

29. J. Mai: Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Diazoverbindungen.

(Eingeg. am 18. Decbr. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Es wurde beabsichtigt, mit Hülfe von Kupferwasserstoff als Cuproverbindung die Diazogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen. Im Verlaufe der Untersuchung kam ich auf den Gedanken, die unterphosphorige Säure selbst, die ja das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Kupferwasserstoff bildet, zu derartigen Reactionen zu verwenden. In anderer Absicht wurde bislang das unterphosphorigsaure Natrium in Gemeinschaft mit Kupfervitriol benutzt, wobei analog der Sandmeyer'schen Reaction Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe gewonnen wurden. Da bei einem qualitativen Versuche sofort die Bildung von Benzol aus Diazobenzolchlorid wahrgenommen werden konnte, unternahm ich es, an einigen Beispielen die reduciende Wirkung der freien Säure in quantitativer Hinsicht genauer zu studiren. Verwendet wurde die im Handel befindliche Säure (spec. Gewicht 1.15) oder das Calciumsalz, welches durch die berechnete Menge Schwefelsäure zersetzt wurde. Es hat sich im Allgemeinen gezeigt, dass die Bildung von Kohlenwasserstoffen in den Vordergrund tritt und die anderweitigen Zersetzungsproducte der Diazokörper in der Minderheit bleiben. Zudem bietet das Arbeiten mit unterphosphoriger Säure manche Vortheile vor den bis jetzt üblichen Methoden.

Reduction von *p*-Diazotoluolchlorid.

8 g *p*-Toluidin werden mit 20 g concentrirter Salzsäure und 50 ccm Wasser erwärmt und dann unter guter Kühlung diazotirt. Die Diazolösung lässt man in 40 ccm unterphosphorige Säure fließen und die Mischung bei 0° einige Tage stehen. Es hat sich alsdann auf der Oberfläche eine braun gefärbte Flüssigkeit abgeschieden, deren Volumen 6 ccm betrug. Das Oel wurde abgehoben und zur Entfernung von *p*-Kresol mit Natronlauge geschüttelt, wobei eine Abnahme des Volumens kaum zu constatiren war. Davon wurden 4 ccm der fractionirten Destillation unterworfen. Beim Siedepunkt des Toluols gingen 3 g über. Der braungefärbte Rückstand erstarrte in der Kälte, und dessen Natur konnte noch nicht eruirt werden. Die 6 ccm Oel enthalten demnach 4.5 g Toluol, und dies entspräche einer Ausbeute von 67 pCt. des theoretischen Werthes.

Reduction von Diazobenzolchlorid.

Anilin wird in 10-procentiger, salzsaurer Lösung bis zur Jodkaliumstärkereaction diazotirt und zu so viel unterphosphoriger Säure gegeben, dass auf 1 g Anilin je 5 ccm der Säurelösung kommen. Man lässt die Mischung, die sich bald unter Abscheidung eines festen Körpers

trübt, am besten einige Tage in der Kälte stehen. Alsdann hat die stets schwache Gasentwicklung aufgehört, und man kann das Benzol abdestilliren, indem man die Flüssigkeit längere Zeit auf 80° erwärmt. Erhitzt man nun zum Sieden, so geht mit den Wasserdämpfen ein schwach roth gefärbtes Oel über, das in der Vorlage erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, erweist es sich als Diphenyl. Bei einem quantitativen Versuche erhielt ich aus 3 g Anilin 1 g Benzol und 0.5 g Diphenyl, was einer Ausbeute von ca. 60 pCt. entspricht. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass die bei der Destillation zurückbleibende, kaum gefärbte Flüssigkeit, mit Natronlauge alkalisch gemacht, durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nach und nach eine prächtige indigoblaue Farbe annimmt, die jedoch nach einigen Stunden in ein missfarbiges Grün übergeht. Durch Säuren schlägt der blaue Ton in roth um. Es dürfte diese Erscheinung wohl der Bildung eines indophenolartigen Farbstoffes zuzuschreiben sein.

Reduction von Tetrazodiphenyl.

3 g Benzidin werden mit 7 ccm concentrirter Salzsäure und 40 ccm Wasser erwärmt und nach dem Erkalten diazotirt. 4.5 ccm concentrirte Schwefelsäure werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und bei 80° 15 g fein zerriebenes Calciumhypophosphit nach und nach eingetragen. Der entstandene Brei wird noch einige Zeit digerirt und abfiltrirt. Die beiden Lösungen werden bei 0° vermischt und stehen gelassen. Sehr bald trübt sich die Flüssigkeit, und nach einigen Stunden hat sich ein schwach gelb gefärbter Körper abgeschieden, der abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge suspendirt und mit Wasserdämpfen übergetrieben, sich als Diphenyl erweist. Ausbeute 1.5 g d. i. 60 pCt. Diese Reaction dürfte sich sehr gut zur präparativen Gewinnung von Diphenyl eignen.

Reduction von α -Diazonaphtalin.

Ganz analog wie beim Benzidin wurde bei dem diazotirten α -Naphtylamin verfahren. Die Abscheidung des Naphtalins erfolgt jedoch sehr langsam, sodass erst nach einigen Tagen das Filtrat klar blieb. Es wird sich wohl in solchen Fällen empfehlen, durch mässige Temperaturerhöhung die Reaction zu beschleunigen.

Bern, im December 1901.