

Sitzung vom 25. März 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

Th. Gross, Dr. phil.	}	Berlin;
K. Heumann		
R. Paul		
H. Römer		

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

K. Birnbaum, Professor, Karlsruhe,
Caspary, Dr. phil., Trier,
E. Dahl, stud. chem., Giessen,
W. Ehrhard, stud. chem., Giessen,
K. Hoffmann, Oppenheim a./Rhein,
Klimenko, Assistent, Odessa,
Paulcke, Apotheker, Leipzig,
W. Thorp, London.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Prof. Dr. Goppelsröder: Ueber die Chemie und Prüfung
der Kuhmilch (vom Verf.)

Mittheilungen.

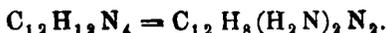
62. Julie Lermontoff aus Moskau: Ueber die Zusammensetzung
des Diphenins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CII.; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor etwa fünfundzwanzig Jahren haben Gerhardt*) und Laurent einen Körper beschrieben, den sie durch Amidirung des dinitrirten Azobenzols erhalten hatten. Sie nannten diesen Körper, wel-

*) Gerhardt und Laurent, Ann. Chem. Pharm. LXXV. 75.

cher basische Eigenschaften besitzt, Diphenin und ertheilten ihm die aus der Bildungsweise gegebene, aber auch durch einige Analysen gestützte Formel



Das Diphenin ist seit jener Zeit kaum mehr Gegenstand der Untersuchung gewesen; die einzige Angabe, welche ich noch über diese Verbindung finde, rührt von Hrn. Prof. Hofmann*) her, welcher beobachtete, dass sich das Dinitroazobenzol bei der fortgesetzten Einwirkung des Ammoniumsulfids in β -Phenylendiamin verwandelt. Hiernach scheint das Diphenin nur ein Uebergangsprodukt zu sein. Die Erscheinung erklärt sich ganz einfach: man braucht in der That dem Moleküle des von Gerhardt und Laurent beschriebenen Körpers nur noch 2 Moleküle Wasserstoff zuzuführen, um das Diphenin in 2 Moleküle Phenylendiamin zu spalten.

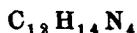


Zur Zeit als die französischen Chemiker diese Frage bearbeiteten, lag kein Grund vor, die Richtigkeit der von ihnen gegebenen Formel zu bezweifeln; noch waren nur sehr wenige Fälle directer Wasserstoffaddition bekannt geworden. Nach den heute vorliegenden Erfahrungen aber gehört diese directe Wasserstoffaufnahme zu den gewöhnlichsten Erscheinungen; es braucht nur an die Umwandlung des Azobenzols selbst in Hydrazobenzol und Benzidin erinnert zu werden.

Es musste sich daher ganz naturgemäss die Frage aufwerfen, ob nicht auch das von Gerhardt und Laurent entdeckte Diphenin eine Hydroverbindung sei, deren Zusammensetzung nicht durch die Formel



sondern durch die Formel



ausgedrückt werde. In anderen Worten: es musste zweifelhaft erscheinen, ob Gerhardt und Laurent ein diamidirtes Azobenzol oder ein diamidirtes Hydrazobenzol in Händen gehabt haben.

Für die Versuche, welche zur Entscheidung dieser Frage angestellt wurden, ist das Diphenin genau nach dem von Gerhardt und Laurent eingehaltenen Verfahren bereitet worden. Ich will die Zeit der Gesellschaft nicht für die Mittheilung der Details dieser Operationen in Anspruch nehmen und nur bemerken, dass, wenn man reines Dinitroazobenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium im Kolben mit Rückflusskühler kocht, bis keine Schwefelabscheidung mehr stattfindet, das Diphenin mit allen Eigenschaften, welche ihm die französischen Chemiker zuschreiben, erhalten wird. Versetzt man die vom Schwefel abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich die Base als gelbe krystallinische Masse aus,

*) Hofmann, R. Soc. Proc. XII, S. 644.

welche an der Luft etwas dunkelt, ohne sich aber wesentlich zu verändern. Man löst nunmehr in Salzsäure, wodurch eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit entsteht, die mit Ammoniak versetzt, das Diphenin als gelbes Krystallpulver fallen lässt, welches nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das Diphenin im Zustande der Reinheit darstellt.

Das reine Diphenin ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol sowohl wie in Aether löst es sich mit Leichtigkeit. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 145°.

Die Analyse zeigt nun ganz unzweifelhaft, dass das Diphenin 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als Gerhard und Laurent darin angenommen haben. Ich stelle die Versuchszahlen mit den berechneten Werthen der beiden Formeln zusammen.

	Theorie.		Versuch.	
	$C_{12}H_{14}N_4$	$C_{12}H_{14}N_4$	I.	II.
Kohlenstoff	67.92	67.28	67.1	67.5
Wasserstoff	5.66	6.53	6.6	6.57

Das Diphenin wird durch diese Versuche als eine Hydroverbindung charakterisirt und es schien nicht unwahrscheinlich, dass man hier zwei Modificationen, eine veränderliche und eine stabile, dem Hydrazobenzol und dem Benzidin entsprechend, zu unterscheiden habe. Erstere hatte man in dem directen Produkt der Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Dinitroazobenzol, letztere in der mit Säure behandelten Substanz zu suchen.

Ich habe beide Produkte sorgfältig mit einander verglichen, ohne eine Verschiedenheit beobachten zu können, muss also annehmen, dass in diesem Falle die direct gebildete Substanz durch die Einwirkung von Säuren keine weitere Veränderung mehr erleidet.

Das Diphenin bildet ein Reihe sehr schön krystallisirter Salze. Da es sich darum handelte, noch weitere Belege für die wasserstoffreichere Formel der Base zu gewinnen, so habe ich einige dieser Verbindungen dargestellt und analysirt.

Das salzsaure Salz, erhalten durch Auflösen der Base in Salzsäure krystallisirt in kleinen rothen Schuppen, welche unter dem Mikroskop als Agglomerat von Nadeln erscheinen. Es ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in concentrirter Salzsäure. Die wässrige Lösung wird durch concentrirte Salzsäure krystallinisch gefällt. Es hat die Zusammensetzung



	Theorie.		Versuch.
	$C_{12}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$	$C_{12}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$	
Kohlenstoff	50.52	50.17	50.21
Wasserstoff	4.91	5.50	5.52

Das *salpetersaure Salz* gleicht der salzsauren Verbindung; es krystallisirt in rothen Nadeln, die etwas löslicher sind.

Es enthält



wie folgende Zahlen zeigen:

	Theorie.		Versuch.
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$	
Kohlenstoff	42.46	42.39	42.28
Wasserstoff	4.14	4.7	4.77

Die Analyse der Salze bestätigt also die Formel, welche sich aus der Untersuchung der Base selber ergeben hatte. Ich bin aber im Stande, noch einige weitere Beobachtungen mitzuthellen, denen man vielleicht noch grössere Beweiskraft beilegen wird, als den oben angeführten Zahlen.

Behandelt man Dinitroazobenzol statt mit heissem mit kaltem Schwefelammonium, so bildet sich kein Diphenin, sondern eine neue Verbindung. Die Flüssigkeit, welche im ersten Augenblick beinahe schwarz erscheint, nimmt bald eine hellere Farbe an und aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver aus, welches man durch Waschen mit kaltem Alkohol und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten kann.

Die neue Substanz krystallisirt in gelben Nadeln, welche mitunter ziemlich grosse Dimensionen annehmen. Sie sind in Wasser völlig unlöslich und lösen sich selbst in siedendem Alkohol nur sehr spärlich auf; mit den Säuren, in denen die Substanz gleichfalls unlöslich ist, geht sie keine Verbindung ein. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 220°.

Die Analyse ergab, dass sich die durch die Einwirkung des Schwefelammonium auf das Binitroazobenzol in der Kälte gebildete Substanz von letzterem Körper nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet und daher das Hydrodinitroazobenzol darstellt. Die Formel



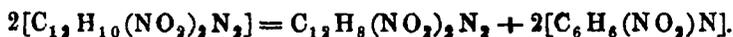
verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	52.56	52.5	51.9
Wasserstoff	3.6	4.02	4.12

Das Dinitroazobenzol verhält sich also bei der Einwirkung kalten Schwefelammoniums gerade so wie das Azobenzol selbst, welches, wie bekannt, ebenfalls 2 Atome Wasserstoff fixirt und in Hydrazobenzol übergeht. Durch Oxydationsmittel, Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. werden diese beiden Wasserstoffatome gerade so wie beim Hydrazo-

benzol mit Leichtigkeit wieder entfernt, indem Dinitroazobenzol zurückgebildet wird. Diese Rückbildung erfolgt auch schon beim einfachen Erwärmen über den Schmelzpunkt hinaus. Die Reaction verläuft alsdann vollkommen analog der von Hrn. Prof. Hofmann bei dem Hydrazobenzol beobachteten, welches sich bei der Destillation in Azobenzol und Anilin spaltet.

Das Hydrodinitroazobenzol wird bei der Destillation vollkommen zersetzt. Erhitzt man es aber längere Zeit auf eine zwischen 220° und 250° liegende Temperatur, so hat es sich in ein Gemenge von Dinitroazobenzol und Nitranilin zerlegt.



Um beide Substanzen von einander zu trennen, braucht man nur die geschmolzene Masse mit heissem Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure auszuziehen. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt alle Eigenschaften des Dinitroazobenzols. Wird die salzsaure Lösung eingedampft und mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln von Nitranilin aus. Das so erhaltene Nitranilin ist identisch mit dem von Hofmann und Muspratt aus dem Dinitrobenzol erhaltenen, welches bei 110° schmilzt.

Es konnte nicht bezweifelt werden, dass sich das Hydrodinitroazobenzol beim Kochen mit Schwefelammonium alsbald zu Diphenin amidiren werde. Ich habe aber diesen Uebergang noch durch einen besonderen Versuch constatirt. Er erfolgt womöglich noch leichter als die Umwandlung der nicht hydrirten Dinitroverbindung.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch noch einmal die Bildung des β -Phenylendiamins beobachtet. Sowohl das Dinitroazobenzol, als auch die Hydroverbindung, als endlich das Diphenin, mit Schwefelammonium in zugeschmolzener Röhre einige Stunden lang auf 100° erhitzt, werden vollständig in β -Phenylendiamin übergeführt.

Wir haben hier also den bemerkenswerthen Fall, dass dasselbe Agens, je nach den Bedingungen seiner Anwendung, drei ganz verschiedene Produkte liefert.

Bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dinitroazobenzol einwirkend, veranlasst das alkoholische Schwefelammonium einfach die Hydrirung der Verbindung zu Hydrodinitroazobenzol; in der Siedehitze gesellt es zu der Hydrirung noch die Amidirung, es entsteht Diphenin; bei dem Siedepunkte des Wassers endlich unter Druck werden noch zwei weitere Wasserstoffatome aufgenommen, indem sich das Molekül des Diphenins in 2 Moleküle β -Phenylendiamin spaltet.

Noch mag hier schliesslich erwähnt werden, dass eine Substanz von der Zusammensetzung des Diphenins, wie sich dieselbe aus meinen Versuchen ergibt, bereits bekannt ist. Es ist dies die von Hrn.

Haarhaus^{*)} durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf das Nitranilin erhaltene Base, welche derselbe unter dem Namen Hydroazoanilin beschrieben hat. Als ich meine Untersuchung begann, hegte ich einen Augenblick die Erwartung, es möchten sich Diphenin und Hydrazoanilin bei genauerer Untersuchung als identisch erweisen. Dem ist aber nicht so, ich habe das Hydrazoanilin in grösserer Menge dargestellt, so dass ich im Stande war, seine Eigenschaften mit denen des Diphenins genau zu vergleichen. Beide Substanzen, obwohl von gleicher Zusammensetzung, zeigen was Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse, namentlich aber was die Eigenschaften der Salze anlangt, die grössten Verschiedenheiten. Unter der Einwirkung des Schwefelammoniums in zugeschmolzener Röhre verwandelt sich übrigens das Hydrazoanilin ebenfalls in β -Phenylendiamin.

63. Julius Strakosch: Zur Geschichte des Benzidins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CIII; verl. von Hrn. A. W. Hofmann.)

In der Absicht, die Reihe der noch immer sehr unvollkommen bekannten hoch amidirten Kohlenwasserstoffe zu vervollständigen, habe ich einige Versuche gemacht ein amidirtes Benzidin, oder wenn man will ein höher amidirtes Diphenyl darzustellen. Obwohl ich das angestrebte Ziel nicht erreicht habe, so erlaube ich mir doch auf einige im Laufe der Untersuchung beobachtete, noch nicht studirte Abkömmlinge des Benzidins aufmerksam zu machen.

Um das Benzidin höher zu amidiren, musste zuerst ein Nitroprodukt dieser Base dargestellt werden.

Behandelt man Benzidin direct mit rauchender und selbst gewöhnlicher Salpetersäure, so erhält man wohl Oxydationsprodukte des Diphenyls aber kein Nitroderivat der Base. Die Darstellung eines Nitrokörpers bietet aber keine Schwierigkeit, wenn man, wie dies bei der Nitrirung des Anilins geschieht, vor der Einwirkung der Salpetersäure, die Acetgruppe in den Amidorest des Benzidins einführt. Reines Benzidin wird in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler längere Zeit, etwa zwei Stunden lang, mit Eisessig zum Sieden erhitzt. Das Benzidin löst sich auf, und nach und nach scheiden sich schon in der Hitze Nadeln einer neuen Verbindung aus. Wenn diese Ausscheidungen reichlicher zu werden beginnen, wird die Operation unterbrochen, worauf beim Abkühlen die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle zeigen, wenn das Benzidin nicht ganz rein war, eine violette bis grüne Färbung.

^{*)} Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 164.