

beständig blieb, wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es wurden 2 Fraktionen erhalten:

I. 160—170°: 1.1 g farbloses Öl (750 mm).

II. 170—180°: 0.6 g gelbliches Öl (750 mm).

Bei nochmaliger Destillation ging die Base bei 169—171° über.

0.2126 g zu 2.5 ccm in Alkohol gelöst. $l = 0.2 \text{ dm}$; $\alpha_D = -0.90^\circ$; $[\alpha]_D = -52.91^\circ$.

4.257, 2.460 mg Sbst.: 0.414 ccm N (19°, 747 mm), 0.239 ccm N (20°, 751 mm).

$C_8H_{13}N$. Ber. N 11.20. Gef. N 11.07, 11.18.

Pikrat: Fällt beim Vermischen alkohol. Lösungen der Komponenten krystallinisch aus. Aus heißem Alkohol erhält man kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 237—238° (unt. Zers. und Dunkelfärbung).

Pikrolonat: Aus der ätherischen Lösung der Komponenten erhält man ein hellgelbes Krystallpulver. Nach 2-maligem Umlösen aus heißem Wasser schmilzt es bei 152—153°.

Chloroaurat: Beim Versetzen einer Lösung der Base in 10-proz. Salzsäure mit Goldchlorid-Lösung fällt das Salz sofort krystallinisch aus. Aus heißer 10-proz. Salzsäure erhält man goldglänzende, kleine Blättchen vom Schmp. 199—200°.

Das zum Vergleich mit dieser Base dargestellte Heliotridan wurde nach Menschikoffs Vorschrift, durch Hydrierung des Heliotrins zum Oxy-heliotridan, Wasserabspaltung aus letzterem und katalytische Hydrierung des so erhaltenen Heliotridens erhalten.

Spezif. Drehung der bei 169—171° siedenden Base:

0.2028 g Sbst. zu 2.3 ccm, in Alkohol gelöst. $l = 0.2 \text{ dm}$; $\alpha_D = -0.90^\circ$; $[\alpha]_D = -51.03^\circ$.

Das wie oben dargestellte Pikrat schmolz bei 237—238° und gab mit obigem Pikrat gemischt keine Depression.

Das Pikrolonat und Chloroaurat wurden in der oben beschriebenen Weise dargestellt und schmolzen bei 153—154° bzw. 199—201°. Mischproben ebenfalls bei 153—154° bzw. 199—201°.

346. J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin und G. Th. Mandryk: Über die Reaktion des Selendioxyds mit einigen Aryl-Hydrazinen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Uraler Industrie-Instituts, Swerdlowsk.]

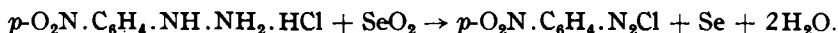
(Eingegangen am 13. Juli 1936.)

In der Hoffnung, ein mildes Oxydationsverfahren für Amine aufzufinden, haben wir einige Versuche mit Selendioxyd ausgeführt, wobei wir uns vorerst auf die Untersuchung der Oxydation der Aryl-hydrazine beschränkten.

Bei der Einwirkung einer wäßr. Lösung von Selendioxyd auf Chlorhydrate von Phenylhydrazin, *p*-Brom-phenylhydrazin, *m*-Nitro-phenylhydrazin, α -Naphthyl- und β -Naphthyl-phenylhydrazin in wäßr. Lösung (u. U. Zusatz von verd. Salzsäure) entstehen, unter

Abscheidung von rotem Selen Diazoniumchloride¹⁾ (Identifizierung durch Farbstoffbildung mit β -Naphthol). Beachtenswert ist der träge Reaktionsverlauf bei β -Naphthyl-hydrazin — die Oxydation beginnt hier erst bei schwachem Erwärmen — dagegen wird α -Naphthyl-hydrazin in der Kälte rasch angegriffen. Auch *m*-Nitro-phenylhydrazin wird langsam und erst beim Erwärmen oxydiert, während *p*-Nitro-phenylhydrazin schon in der Kälte verändert wird. Aus den Reaktionsprodukten lassen sich hier in verhältnismäßig guter Ausbeute *p*, *p'*-Dinitro-diazo-aminobenzol (I) und *p*-Nitro-diazo-benzolimid (II) isolieren.

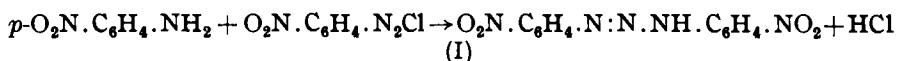
Man kann die Entstehung dieser Körper folgendermaßen erklären: Zuerst wird ein Teil des Hydrazins zu Diazoniumchlorid oxydiert:



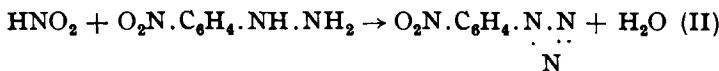
Da unsere Ausgangskörper frei von *p*-Nitro-anilin sind, so muß weiterhin die Hydrolyse von *p*-Nitro-phenyl-diazoniumhydrat, unter Freiwerden von salpetriger Säure, angenommen werden:



Daraufhin tritt das neugebildete *p*-Nitro-anilin mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumchlorid in Reaktion, wobei (I) entsteht:

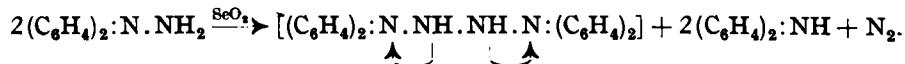


(ähnlich wird von E. Bucherer und S. Wolff die Bildung von (I), beim Diazotieren von *p*-Nitro-anilin gedeutet²⁾). Nun greift die entstandene salpetrige Säure das noch nicht in Reaktion getretene *p*-Nitro-phenylhydrazin an, wodurch das *p*-Nitro-diazo-benzolimid (II) entsteht:



Das *p*-Nitro-phenylhydrazin dient bei unserer Reaktion als Abfangmittel für die salpetrige Säure. In dem angeführten Oxydationsbeispiel kann man eine weitere Stütze für die Anschauung Bucherers über den Mechanismus der Diazo-amin-Bildung aus *p*-Nitro-anilin³⁾ sehen.

Bei der Oxydation von *asymm.* Diphenylhydrazin mit Selendioxyd in alkohol. Lösung entsteht fast quantitativ Diphenyl-amin, wobei der zweite Hydrazin-Stickstoff quantitativ als freier Stickstoff entweicht, wohl nach folgender Gleichung⁴⁾:



¹⁾ Bekanntlich wird Phenylhydrazin ebenso von anderen Oxydationsmitteln angegriffen; vergl. Houben-Weyl, IV. Aufl., II. Teil, S. 598; vergl. auch E. Montignie, C. 1932 I, 2491. Über Empfindlichkeit der Reaktion bei der Reduktion von Selendioxyd durch Phenylhydrazin; ferner A. Gutbier, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 82, 257 [1902], Selendarstellung.

²⁾ Th. Bucherer u. S. Wolff, B. 42, 882 [1909].

³⁾ Die Reaktion dürfte wohl nicht über Tetraphenyl-tetrazen verlaufen, obwohl nach H. Wieland B. 41, 3502, 3505 [1908] *p*-Tetratolyl-tetrazen in saurer Lösung reichlich Ditolyl-amin liefert. Tatsächlich konnten wir bei der Oxydation nur in saurer Lösung Tetraphenyl-tetrazen fassen, nicht aber in alkohol. Lösung (s. Versuchsteil).

Es wäre interessant, weiterhin die Einwirkung von Selendioxyd auf aromatische Amine zu untersuchen⁴⁾, um festzustellen, ob Selendioxyd hier als Oxydationsmittel angewandt werden kann, das geeignet ist, Oxydationszwischenstufen abzufangen.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des Phenylhydrazin-Chlorhydrats.

Zu einer Lösung von 1 g Phenylhydrazin-Chlorhydrat in 30 ccm Wasser wird unter Kühlung eine Lösung von 0.77 g Selendioxyd in 10 ccm Wasser zugegeben. Nach kurzem Stehenlassen wird vom Selen abgesaugt (Ausbeute 0.44 g) und das Filtrat mit einer alkalischen β -Naphthol-Lösung gekuppelt. Ausbeute an Azofarbstoff (Benzolazo- β -Naphthol) 1.02 g (77% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Alkohol 0.78 g (60% d. Th.). Schmp. 131—132° (Lit.: 134°⁵⁾); Mischschmp. ergibt keine Erniedrigung.

Ähnlich wird *p*-Brom-phenylhydrazin-Chlorhydrat oxydiert, wobei nach Kupplung des Oxydationsfiltrates mit alkal. β -Naphthol-Lösung der Farbstoff mit 53% Ausbeute entsteht. Schmp. 166—167° (Lit.: 167—168°⁶⁾).

0.1320 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{10}H_{11}ON_2Br$. Ber. N 9.83. Gef. N 9.07.

Oxydation der α - und β -Naphthyl-hydrazine.

Die Hydrazine werden in salzsaurer Lösung mit berechneter Menge Selendioxyd oxydiert. Das α -Derivat wird in der Kälte sofort angegriffen, wobei graue, amorphe Flocken ausfallen; im Filtrat wird das Diazoniumsalz durch Farbstoffbildung (wie oben) nachgewiesen. Ausbeute gering, 25%. Schmp. 225—227° (Lit.: 228—229°⁷⁾; Mischschmp. ergibt keine Erniedrigung.

Bei der Oxydation des β -Naphthyl-hydrazins ist Erwärmen bei 35° nötig. Weiterverarbeitung wie oben. Farbstoffausbeute 40%. Schmp. des Farbstoffs 177—179° (Lit.: 176°⁸⁾); Mischprobe — keine Schmp.-Erniedrigung.

Oxydation des *m*-Nitro-phenylhydrazins.

Das Chlorhydrat des Hydrazins wird in wässr. Suspension bei 35° mit berechneter Menge Selendioxyd oxydiert. Nach 1 Stde. wird vom Selen abfiltriert und das Filtrat mit β -Naphthol gekuppelt. Ausbeute an Farbstoff 80%. Schmp. 192—194° (Lit.: 193—194°⁹⁾); mit Vergleichsprüfung — keine Schmp.-Erniedrigung.

Oxydation des *p*-Nitro-phenylhydrazins.

5 g *p*-Nitro-phenylhydrazin (Schmp. 157°) werden in 100 ccm heißer 10-proz. Salzsäure gelöst und von wenig Ungleistem abfiltriert. Zur erkalteten Lösung wird langsam eine Lösung von 3.6 g Selendioxyd in 15 ccm Wasser zugegeben. Der ausgefallene Niederschlag enthält rotes Selen und *p*-Nitro-

⁴⁾ vergl. Oxydationsversuche von Anilin mit Selendioxyd; S. Astin, L. Moulds u. H. L. Riley, Journ. chem. Soc. London 1935, 904.

⁵⁾ C. Liebermann, B. 18, 2860 [1883].

⁶⁾ Th. Zinke u. H. Bindewald, B. 17, 3032 [1884].

⁷⁾ J. Kunz, B. 31, 1531 [1898]. ⁸⁾ R. Nietzki u. Goll, B. 19, 1282 [1886].

⁹⁾ J. Hewitt u. Mitchell, C. 1900 II, 1062.

diazobenzol-imid. Niederschlag und Filtrat (F) werden gesondert aufgearbeitet. Der Niederschlag wird im Exsiccator getrocknet und daraufhin mit Alkohol extrahiert. In der Extraktionshülse bleibt schwarzes Selen. Nach Verdunsten des Alkohols erhält man Kräckelchen von *p*-Nitro-diazo-benzol-imid, Schmp. 64—65°. Ausbeute 1.75 g. Nach Umkristallisieren aus Alkohol: Schmp. 69—70° (keine Schmp.-Erniedrigung mit Vergleichspräparat vom Schmp. 71°). Es ist bemerkenswert, daß Spuren von Selen, die hartnäckig im Imid verbleiben, die Substanz lichtempfindlicher machen (sehr rasche Rötung an der Oberfläche). Destilliert man die Substanz mit Wasserdampf, wodurch sie völlig selenfrei wird, so besitzt sie die üblichen Eigenschaften.

0.1106 g Sbst.: 0.1788 g CO₂, 0.0261 g H₂O. — 0.1300 g Sbst. in 18.62 g Benzol: Δ = 0.218°.

C₈H₄O₂N₄. Ber. C 43.89, H 2.46, Mol.-Gew. 164.
Gef. „, 44.09, „, 2.64, „, 161.

Aus dem Filtrat (F) fallen nach einiger Zeit gelbe, krystalline Flocken von *p*, *p'*-Dinitro-diazo-aminobenzol aus. Ausbeute 2.2 g. Schmp. 220—221°, nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol 222—223°¹⁰⁾. Der Mischschmp. mit einem nach B. Pawlewski¹¹⁾ dargestellten Präparat, Schmp. 223°, war nicht erniedrigt.

0.1371 g Sbst.: 0.2545 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₁₁H₈O₄N₄. Ber. C 50.62, H 3.29. Gef. C 50.16, H 3.10.

Die heiße Nitrobenzol-Lösung ist dunkelbraun gefärbt (Aci-Form des Dinitro-diazo-aminobenzols? ¹²⁾). In sehr verd. alkohol. Lösung erzeugt Hydrazinhydrat blutrote Färbung; die Reaktion ist empfindlicher als mit Alkalilauge.

Oxydation des *asymm.* Diphenyl-hydrazins.

Beim Zusammengießen alkohol. Lösungen von *asymm.* Diphenyl-hydrazin und Selendioxyd beginnt sofort die Reaktion unter Stickstoff-Entwicklung. Die Lösung wird von der Oberfläche her permanganat-violett gefärbt. Die Menge des entweichenden Stickstoffs wurde im Apparat von Mehner¹³⁾ bestimmt.

0.3076, 0.1470 g Sbst.: 21.0, 10.6 ccm N (14°, 732 mm; 16°, 723 mm).

Ber. (s. theor. Teil) N 7.57. Gef. N 7.82, 7.67.

Nach Abfiltrieren des Selens werden aus dem violettroten Filtrat mit Wasser farblose Blättchen vom Schmp. 49° abgeschieden. Nach Umkristallisieren: Schmp. 52°. Mit Diphenylamin keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Ausbeute 94 % d. Th. In saurer Lösung ausgeführt, ergibt die Oxydation außer einem blauen Farbstoff (Schmp. 175—178°) ungeklärter Konstitution wenig Tetraphenyl-tetrazen (Schmp. 140°). Identifiziert durch Mischschmp. mit Vergleichspräparat¹⁴⁾.

¹⁰⁾ In der Literatur werden auch höhere Schmpp. erwähnt (231°); E. Bamberger, B. 27, 1952 [1894]. Bei raschem Erhitzen kann man tatsächlich den Schmp. 232°, unt. Zers. erhalten.

¹¹⁾ B. 27, 1567 [1894].

¹²⁾ vergl. Ähnliches in Aceton-Lösung; H. Hantzsch u. H. Hein, B. 52, 499 1919.

¹³⁾ vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organ. Verb. (J. Springer, Berlin 1931), S. 589.

¹⁴⁾ Dargestellt nach H. Wieland u. E. Wecker, B. 48, 3265 [1910].