Stickstoffwasserstoff destillirt ab (als Mercurosalz in saurer stark verdünnter Lösung gefällt). Der Rückstand der ersten Destillation wurde alkalisch gemacht und im Dampfstrom behandelt. Anilin und Ammoniak (letzteres vom zersetzten Benzamid herrührend) destillirten über. Aus dem nunmehr bleibenden Rückstande schied nach mässiger Concentration der Lösung Schwefelsäure Benzoëssäure aus (aus zersetztem Benzamid herrührend).

Bei den beschriebenen Untersuchungen, welche im November und December 1891 ausgeführt wurden, bin ich von meinem damaligen Assistenten, Hrn. Dr. Lang, auf das Eifrigste unterstützt worden, wofür ich demselben hiermit noch nachträglich besten Dank sage.

Kiel, 15. August 1892.

#### Nachschrift.

Seit dem Niederschreiben dieser Arbeit, deren Publication durch Erkrankung des Verfassers bislang verhindert wurde, sind einige für die darin berührten Untersuchungen bemerkenswerthe Abhandlungen erschienen. v. Pechmann hat sehr glücklich darauf hingewiesen, dass Diazoverbindungen vom Typus  $R \cdot N : N \cdot OH$  unter Umständen als Nitrosamine,  $R \cdot HN \cdot NO$ , fungiren könnten<sup>1)</sup>. Diese Anschauung dürfte, auf obenstehende Untersuchungen angewandt, vermuthen lassen, dass auch die stets nebeneinander verlaufenden Zersetzungsreactionen der Buzylderivate auf Tautomerie des Diazobenzols beruhen. Dies würde z. B. bei dem unbeständigen Einwirkungsproduct von Diazobenzol auf Diamid in der nachstehenden Weise der Fall sein:



Bei der Nebenreaction hat hier, wie man sieht, in der That nur ein Wasserstoffatom einen weiteren Weg zurückzulegen, falls man die Nitrosaminformel des Diazobenzols zu Grunde legt, während man, auf Grund der Diazoformel die Wanderung zweier Wasserstoffatome zu einem entferneren Stickstoffatom im Sinne des Formelbildes:

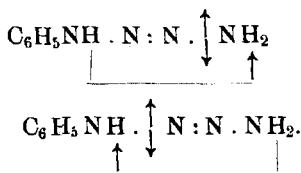


annehmen muss.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3505.



Die Nitrosaminormel auf beide Reactionen angewandt, würde endlich bei beiden eine weitere Wanderung von Wasserstoff erfordern, nämlich im Sinne der Bilder:



Erwähnt sei hier ferner noch, das J. Mai<sup>1)</sup> schon im Februar vorig. Jahres bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazotoluol eine ähnliche Doppelreaction durch Zersetzung des hypothetischen Condensationsproductes  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2$ , in Wasser und Diazobenzolimid einerseits, Stickoxydul und Toluidin andererseits beobachtet hat. Endlich hat E. Noelting ebenfalls die Einwirkung von Diamid auf Diazoverbindungen zu studiren begonnen. Noelting und Michel haben aus Diamid und Diazobenzol keinen Stickstoffwasserstoff darstellen können<sup>2)</sup>. Hätte Hr. Noelting die Liebenswürdigkeit gehabt den Entdecker des Hydrazins vorher davon in Kenntniss zu setzen, dass er eine so naheliegende Charakterisirung des Diamids, wie eine solche mittels Diazobenzol durch den Vorgang von Griess und E. Fischer gegeben war, vorzunehmen wünsche, so hätte er sich die Publication seiner, wie sich aus obigen Zeilen ergibt, unzulänglichen Beobachtungen über die Einwirkung von Diamid auf Diazobenzol ersparen können.

Kiel, den 15. Mai 1893.

## 246. Richard Meyer und Erich Saul: Ueber das Verhalten des Phenylhydrazins zu Lactonen.

(Eingegangen am 25. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einigen Jahren haben V. Meyer und F. Münchmeyer<sup>3)</sup> die Beobachtung gemacht, dass Phenylhydrazin auf Lactone ähnlich einwirkt, wie auf Aldehyde und Ketone. W. Wislicenus<sup>4)</sup>, welcher die Reaction am Phtalid und Valerolacton genauer verfolgte, constatirte indessen, dass diese Verbindungen, abweichend von den Aldehyden und Ketonen, nicht unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin reagiren, sondern dass sie mit demselben Additionsproducte bilden,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 372.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 88.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 1706, 2132.

<sup>4)</sup> loc. cit. 20, 401.