

367. R. Anschuetz und G. Schultz: Ueber eine neue Bildung des Azobenzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)
(Eingegangen am 16. September; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die Untersuchungen des Einen¹⁾ von uns über das Diphenyl und seine Derivate und speciell die beigebrachten Aufklärungen der Constitution des Phenylamins $C_{12}H_{11}N_1$ von Hofmann²⁾ als Paramidodiphenyl und des Benzidins, $C_{12}H_8(NH_2)_2$, als Diparaamidodiphenyl veranlassten uns bei der fortgesetzten Untersuchung des Diphenyls unser Augenmerk zunächst auf die Darstellung sämtlicher Mono- und Diamidodiphenyle zu richten. — Von den durch die Theorie verlangten 3 Monoamidoderivaten sind bis jetzt 2 bekannt, das Phenylamin und der von Lueddens³⁾ dargestellte wahrscheinlich der Orthoreihe angehörende Körper.

Die Zahl der isomeren Diamidodiphenyle, welche die Spekulation voraussehen lässt, beträgt nicht weniger als 12. Davon würden 6 die beiden Amidogruppen in einem Benzolkerne enthalten (Diamidophenylbenzole), bei den anderen 6 wäre in jedem Kern eine Amidogruppe vorhanden (Amidophenylaniline).

Es sind bisher nur 2 Diamidoderivate des Diphenyls dargestellt worden, das Benzidin und das Diphenylin. Das erstere enthält in jedem Benzolkerne je eine Amidogruppe in der Parastellung zu dem Verbindungspunkt der beiden Kerne. Von dem Diphenylin kann nur angegeben werden, dass eine Amidogruppe in der Parastellung steht, ob die zweite in demselben Kerne oder in dem andern enthalten ist, bleibt noch der Untersuchung vorbehalten.

Wir erwarteten nun die 12 isomeren Diamidodiphenyle synthetisch aus Benzolderivaten darstellen zu können und zwar die Diamidophenylbenzole durch Behandeln eines Gemenges von einem Diamidobrombenzol (deren die Theorie 6 verlangt) und Brombenzol mit Natrium, die Amidophenylaniline aus den 3 Bromanilinen mit Natrium für sich oder mit einander combinirt. Diese Idee ist keine neue. In allen ausführlicheren Lehrbüchern der organischen Chemie, die nach dem Jahre 1866 erschienen sind, findet sich die Angabe, dass das gewöhnliche, (jetzt Para-) Bromanilin vom Schmelzpunkt 63^0 beim Behandeln mit Natrium in Benzidin übergeht. Diese Reaction wäre ein neuer Beweis dafür gewesen, dass das Benzidin Diparaamidodiphenyl ist. Beim Durchsuchen der einschlagenden Literatur fanden wir, dass diese Angabe der Lehrbücher auf ein von C. Glaser

1) Diese Berichte V, 682, VI, 415, VII, 52, IX, 547. Annalen 174, 201.

2) Jahresbericht 1862, 344.

3) Diese Berichte VIII, 870.

ausgeführtes Experiment zurückzuführen ist. Die hierauf bezügliche Notiz¹⁾ lautet:

„Nach der Kekulé'schen Interpretation der Constitution von Benzidin schien es mir wahrscheinlich, dass man das Benzidin auf demselben Wege würde erhalten können, den Fittig zur Darstellung des Diphenyls benutzt hat, nämlich durch Einwirkung von Natrium auf Bromanilin. Ein vorläufiger Versuch scheint diese Annahme zu bestätigen. Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Bromanilin erhielt ich Bromnatrium und nach dem Verdünnen der Lösung mit viel Alkohol und Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag, der alle Eigenschaften des schwefelsauren Benzidins besass.“

Wir glaubten zunächst diesen Versuch wiederholen zu müssen. Das in Anwendung kommende Bromanilin war auf die bekannte Methode durch Versetzen einer gesättigten wässrigen Lösung von Acetanilid mit Bromwasser und Verseifen des ausgefallenen rohen Bromacetanilids mit Salzsäure erhalten, von Tribromanilin und Dibromanilin gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die schön ausgebildeten, nahe rein weissen Octaeder zeigten den Schmelzpunkt 63°. Zu Pulver zerrieben wurde es durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet. Als Lösungsmittel bedienten wir uns wie C. Glaser des Aethers. Derselbe war von Alkohol frei, hatte längere Zeit über Chlorcalcium und dann 2 Monate über Natrium gestanden. Er entwickelte nun mit Natrium keinen Wasserstoff mehr, und blieben die Natriumscheiben vollständig blank.

Zu unserm Versuch benutzten wir 10 gr. Bromanilin und etwa das Doppelte der theoretisch berechneten Menge Natriums. Nach etwa 12 stündigem Stehen war eine Reaction bemerkbar, indem das Natrium anfang sich mit einer schwarzen Kruste zu bedecken. Das Gemisch stand 8 Tage und wurde dann der Untersuchung unterworfen.

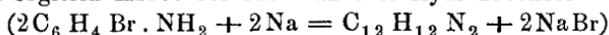
Zu diesem Behuf wurde die Flüssigkeit von dem Bromnatrium und unveränderten Natrium abfiltrirt, der Rückstand mehrmals mit Aether ausgewaschen und dann sämmtliche ätherischen Lösungen im Wasserbade der Destillation unterworfen. Es blieb im Destillationsgefäß eine schwarze schmierige Masse zurück, welche mit verdünnter Salzsäure von den organischen Basen befreit wurde. Die saure wässrige Lösung gab mit Schwefelsäure keinen Niederschlag des characterischen schwer löslichen Benzidinsulfats, sondern enthielt nur salzsaures Bromanilin.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1866, 310.

Der bei dem Behandeln mit Salzsäure bleibende, dunkle, theerartige Rückstand wurde mit Wasserdampf destillirt. Hierbei ging ein schön rother, eigenthümlich riechender Körper in Oeltropfen über, welche schon im Kühlrohr erstarrten. Er war unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in grossen, platten Nadeln, welche bei $66,5^{\circ}$ schmolzen und erwies sich vollkommen identisch mit Azobenzol.

Bei Anwendung von Benzol oder Toluol als Lösungsmittel an Stelle von Aether wurde ebenfalls Azobenzol erhalten, jedoch verlief hierbei die Reaction weniger schnell, obwohl das Gemenge 8 Tage am aufsteigenden Kühler gekocht wurde.

Unsere Beobachtung steht durchaus nicht im Widerspruch mit der von C. Glaser. Ob bei der Behandlung vom Bromanilin mit Natrium sogleich Azobenzol oder zunächst Hydrazobenzol



entsteht, welches sich dann durch Oxydation an der Luft in Azobenzol verwandelt, lassen wir vorläufig noch dahingestellt. Jedoch zweifeln wir nicht, dass Glaser wirklich Benzidin unter Händen gehabt hat, nur war dasselbe nicht direct aus dem Bromanilin, sondern indirect aus dem Azobenzol resp. Hydrazobenzol entstanden. Bekanntlich lagert sich ja letzteres beim Behandeln mit Säuren leicht (wie das homologe Hydrazotoluol in Tolidin) in Benzidin um.

Unsere sanguinischen Hoffnungen aus den Bromanilinen mit Natrium die Diamidodiphenyle darzustellen, haben nun freilich schon bei diesem ersten Versuch einen empfindlichen Stoss erlitten, jedoch wollen wir nicht unterlassen, auch die andern Bromaniline einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen.

368. R. Anschütz und G. Schultz: Ueber die Zersetzungsprodukte des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.,

Eingegangen am 16. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor einiger Zeit hat Graebe¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, dass das Phenanthrenchinon bei der Destillation mit Natronkalk neben geringen Mengen eines rothen Körpers fast quantitativ Diphenyl liefert. Indem wir beschäftigt waren uns nach Graebe's Vorschrift ein Präparat dieses Kohlenwasserstoffs zu verschaffen, bemerkten wir zu unserm Erstaunen, dass das Destillat keine Spur von Diphenyl enthielt. Es liess sich durch Destillation und Lösungsmittel 3 Körper zerlegen und zwar in

¹⁾ Annalen 167, 145.