

184. Ludwig Gattermann: Untersuchungen über Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Bei einem Versuche, welcher ursprünglich in der Absicht unternommen war, durch Einwirkung von Metallen (Zinkstaub, Eisenpulver, Kupferpulver) zwei Moleküle Diazobenzolchlorid unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Metallechlorid zu Diphenyl zu condensiren, habe ich die Beobachtung gemacht, dass das Kupferpulver im Gegensatz zu den anderen erwähnten Metallen schon bei 0° sehr lebhaft auf die Diazoverbindung einwirkt; jedoch entsteht hierbei nicht, wie erwartet, Diphenyl, sondern Chlorbenzol. Im Verfolg dieser Beobachtung zeigte sich, dass in der gleichen Weise die Amidogruppe des Anilins und seiner Homologen auch durch Brom, Cyan, sowie durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann. Diese Reaction, welche in vieler Hinsicht an die von Sandmeyer entdeckte wunderbare Wirkung der Kupferoxydulsalze erinnert, hat jedoch mannigfache Vorzüge vor dieser. So gestaltet sich z. B. die Ausführung derselben einfacher als nach Sandmeyer, da die Reaction am besten in der Kälte verläuft und das Erhitzen grösserer Flüssigkeitsmassen demnach vermieden wird. Ferner ist es eine Folge dieser niedrigen Reactionstemperatur, dass die Ausbeuten sich zum Theil günstiger gestalten.

Während es weiterhin nach Sandmeyer erforderlich ist, zunächst das Kupferoxydulsalz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist dies nach meiner Methode nicht nöthig. In Folge dessen war es mir möglich, Säurereste einzuführen, deren Kupferoxydulverbindungen überhaupt nicht bekannt sind. In dieser Richtung erregte mein Interesse vor allem die so reactionsfähige Klasse der Isocyanate. Als ich behufs Gewinnung dieser Körper schwefelsaures Diazobenzol mit Kaliumcyanat versetzte und darauf Kupferpulver hinzufügte, schied sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein Oel ab, welches die unverkennbaren Eigenschaften des Phenylcyanates zeigte, und es gelang auch, dasselbe in der unten zu beschreibenden Weise zu isoliren.

Mein ursprüngliches Ziel der Diphenylgewinnung erreichte ich schliesslich durch einen glücklichen Zufall. Ich versuchte nämlich, ob aus Diazobenzolsulfat bei Gegenwart von Alkohol durch Zusatz des Kupferpulvers nicht etwa Phenoläther erhalten werden könnten. Als ich das Reactionsproduct mit Wasserdämpfen destillirte, erhielt ich ein in farblosen Blättchen krystallisirendes Destillat, welches sich als Diphenyl erwies, und bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dieses und nicht ein Phenoläther das Hauptproduct der Reaction ist.

Nach diesem Resultate lag es nahe, anstatt mit Kupferpulver die gleiche Reaction auch mit dem billigeren Zinkstaub oder Eisenpulver anzuführen, und es ergab sich, dass bei Gegenwart von Alkohol auch diese Metalle Diazobenzolsulfat in Diphenyl überführten.

Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch Chlor, Brom, Jod, Rhodan und Cyan.

(In Gemeinschaft mit W. Haussknecht ausgearbeitet.)

Darstellung des Kupferpulvers.

Das zur Zersetzung der Diazoverbindungen angewandte Kupferpulver stellten wir durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfervitriol dar. Zu diesem Zwecke wurde eine in der Kälte gesättigte Kupfervitriollösung, welche sich in einer grossen, flachen Porzellanschale befand, allmählich mit Zinkstaub versetzt. Da letzterer, wenn man ihn mit Hilfe eines Löffels oder Spatels einträgt, sich sehr leicht zu Klumpen zusammenballt, so nahmen wir das Eintragen in der Weise vor, dass wir denselben durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren in die Kupfervitriollösung einstreuten. Es erwies sich als zweckmässig, das Eintragen des Zinkstaubs nicht bis zur völligen Entfärbung der blauen Kupfervitriollösung fortzusetzen, sondern damit aufzuhören, wenn die Flüssigkeit noch einen ganz schwach blauen Schimmer zeigt. Man vermeidet auf diese Weise einen störenden Ueberschuss von Zink. Der Ersatz des Kupfers durch Zink ist von einer lebhaften Wärmeentwicklung begleitet und die anfangs kalte Flüssigkeit hat gegen Ende der Reaction eine Temperatur von mehr als 80° angenommen. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äusserst fein vertheilt ist, setzt sich auf dem Boden der Schale in Form einer schweren, dunkelrothen Schicht ab. Die darüber befindliche Lösung von Zinksulfat wird darauf durch Decantirung von dem Kupfer abgegossen und letzteres häufiger mit kaltem Wasser ausgewaschen, indem man das Waschwasser ebenfalls durch Decantation entfernt.

Um Spuren von Zink, welche trotz aller Vorsicht dem Kupfer beigemischt sind, zu entfernen, übergiesst man letzteres mit dem mehrfachen Volumen Wasser und fügt so lange unter Umrühren sehr verdünnte Salzsäure hinzu, als noch ein Aufbrausen stattfindet. Durch die Wasserstoffbläschen wird anfangs das schwere Kupfer an die Oberfläche des Wassers gehoben, das Ende der Wasserstoffentwicklung lässt sich daher sehr gut daran erkennen, dass jetzt das Kupfer auf dem Boden liegen bleibt. Man giesst dann die saure Flüssigkeit von dem Kupferpulver ab, bringt dieses auf ein Saugfilter und wäscht es bis zur neutralen Reaction mit Wasser aus. Das so erhaltene Kupfer-

pulver ist infolge seiner feinen Vertheilung äusserst leicht oxydirbar, und ist es deshalb erforderlich, dasselbe als feuchte Paste in einem gut schliessenden Gefässe aufzubewahren. Versucht man, es an der Luft zu trocknen, so tritt sehr bald eine sehr lebhaft spontane Oxydation ein, und die Temperatur kann sich hierbei so steigern, dass das noch vorhandene Wasser in lebhaft Verdampfung geräth.

Chlorbenzol aus Anilin.

Um in dem Anilin die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen, wurde ersteres zunächst in Diazobenzolchlorid übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden zu einer Mischung von 300 g concentrirter Salzsäure (40 proc.) und 150 g Wasser 31 g Anilin ($\frac{1}{3}$ Mol.) hinzugefügt. Es tritt hierbei keine vollständige Lösung des salzsauren Anilins ein, sondern dasselbe scheidet sich in blätterigen Krystallen aus der Lösung zum grössten Theil ab. Nachdem man dieses Gemisch durch Hineinwerfen von Eisstücken auf etwa 0° abgekühlt hat, fügt man eine gesättigte wässrige Lösung von 23 g Natriumnitrit ($\frac{1}{3}$ Mol.) unter Umrühren allmählich hinzu. [Alle Diazotirungen sowie Zersetzungen der Diazolösungen nimmt man zweckmässig nicht in dünnwandigen Bechergläsern, sondern in starkwandigen sogenannten Filtrirstützen vor.] Es ist durchaus überflüssig, die Nitritlösung tropfenweise aus einer Bürette zu dem salzsauren Anilin zuzufliessen zu lassen, sondern man kann vielmehr das gesammte Nitrit in ziemlich schnellem Tempo in die Lösung des salzsauren Anilins eintragen, wenn man nur dafür sorgt, dass immer einige Eisstücke in der Diazolösung sich befinden. Eine derartige Diazotirung lässt sich am allerschnellsten ausführen, wenn man im Besitze einer kleinen Turbine, etwa der Rabe'schen, sich befindet. Wenn man die zu diazotirende Lösung mit Hülfe eines excentrisch eingespannten schmalen Glasstreifens lebhaft umrühren lässt, so kann man die Operation, ohne eine Zersetzung der Diazoverbindung befürchten zu müssen, im Laufe einer Minute bequem ausführen. Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchten Kupferpulvers versetzt, während man fortwährend mit einem Glasstabe oder mit Hülfe einer Turbine umrührt. Sofort nach dem Zusatz der ersten Quantität Kupferpulver tritt eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, während sich der Geruch nach Chlorbenzol bemerkbar macht. Nach etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass das Kupferpulver sich nicht wie im Anfange der Reaction infolge der Gasentwicklung an der Oberfläche, sondern jetzt auf dem Boden des Gefässes von einem Oel durchsetzt vorfindet. Man giesst dann die wässrige Flüssigkeit von der am Boden befindlichen Schicht zum grössten Theil ab und unterwirft letztere der

Destillation mit Wasserdampf. Das Chlorbenzol geht äusserst leicht über und wird entweder durch blosses Abheben von dem mit übergegangenem Wasser getrennt, oder man kann dasselbe auch ausäthern und gewinnt so nach dem Verdunsten des Aethers das Chlorbenzol. Bevor man dasselbe der Destillation unterwirft, schüttelt man es zur Entfernung einer geringen Menge von Phenol mit verdünntem Alkali aus. Das so erhaltene Product erweist sich bei der Destillation als zum grössten Theil aus Chlorbenzol bestehend. Eine geringe Menge desselben siedet jedoch beträchtlich höher, nämlich zwischen 200 bis 300°. Diese Fraction erstarrt beim Abkühlen zu blätterigen Krystallen und erwies sich ihrem Schmelzpunkt nach als Diphenyl. Die Ausbeute an Chlorbenzol kommt der nach der Sandmeyer'schen Methode erzielten annähernd gleich; während Sandmeyer 26 g reines Chlorbenzol erhält, betrug unsere Ausbeute im Durchschnitt 24 g. Wendet man eine geringere Menge von Salzsäure oder von Kupferpulver bei der Reaction an, so verschlechtert sich die Ausbeute.

o-Chlortoluol aus *o*-Toluidin.

Die Reaction wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben ausgeführt und zwar gelangten folgende Mengen zur Anwendung: 36 g *o*-Toluidin, 225 g Salzsäure, 150 g Wasser, 23 g Natriumnitrit und 40 g Kupferpulver. Die Ausbeute an reinem *o*-Chlortoluol betrug 29 g = 66.3 pCt. der theoretisch verlangten und ist dieselbe in diesem Falle bedeutend besser als nach Sandmeyer, welcher aus 21.5 g *o*-Toluidin nur 8 g Chlortoluol erhielt = 31.5 pCt. der Theorie.

p-Chlortoluol aus *p*-Toluidin.

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Reactive waren die gleichen wie soeben und erhielten wir aus 36 g *p*-Toluidin 32 g *p*-Chlortoluol = 75.8 pCt. der theoretischen Ausbeute. Auch hier ist dieselbe besser als nach Sandmeyer, welcher aus 10.7 g *p*-Toluidin nur 8 g *p*-Chlortoluol = 63.8 pCt. der Theorie erhielt. Diese besseren Resultate erklären sich dadurch, dass, wenn man die Zersetzung der Diazoverbindung in der Siedehitze vornimmt, hierbei mehr Kresole und Zersetzungsproducte sich bilden.

β -Chlornaphtalin aus β -Naphtylamin.

Es gelangten zur Anwendung 48 g β -Naphtylamin, 300 g Salzsäure, 23 g Natriumnitrit und 40 g Kupferpulver. Durch Destillation mit Wasserdampf wurden 15 g reines krystallisirtes β -Chlornaphtalin erhalten. Trotzdem die Temperatur bei der Reaction sich nicht über 10° gesteigert hatte, war doch eine beträchtliche Harzbildung eingetreten, woraus sich die schlechte Ausbeute, welche etwa 30 pCt. der Theorie beträgt, erklärt.

p-Chlornitrobenzol aus *p*-Nitroanilin.

Es wurden angewandt 46 g Nitroanilin, 225 g Salzsäure, 23 g Natriumnitrit und 40 g Kupferpulver und daraus durch Destillation mit Wasserdampf 27 g krystallisirtes *p*-Chlornitrobenzol = 70 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

m-Chlorbenzaldehyd aus *m*-Nitrobenzaldehyd.

20 g *m*-Nitrobenzaldehyd wurden zunächst durch Erwärmen mit einer Lösung von 90 g Zinnchlorür in 120 g concentrirter Salzsäure in Amidobenzaldehyd übergeführt und die Lösung desselben, ohne vorher das Zinn auszufällen, mit einer wässrigen Lösung von 9.2 g Natriumnitrit versetzt. 20 g Kupferpulver genügten, um den Amidokörper in Chlorbenzaldehyd überzuführen; durch Destillation mit Wasserdampf und Ausäthern des Chlorbenzaldehyds wurden so circa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Brombenzol aus Anilin.

Um aus Anilin Brombenzol zu gewinnen, wurden 31 g des ersteren in einem Gemische von 130 g concentrirter Schwefelsäure und 300 g Wasser gelöst und diese Lösung durch Hineinwerfen von Eisstücken abgekühlt, wobei sich ein dicker Brei von Anilinsulfat abschied. Man versetzt diesen mit einer wässrigen Lösung von 23 g Natriumnitrit, und hier ist es zweckmässig, nach dem Eintragen des Nitrits das Gemisch einige Zeit stehen zu lassen, da Anilinsulfat nicht so leicht diazotirt wird wie das salzsaure Salz. Sobald klare Lösung eingetreten ist, fügt man eine wässrige Lösung von 120 g Bromkalium hinzu und trägt dann allmählich 40 g Kupferpulver ein. Die Erscheinungen sind auch hier die gleichen, wie bei der Einführung von Chlor beschrieben ist, und man erhält durch Destillation mit Wasserdampf ein fast reines Brombenzol. Unsere Ausbeute betrug bei diesem Versuche 22 g Brombenzol, dieselbe ist also etwas geringer als nach Sandmeyer, jedoch ist nicht zu zweifeln, dass dieselbe unter modificirten Bedingungen sich noch günstiger wird gestalten lassen.

Auch aus den Toluindinen haben wir mit guter Ausbeute die entsprechenden Bromtoluole gewonnen.

Jodbenzol aus Anilin.

Es gelangten hier zur Anwendung 31 g Anilin, 200 g concentrirte Schwefelsäure, 200 g Wasser, 23 g Natriumnitrit, 126 g Jodkalium und 40 g Kupferpulver. Die Ausbeute betrug 48 g Jodbenzol = 70 pCt. der Theorie.

p-Jodtoluol aus *p*-Toluidin.

Die Mengenverhältnisse waren die gleichen wie bei dem vorigen Versuche, nur wurden statt 31 g Anilin 36 g *p*-Toluidin verwandt. Wir erhielten 35 g reines *p*-Jodtoluol, was etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Auch die Cyangruppe lässt sich in der gleichen Weise an Stelle der Amidogruppe einführen, und ist es zu diesem Zwecke nur erforderlich, die Lösung des Diazosulfats mit Cyankalium zu versetzen und Kupferpulver einzutragen. Auch hier bilden sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung die entsprechenden Cyanverbindungen, jedoch sind unsere Versuche in dieser Richtung noch nicht so weit durchgeführt, als dass wir bestimmte Angaben machen könnten.

Versetzt man die Lösung des Diazosulfats mit Rhodankalium und trägt darauf Kupferpulver ein, so erhält man die entsprechenden Rhodanverbindungen. Allein die Ausbeute an diesen ist nach dieser Methode eine wenig befriedigende, und dies war für uns auch die Veranlassung, dass wir versuchten, diese Körper nach der Sandmeyer'schen Methode darzustellen, und wie wir im vorletzten Hefte dieser Berichte mitgeteilt haben, erhält man auf diese Weise jene Körper in recht guter Ausbeute, sodass diese Methode für diesen Fall nach unsern bisherigen Erfahrungen vorzuziehen ist.

Ueber den Ersatz der Amidogruppe durch den Rest der Cyansäure.

(In Gemeinschaft mit A. Cantzler ausgearbeitet.)

Diese Reaction wurde in der gleichen Weise durchgeführt, wie beim Brom- und Jodbenzol beschrieben, indem nämlich eine Lösung des entsprechenden Diazosulfats mit cyansaurem Kali und darauf mit Kupferpulver versetzt wurde.

Darstellung des cyansauren Kalis.

Da das cyansaure Kali, wie man es im Handel bezieht, in Folge langen Aufbewahrens häufig beträchtliche Mengen von kohlensaurem Kali enthält, dasselbe ferner unverhältnissmässig theuer ist, so haben wir uns das zu unsern Versuchen erforderliche Kaliumcyanat selbst dargestellt. Wir haben jedoch zu diesem Zwecke nicht, wie es meistens geschieht, die Oxydation des Cyankaliums mit Mennige ausgeführt, sondern haben uns einer äusserst empfehlenswerthen und wenig bekannten Methode von Chichester A. Bell (Chem. News 32, S. 99) bedient, welche in der Oxydation von Ferrocyankalium mit chromsaurem Kali besteht. Da man die Oxydation nach dieser Methode nicht in einem Kohlenofen, sondern über einem

gewöhnlichen Bunsenbrenner ausführen kann, so führt dieselbe weit schneller zum Ziele als das gewöhnliche Verfahren. Wir lassen eine genaue Beschreibung derselben folgen, da jene Zeitschrift nicht überall bei der Hand sein dürfte und man das cyansaure Kali ja häufig auch für andere Zwecke, wie z. B. für die Darstellung des Harnstoffs, nöthig hat. 100 g fein pulverisirtes und gesiebtes Ferrocyankalium werden mit 75 g rothem chromsauren Kali innig vermischt, nachdem man jeden der beiden Bestandtheile zuvor für sich allein durch schwaches Erhitzen in einer Schale vollständig getrocknet hat. Dieses Gemisch wird allmählich in Portionen von 3—5 g in eine geräumige eiserne Schale eingetragen, welche über einem Gasbrenner (Dreibrenner) stark erhitzt wird, ohne dass jedoch ein Glühen des Bodens dabei eintritt. Das helle Gemisch färbt sich hierbei fast vollkommen schwarz und die Oxydation giebt sich durch ein zunderähnliches Aufglimmen zu erkennen. Ist eine solche Portion vollkommen dunkel geworden, so kann man sofort mit dem Eintragen der nächsten Quantität beginnen und so die oben angegebene Menge in 10—15 Minuten verarbeiten. Es ist zweckmässig, diese Operation unter häufigem Umrühren mit einem starken eisernen Stabe auszuführen. Hierbei ist vor allem darauf zu achten, dass die Temperatur nicht so gesteigert wird, dass ein Schmelzen der Masse eintritt; das Reactionsproduct muss vielmehr eine poröse, ganz lockere Masse darstellen. Nach dem Erkalten verreibt man dasselbe und kocht es mit seinem fünf-fachen Volumen 80 procentigen Alkohols aus. Die alkoholische Lösung des cyansauren Kalis kann man dann zum allergrössten Theile ohne Filtration vollkommen klar von dem schweren Niederschlage abgiessen. Zur Ausscheidung des gelösten Salzes stellt man das Gefäss in kaltes Wasser und rührt häufig mit einem Glasstabe um, da nämlich die Lösung grosse Neigung hat, übersättigt zu bleiben. Es scheidet sich dann ein schweres, vollkommen weisses Krystallpulver am Boden ab, von welchem man die Mutterlauge wieder auf das noch nicht vollständig ausgezogene Reactionsproduct zurückgiesst, während man das abgeschiedene Cyanat durch Filtration gewinnt. Dieses Auskochen wiederholt man mit der gleichen Quantität Alkohol so lange, bis sich beim Abkühlen kein cyansaures Kali mehr abscheidet. Die verschiedenen Quantitäten Kaliumcyanat sammelt man auf dem gleichen Filter und wäscht sie, um sie vollkommen trocken zu gewinnen, einige Male mit kleinen Quantitäten Aether zur Verdrängung des Alkohols aus. Wir erhielten auf diese Weise 45 pCt. des angewandten Blutlaugensalzes an cyansaurem Kali. Die alkoholische Mutterlauge enthält ebenfalls noch eine beträchtliche Menge dieses Salzes gelöst, und durch Verdampfen des Alkohols konnten wir die Ausbeute noch bis auf mehr als 60 pCt. steigern. Die beschriebene Methode ist äusserst bequem auszuführen und gestattet

in kurzer Zeit grosse Quantitäten des Kaliumcyanats in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen.

Phenylcyanat aus Anilin.

10 g Anilin wurden in einer Mischung von 100 g Wasser und 20 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und in normaler Weise mit 7.5 g Natriumnitrit diazotirt. Zu der Diazolösung setzt man eine concentrirte wässerige Lösung von 9 g Kaliumcyanat, wobei zunächst keine Reaction eintritt, und fügt dann etwa 5 g Kupferpulver unter Umrühren hinzu. Eine lebhafte Stickstoffentwicklung zeigt den Eintritt der Reaction an, und man erkennt die Bildung des Phenylcyanats an der charakteristischen Einwirkung auf Nase und Augen. Nachdem man nochmals eine gleiche Quantität Kupferpulver hinzugefügt hat, scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ölige Schicht ab, welche aus Phenylcyanat besteht. Um dieses der zersetzenden Einwirkung des Wassers zu entziehen, schöpft man dasselbe mit Hülfe eines geräumigen Glaslöffels von der Flüssigkeit ab, nimmt dasselbe mit Aether auf und filtrirt diese Lösung mit Hülfe einer Saugpumpe über Baumwolle. Man fährt dann mit dem Eintragen des Kupfers noch so lange fort, bis schliesslich keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt und schöpft zum Schluss das gebildete Phenylcyanat nochmals in der gleichen Weise wie oben beschrieben ab. Die filtrirte ätherische Lösung wird dann in einem Scheidetrichter von der mitgerissenen wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit ausgeglühter Potasche getrocknet. Nachdem man den Aether auf dem Wasserbade abgedampft hat, unterwirft man den Rückstand, welcher zum Theil erstarrt, der Destillation und erhält auf diese Weise ca. 2 g reines Phenylcyanat. Dasselbe enthält eine geringe Menge einer gefärbten Substanz, welche zu entfernen uns bis jetzt nicht gelungen ist. Dieselbe haftet jedoch den aus dem Phenylcyanat dargestellten Derivaten desselben nicht an und die daraus gewonnenen Körper, wie Phenylharnstoff, Diphenylharnstoff u. s. w., waren nach einmaliger Krystallisation vollkommen farblos.

Bei der Rectification des Phenylcyanats hinterbleibt ein nicht unbedeutlicher Rückstand, welcher bei höherem Erhitzen ebenfalls noch Phenylcyanat in ziemlich grosser Menge liefert. Derselbe besteht höchst wahrscheinlich aus dem Reactionsproduct von Phenol und Phenylcyanat, nämlich aus Phenylcarbaminsäurephenyläther $C_6H_5NH \cdot COOC_6H_5$. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, auch aus dieser Substanz das Phenylcyanat abzuspalten.

Da wir zur Zeit erst wenige Versuche in der soeben ausgeführten Richtung angestellt haben, so hoffen wir durch weitere Versuche die Ausbeute noch zu einer besseren gestalten zu können.

o-Tolylcyanat aus *o*-Toluidin.

Die Reaction wurde in der gleichen Weise wie beim Anilin ausgeführt. Die dabei erzielte Ausbeute ist wesentlich besser als beim Anilin, indem wir aus 10 g *o*-Toluidin 7 g *o*-Tolylcyanat erhielten, aus dem wir bei nochmaliger Fractionirung 4—5 g völlig reines Cyanat gewinnen konnten. Wir haben dann weiterhin die gleiche Reaction auch mit *p*-Toluidin, mit Xylidin, Cumidin, *p*-Anisidin u. s. w. ausgeführt und vorläufig nur constatirt, dass in allen Fällen die entsprechenden Cyanate entstehen. Wir sind zur Zeit mit eingehenden Versuchen in der beschriebenen Richtung beschäftigt und gedenken auch substituirte Amine in den Kreis unserer Reaction zu ziehen.

Ueber die Umwandlung von Anilin in Diphenyl.

(In Gemeinschaft mit Dr. R. Ehrhardt ausgearbeitet.)

Um aus Anilin Diphenyl zu gewinnen, verfahren wir in folgender Weise: 31 g Anilin, gelöst in einem Gemisch von 40 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser, werden mit 23 g Natriumnitrit diazotirt. Zu der Diazolösung giebt man 100 g 90procentigen Alkohol und setzt allmählich 50 g Kupferpulver hinzu, am besten unter fortwährendem Umrühren mit einer Turbine. Es tritt hierbei eine lebhaftige Stickstoffentwicklung ein, und die Temperatur steigt gegen Ende des Versuches auf 30 bis 40°. Nachdem man etwa eine Stunde gerührt hat, unterwirft man das gesammte Reaktionsgemisch der Destillation mit Wasserdampf. Es geht hierbei zunächst ein grosser Theil des Alkohols nebst geringen Mengen eines flüchtigen, in Wasser unlöslichen Oeles über. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, ob eine Probe des Destillats auf Zusatz von Wasser einen festen Körper abscheidet. Sobald dies der Fall ist, wechselt man die Vorlage und setzt das Destilliren so lange fort, als noch Krystalle von Diphenyl übergehen. Dasselbe destillirt in vollkommen reinem Zustande über und, um es von dem wässerigen Destillate zu trennen, verfährt man am besten in der Weise, dass man die gesammte Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt, wobei das Diphenyl schmilzt und sich in Form eines grossen Tropfens ansammelt, von welchem man nach dem Erkalten die wässerige Flüssigkeit leicht abgiessen kann. Auf diese Weise erhielten wir aus der oben angegebenen Quantität Anilin im Durchschnitt 6—7 g Diphenyl. Ueber den Mechanismus der Reaction vermögen wir zur Zeit noch nichts Bestimmtes anzugeben; jedenfalls findet die Reduction des Diazobenzols zu Diphenyl zum Theil auf Kosten des Alkohols statt, da nämlich bei der Destillation sehr deutlich der Geruch von Aldehyd sich bemerkbar macht, theils scheint auch das

Kupfer zur Diphenylbildung in der Weise mitzuwirken, dass dasselbe in Oxydationsproducte übergeht.

Auch unter Anwendung von Zinkstaub kann man in ähnlicher Weise aus Anilin Diphenyl darstellen. Es wurde zu diesem Zwecke die obige Mischung von Diazobenzolsulfat mit Alkohol allmählich unter Umrühren mit 100 g Zinkstaub versetzt. Es tritt auch hier eine lebhaft Stickstoffentwicklung ein, und man hat dafür Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 30—40° steigt. Bei der Destillation mit Wasserdampf erhält man das Diphenyl in einer Ausbeute von 6 g. Man kann dieselbe noch etwas verbessern, wenn man vor dem Eintragen des Zinkstaubs circa 10 ccm einer kalt gesättigten Kupfervitriollösung hinzufügt. Das aus dieser Lösung durch den Zinkstaub ausgefällte Kupfer wirkt dann in begünstigender Weise auf den Verlauf der Reaction ein. Statt des Zinkstaubs kann man mit gleichem Erfolge auch Eisenpulver anwenden.

Als wir bereits mit der Ausführung dieser Versuche beschäftigt waren, erschien im Journal f. pract. Chem. (40, 97) eine Abhandlung von Culmann und Gasiorowsky, welche Forscher, wengleich in durchaus verschiedener Weise, ebenfalls Diphenyl aus Diazobenzolchlorid gewonnen hatten. Ihre Methode besteht darin, dass Diazobenzolchlorid durch Zinnchlorür reducirt wird. Diese Reaction verläuft jedoch sehr complicirt, indem neben Diphenyl noch Benzol, Diazobenzolimid, Phenol und Chlorbenzol entstehen. Die beste Ausbeute an Diphenyl betrug nur 4 pCt. der angewandten Menge Anilin. Bessere Resultate wurden erzielt, als Zinnchlorür auf Diazobenzolformiat bei Gegenwart von überschüssiger Ameisensäure einwirkte, wobei 9 pCt. Diphenyl gewonnen wurden. Berücksichtigt man, dass nach unserer Methode bis zu 22 pCt. Diphenyl gewonnen wurden und dass wir fernerhin nicht so werthvoller Substanzen, wie Ameisensäure bedürfen, so dürfte dieser, wenn es sich um Diphenylgewinnung aus Anilin handelt, schon in ihrer jetzigen noch verbesserungsbedürftigen Form der Vorzug zu ertheilen sein.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, unsere Reaction auch auf die Homologen des Anilins sowie dessen Substitutionsproducte auszudehnen.

Mit all' diesen Reactionen ist jedoch die Anwendbarkeit des Kupferpulvers noch nicht erschöpft. So habe ich z. B. vor Kurzem gefunden, dass auch Diazoamidverbindungen in der gleichen Weise wie Diazokörper durch dasselbe bereits in der Kälte glatt unter Stickstoffabspaltung zersetzt werden und ich bin damit beschäftigt, diese Reaction für die Ermittlung der Constitution jener Körperklasse zu verwerthen. Fernerhin erscheint es möglich, die Amidogruppe

auch noch durch andere Gruppen wie z. B. durch die SO_3H -Gruppe zu ersetzen. Die weitere Durchführung und Ausdehnung der Reaction beschäftigt mich zur Zeit in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Fachgenossen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

185. O. Doebner und J. Peters: Ueber Carbonsäuren des α - und β -Phenylen-pyridinketons als Oxydationsproducte von Naphtochinolinderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 15. April.)

Das dem Diphenylketon $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \text{CO}$ entsprechende α -Phenylen-

pyridinketon $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \end{matrix} \text{CO}$ wurde von Skrapup und Cobenzl¹⁾ als

ein Umwandlungsproduct des α -Naphtochinolins $\begin{matrix} \alpha \\ \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6$ beobachtet, indem die durch Oxydation dieser Base mittelst Kalium-

permanganats entstehende α -Phenylpyridindicarbonsäure $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_5\text{H}_3\text{N} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$

beim Erhitzen mit Kalk neben α -Phenylpyridin α -Phenylenpyridinketon liefert. Ein Derivat des α -Phenylenpyridinketons haben

später Doebner und Kuntze²⁾ aus der α -Phenyl- α -naphtocinchoninsäure $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ | \\ \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}=\text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}$ erhalten, welche durch Oxydation mittelst

Permanganats neben $\alpha\alpha'$ -Diphenylpyridintricarbonsäure $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_5\text{H N}(\text{COOH})_2 \\ | \\ (\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$

¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, 436.

²⁾ Doebner und Kuntze, Ann. Chem. Pharm. 249, 123.