

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.)

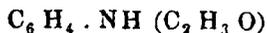
In der Absicht, die Reihe der noch immer sehr unvollkommen bekannten hoch amidirten Kohlenwasserstoffe zu vervollständigen, habe ich einige Versuche gemacht ein amidirtes Benzidin, oder wenn man will ein höher amidirtes Diphenyl darzustellen. Obwohl ich das angestrebte Ziel nicht erreicht habe, so erlaube 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.

Zur Entfernung des Farbstoffs werden sie mit Aether gewaschen, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, wurde der Körper analysirt und erwies sich als das erwartete Acetbenzidin,



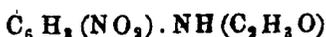
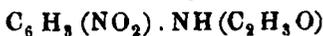
Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	70.9	70.63	70.54
Wasserstoff	5.96	6.25	6.3.

Das Acetbenzidin krystallisirt in weissen Nadeln, es löst sich in siedendem Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser, selbst siedendem, ist es unlöslich. Die Verbindung ist sehr beständig, denn stärkere Säuren setzen die Essigsäure viel weniger leicht in Freiheit als beim Acetanilid.

Bei höherer Temperatur ist es sublimirbar, aber nicht ohne theilweise Zersetzung; es ist nicht destillirbar. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Wird die Acetverbindung mit kalter rauchender Salpetersäure behandelt, so erfolgt sehr leicht Nitrirung; der Körper geht in Lösung und es fällt alsdann auf Zusatz von Wasser ein hellgelbes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether ziemlich löslich ist. Zur Reindarstellung wird das Pulver sorgfältig mit Wasser gewaschen und alsdann in heissem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Die Substanz ist sublimirbar, der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Analyse gab Zahlen, welche den Körper als Dinitroacetbenzidin



charakterisiren. In der That liefert er denn auch beim Kochen mit concentrirter Kalilösung Dinitrobenzidin.

Die Umwandlung der Nitroacetverbindung geht glatt von Statten. Das Ende der Reaction ist durch den Umschlag der Farbe von Gelb in Roth deutlich zu erkennen. Da die Nitroverbindung in Kali fast unlöslich ist, so lässt sie sich leicht von der überschüssigen Kalilauge und dem gebildeten Kaliumacetat trennen. Die so erhaltene Nitrobase ist hellroth, mikrokrySTALLINISCH, nicht in Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether löslich; sie setzt nach längerem Stehen aus alkoholischer Lösung grössere kantharidenartig schillernde Krystalle ab.

Die beste Reinigungsmethode des Dinitrobenzidins beruht auf der Darstellung eines salzsauren Salzes, welches durch Lösen des Nitrokörpers in heisser concentrirter Salzsäure erhalten wird; die fremden Beimengungen bleiben ungelöst zurück. Nach kurzer Zeit krystallisirt das salzsaure Salz in glänzenden dunkelgelben Krystallblättchen aus; sie müssen unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet werden, da Wasser, Wärme und Alkalien sofortige Zersetzung und Rückbildung von Dinitrobenzidin zur Folge haben. Beim Behandeln des Salzes mit Ammoniak fällt Dinitrobenzidin in rothen Flocken nieder, welche bei 300° noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur in schönen rothen Kryställchen sublimiren.

Die Analyse hat die erwartete Zusammensetzung bestätigt, es wurden folgende Zahlen erhalten:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	52.55	52.82	52.76	—
Wasserstoff	3.65	4.07	3.94	—
Stickstoff	20.44	—	—	20.41.

Das salzsaure Salz enthält 1 Mol. Chlorwasserstoffsäure:

	Theorie.	Versuch.
Chlor	11.42	10.84.

Bei der Darstellung der Nitrobase bemerkte ich eine zweite lichtrothe Verbindung, deren nadelförmige Krystallform von derjenigen des Dinitrobenzidins verschieden ist. Ob ich es mit einer anderen Modification des Dinitrobenzidins oder mit einem Mononitrobenzidin zu thun hatte, konnte ich bis jetzt noch nicht bestimmen.

Versuche, Dinitrobenzidin zu amidiren, scheiterten, obwohl die verschiedensten Methoden angewendet wurden. Versucht man das salzsaure Dinitrobenzidin mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, so entfärbt sich die Lösung vollständig und nachdem der Ueberschuss von Zinn zum grössten Theil durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, scheidet sich beim Concentriren der Lösung ein hübsches krystallinisches Doppelsalz von Zinnchlorid und salzsaurem Benzidin aus. Durch Natron wird dieses Salz mit Leichtigkeit zerlegt und das Benzidin in Freiheit gesetzt. Letzteres wurde durch das charakteristische unlösliche schwefelsaure Salz, sowie durch den Schmelzpunkt identificirt. Die Lösung enthält ausserdem noch reichlich Chlorammonium, ein Beweis, dass sich bei der Reduction der Stickstoff der Nitrogruppe

als Ammoniak abgespalten hatte. Es zeigt sich also hier genau dieselbe Erscheinung, welche Hr. Prof. Hofmann bei einem ähnlichen Versuche das Dinitranilin weiter zu reduciren beobachtete, insofern sich statt des erwarteten triamidirten Benzols nur Ammoniak und Phenylendiamin bildete.

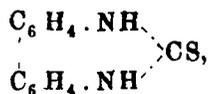
Der Versuch, den Nitrokörper sowohl als den Acetnitrokörper durch alkoholisches Schwefelammonium in zugeschmolzenen Röhren zu amidiren misslang vollständig. Der abgeschiedene basische Körper war braun, und verwandelte sich schon an der Luft in eine schwarze unerquickliche Substanz, welche mir nicht einmal ein gutes Platinsalz lieferte.

Noch mögen hier einige Beobachtungen Platz finden, welche ich über die Schwefelkohlenstoffverbindung des Benzidins anzustellen Gelegenheit hatte.

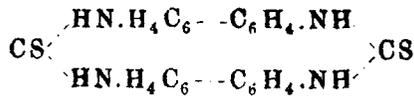
Digerirt man eine alkoholische Lösung von Benzidin mit Schwefelkohlenstoff unter Rückflusskühlung, so scheiden sich schon in der Kälte, besser und vollständiger in der Wärme, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, gelblich weisse Flocken eines neu gebildeten Körpers aus. Man kocht etwa zwei Tage, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, und filtrirt den ausgeschiedenen Körper ab. Da derselbe von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht angegriffen wird, so muss man auf Umkrystallisiren verzichten und mit ganz reinem Benzidin arbeiten. Der gebildete Körper wird dann vor der Analyse noch mit heissem Aether und Schwefelkohlenstoff ausgekocht und schliesslich mit Alkohol gewaschen. Die Analyse zeigte, dass, wie zu erwarten war, der neue Körper durch Eintreten der Gruppe CS an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen im Molekül des Benzidins entstanden ist. Es wurden nämlich folgende Resultate erhalten:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff . .	69.03	69.43	—
Wasserstoff . .	4.42	5.04	—
Schwefel . . .	11.94	—	11.53

Der einfachste Ausdruck, welcher diesen Zahlen entspricht, ist die Formel:

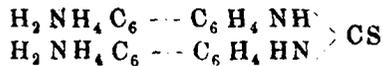


wenn man aber die Verschmelzung zweier Benzolgruppen im Benzidinmoleküle bedenkt, so fragt sich, ob dieser einfachen Formel nicht die complexere



substituirt werden müsse.

Möglicher Weise existiren beide durch diese Formeln dargestellte Verbindungen. Ich habe wenigstens neben dem unlöslichen Körper stets kleine Mengen einer in heissem Alkohol löslichen und daraus in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidenden Substanz beobachtet, welche ich anfangs für ein Zwischenprodukt von der Formel



gehalten habe, eine Vermuthung, welche sich indessen bei der Analyse nicht bestätigt hat, insofern dieselbe mit den früher erhaltenen Zahlen nahezu übereinstimmende Resultate ergab.

	Unlöslich. Verbind.:	In Alkohol lösliche Verbind.:
Kohlenstoff	69.35	68.83
Wasserstoff	5.22	5.02.

Vielleicht ist der in Alkohol lösliche Körper die dimolekulare, der in Alkohol unlösliche die quadrimolekulare Verbindung.

Die unlösliche Schwefelkohlenstoffverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz wieder aus. Weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid bin ich im Stande gewesen, aus der Schwefelkohlenstoffverbindung ein Senfoel zu erhalten.

Versuche die Schwefelkohlenstoffverbindung zu entschwefeldn sind bis jetzt nicht zum Abschluss gekommen, allein, ich will schon heute bemerken, dass sich bei der Behandlung mit alkalischer Bleilösung reichliche Mengen von Bleisulfid ausscheiden; ich hoffe der Gesellschaft über das sich in dieser Reaction bildende Produkt später nähere Mittheilungen machen zu können.

64. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Aethylenbasen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CIV; am 11. März vorgef. vom Verf.)

Die Darstellung einer grösseren Menge von Aethylendiamin aus den Rückständen der Chloralfabrikation, über welche ich der Gesellschaft im letzten Sommer berichtet habe,*) ist Veranlassung gewesen, das Studium dieses merkwürdigen Körpers wieder aufzunehmen, zu-

*) Hofmann, diese Berichte 1871. 666.