

2.640 mg Sbst.: 7.808 mg CO<sub>2</sub>, 1.805 mg H<sub>2</sub>O. — 1.343 mg Sbst.: 3.963 mg CO<sub>2</sub>, 0.936 mg H<sub>2</sub>O. — 0.955 mg Sbst.: 0.0921 ccm N (20°, 748 ccm, korr.). — 2.985 mg Sbst.: 0.3039 ccm N (24°, 743 mm, korr.).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N. Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.

Gef. » 80.69, 80.5, » 7.65, 7.77, » 11.3, 11.5.

Wegen der völlig gleichen Zusammensetzung der drei letzten Körper war es bei den geringen, zur Verfügung stehenden Substanzmengen oft recht schwierig, zu entscheiden, zu welcher von den Basen die einzelnen Pikrate, Chlorhydrate und Platinsalze gehörten, zumal hier die Analyse nicht weiter helfen konnte. Die Erfahrungen über die Zusammengehörigkeit und die Eigenschaften der einzelnen Basen und ihrer Salze, wie sie in obiger Zusammenstellung zum Ausdruck kommt, sind jedoch nicht auf jeweils eine Beobachtung gegründet, sondern sie sind bei zahlreichen Versuchen und durch wiederholtes Überführen der einen Verbindung in die andere gewonnen, so daß ein Irrtum als ausgeschlossen gelten kann.

#### 185. Friedrich Schmidt: Die Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol.

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

(Eingegangen am 28. März 1922.)

Im Anschluß an die in der vorhergehenden Abhandlung von Th. Curtius und F. Schmidt beschriebenen Untersuchungen über die Einwirkung von Sulfurylazid auf *p*-Xylol wurden auch Versuche unternommen, das Sulfurylazid in Benzol zu zersetzen, um eine Mitbeteiligung der Methylgruppen an der Reaktion mit Sicherheit ausschließen zu können. In siedendem Benzol geht aber die Stickstoff-Entwicklung nur außerordentlich langsam vor sich, so daß ein wochenlanges, ununterbrochenes Kochen nötig war, um eine irgend erhebliche Menge des Azids zu zersetzen; vollständige Umsetzung war auf diesem Wege nicht zu erzielen.

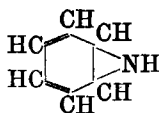
Da sich das Arbeiten im Einschlußrohr wegen der großen freiwerdenden Gasmengen nicht durchführen ließ, konstruierte ich ein Druckgefäß aus Glas ohne jeden Metallkontakt mit Abblasventil<sup>1)</sup>, welches gestattete, durch mäßigen Überdruck (ca. 4 Atm.) den Siedepunkt des Benzols und damit die Zersetzungsgeschwindigkeit des Azids ausreichend zu erhöhen.

<sup>1)</sup> Ch. Z. 1921, Nr. 16.

Das im experimentellen Teil beschriebene Vorgehen nach beendeter Zersetzung war im wesentlichen dasselbe, wie bei den von Th. Curtius und F. Schmidt beschriebenen Versuchen in *p*-Xylol. In beiden Fällen wurde dasselbe Produkt erhalten, gleichgültig, ob mit oder ohne Druck gearbeitet wurde. Die an sich minimale Ausbeute war aber im ersteren Fall etwas besser.

Wider Erwarten erwies sich die in den braunen humusartigen Reaktionsprodukten enthaltene Base hier als einheitlich; sie zeigte die Zusammensetzung  $C_6H_7N$  und wurde dem »Pseudoxylydin« analog als »Pseudo-anilin« bezeichnet.

Von den isomeren Picolinen unterscheidet sich das Pseudo-anilin deutlich. Wenn auch namentlich das  $\alpha$ -Picolin-Pikrat dem Pseudo-anilin-Pikrat recht ähnlich ist, so konnte die Verschiedenheit beider doch durch den Misch-Schmelzpunkt und durch das Polarisationsmikroskop erwiesen werden.



Man wird also diesem Anlagerungsprodukt einer Imidgruppe an den Benzolkern, welches gleich intensiven Pyridin-Geruch wie das Pseudo-xylydin zeigt, die nebenstehende Formel zuzuerkennen haben.

Obwohl auch hier Untersuchungen über den sekundären oder tertiären Charakter der Base wegen der geringen verfügbaren Mengen nicht ausgeführt werden konnten, so kann man aus den gleichen Erwägungen wie beim Pseudo-xylydin von der Annahme einer tertiären Base, wie überhaupt von einem brückenlosen Siebenring, der durch nachträgliche Umlagerung entstanden sein müßte, absehen. Auch das Pseudo-anilin zeigt ja leicht, schon bei mehrmaligem Eindampfen mit  $HCl$ , Zersetzung unter Salmiak-Abscheidung, während dies beim Siebenring des Hexamethylen-imins nicht der Fall ist. Überhaupt weist die zur Bildung der Norcaradien-carbonsäure führende Einwirkung von Diazo-essigester auf Benzol auch hier auf die Entstehung eines Doppelringes von obiger Formel hin.

Was den Mechanismus der Reaktion anbetrifft, so ist dieser hier weniger durchsichtig als bei der Zersetzung des Sulfurylazids in *p*-Xylol, wo infolge des Auftretens der wasserstoff-ärmeren Körper ein Wasserstoff-Gleichgewicht besteht. Das Fehlen dieser »Antikörper« hier legt daher die Vermutung nahe, daß für ihre Bildung dort die Anwesenheit von Seitenketten maßgebend ist. Hier dürfte das Wasserstoff-Gleichgewicht durch Verknüpfung von Lösungsmittel-Molekülen zustande gekommen sein, wie dies für die Zersetzung der gewöhnlichen Sulfonazide,  $R.SO_2.N_3$ , die Regel ist, wenn eine erhebliche Sulfamid-Bildung statthat. Diese geringen Mengen indifferenter Substanzen aus einer verhältnismäßig großen Menge Lösungsmittel zu isolieren, erscheint aussichtslos.

Dadurch, daß es gelang, ein dem Pseudo-xylidin analoges Produkt aus Benzol und Sulfurylazid zu erhalten, hat die in der vorhergehenden Abhandlung von Th. Curtius und F. Schmidt festgelegte Strukturformel für das Pseudo-xylidin noch eine weitere Stütze gewonnen.

### Beschreibung der Versuche.

10 g Sulfurylazid wurden in 200 g reinem, über Natrium getrocknetem Benzol im gläsernen Druckgefäß 5 Tage erhitzt und dabei, von 90° an beginnend, die Temperatur langsam bis auf 140° gesteigert. Der zur Erhöhung des Siedepunkts des Benzols nötige Druck wurde mit Hilfe einer Kohlensäure-Bombe mit Reduzierventil während der ganzen Zeit aufrecht erhalten; das Abblasventil war so eingestellt, daß 4 Atm. Überdruck nicht überschritten werden konnten. Das Auffangen und Messen des entwickelten SO<sub>2</sub>-haltigen Gases war bei dieser Anordnung nicht möglich. Da die Beendigung der Gasentwicklung schwer festzustellen war, wurde die tiefgelbbraun gewordene Lösung dann in Einschlußrohre übergeführt und noch einen Tag auf 150° erhitzt, was nunmehr gefahrlos geschehen konnte.

Die ausgeschiedenen, dunkelbraunen, humusartigen Produkte wurden ebenso wie die Lösung in der gleichen Weise verarbeitet, wie dies in der voranstehenden Abhandlung von Th. Curtius und F. Schmidt beschrieben ist. Auf das Destillieren der entstandenen Base wurde jedoch wegen der geringen Menge verzichtet, vielmehr die ätherische Lösung gleich mit Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat erwies sich als einheitlich; auch aus den ätherischen Mutterlaugen ließ sich kein weiterer Körper gewinnen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Pseudo-anilin-Pikrat bei 163°; der Misch-Schmp. mit reinem  $\alpha$ -Picolin-Pikrat sinkt stark.

2.812 mg Sbst.: 4.599 mg CO<sub>2</sub>, 0.742 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 44.7, H 3.1.

Gef. » 44.6, » 2.95.

Zu dem gleichen Ergebnis führte auch ein Versuch, bei welchem ca. 80 g Sulfurylazid in benzolischer Lösung wochenlang ununterbrochen unter elektrischer Heizung gekocht wurden. Die Ausbeute gestaltete sich leider in diesem Falle eher ungünstiger, als beim Arbeiten unter Druck.

Eingehendere Untersuchungen über diese Base sind noch im Gang.