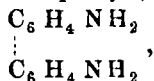


128. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Azo-, Azoxy- und Hydrazoverbindungen.

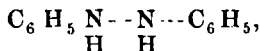
(Eingegangen am 14. März.)

Bekanntlich war es Zinin ¹⁾, welcher im Jahre 1845 durch Reduction des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Behandeln mit Schwefelsäure eine sehr charakteristische Base erhielt, die von ihm als Benzidin bezeichnet und sehr genau untersucht wurde. Zinin hielt den neuen Körper für ein directes Reductionsprodukt des Azobenzols, später (1863) jedoch wies A. W. Hofmann ²⁾ nach, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Azobenzol zunächst Hydrazobenzol gebildet wird, welches letztere unter dem Einflusse der Schwefelsäure in die oben erwähnte Base übergeht. Diese Reaction erhielt nun eine grössere Bedeutung, als Fittig ³⁾ gelegentlich seiner Arbeiten über das Diphenyl die interessante Entdeckung machte, dass bei der Reduction des bei 233° schmelzenden Dinitrodiphenyls ein Diamidodiphenyl entsteht, welches in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Benzidin übereinstimmt. Einige Zeit darauf konnte dann auch P. Griess ⁴⁾ auf dem entgegengesetzten Wege den Zusammenhang zwischen Benzidin und Diphenyl darthun, indem es ihm gelang, den genannten Kohlenwasserstoff durch Kochen des schwefelsauren Tetrazodiphenyls mit Alkohol neben Aldehyd und Stickstoff zu erhalten.

Die Bildung eines Diamidodiphenyls,



aus Hydrazobenzol,



ist nun eine jener merkwürdigen molekularen Umlagerungen, welche die Hydrazoverbindungen überhaupt unter dem Einflusse von Salzsäure (oder Schwefelsäure) zu zeigen scheinen. So liefert das Oxyhydrazobenzol ein Oxydiamidodiphenyl, die Hydrazobenzolsulfosäure ⁵⁾ eine Benzidinsulfosäure, das Hydrazophenetol (Ortho) wird nach Schmitt und Möhlau in Diorthoamidodiphenetol verwandelt. Aus Dimetabromhydrazobenzol entsteht nach der Untersuchung von Gabriel ein Dimetabromdiamidodiphenyl, das isomer mit dem von Fittig aus Dinitrodiparabromdiphenyl erhaltenen ist. Laubenheimer führte

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 36, 93.

²⁾ J. B. E. 1863, 424.

³⁾ Ann. Chem. 124, 277.

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. 101, 91.

⁵⁾ Ann. 137, 85 und 154, 211. Vgl. auch H. Limpricht, diese Berichte XI, 1048.

das Dimetachlorhydrazobenzol in Dimetachlordiamidodiphenyl über. P. Griess stellte aus Dimetahydrazobenzoëssäure Dimetaamidodiphenensäure dar. Endlich sind 3 Tolidine (Dimethyldiamidodiphenyle) bekannt, welche aus den verschiedenen Hydrazotoluolen gewonnen sind. (Jawovsky, Melms, Petrieff, Barsylowsky, A. Goldschmidt).

Da wir nun zu unseren Untersuchungen grössere Mengen von Benzidin und δ -Diamidodiphenyl aus Hydrazobenzol resp. Azo- und Azoxybenzol dargestellt haben, so hatten wir Gelegenheit, über diese letzteren Körper einige Erfahrungen zu sammeln, von denen wir in Folgendem die hauptsächlichsten kurz mittheilen wollen. Um Benzidin und sein Isomeres in hinreichender Menge zu erhalten, ist es nun durchaus erforderlich, von dem Azobenzol auszugehen, dieses durch Schwefelwasserstoff in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas Ammoniak in Hydrazobenzol überzuführen und letzteres durch Salzsäure zu zersetzen (Zinin, Städeler). Obwohl diese Methode schon eine sehr gute Ausbeute liefert, so haben wir es doch zuletzt vorgezogen, das Azobenzol direct in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in das Gemenge der Chlorüre der beiden Basen¹⁾ überzuführen, da wir fanden, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Azobenzol stets kleine Mengen des letzteren unangegriffen bleiben, resp. sich durch Oxydation des schon entstandenen Hydrazobenzols an der Luft regeneriren. Es ist nicht nöthig, hervorzuheben, dass durch den Einfluss des Zinnchlorürs sich zunächst Hydrazobenzol bildet, welches dann sogleich durch die freie Salzsäure die erwähnte Umlagerung erfährt.

Das Azoxybenzol liefert hingegen mit Schwefelwasserstoff nur Spuren von Hydrazobenzol, durch Zinnchlorür wird es aber fast vollständig in Anilin übergeführt, während nur kleine Mengen von Benzidin auftreten.

Was nun die Darstellung des Azobenzols anbetrifft, so giebt die Behandlung von Nitrobenzol in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (Werigo) unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln zwar eine gute Ausbeute an reinem Azobenzol, zur Bereitung grösserer Mengen haben wir jedoch, wie Rasenack²⁾ es vorgezogen, aus Nitrobenzol, alkoholischem Kali und Alkohol zuerst Azoxybenzol darzustellen und dieses in Azobenzol zu verwandeln. Die bei der Entstehung des Azoxybenzols schon von Mitscherlich, Zinin, Laurent und Gerhardt, Hofmann und Muspratt, Rasenack, Merz und Coray u. A. erhaltenen Nebenprodukte Anilin, Oxalsäure, schwarze, harzige Substanzen u. s. w. haben wir ebenfalls in reichlicher Menge isoliren können, und wollen wir auf dieselben an anderem Orte noch zurück-

¹⁾ Daneben entsteht auch etwas Anilinchlorhydrat.

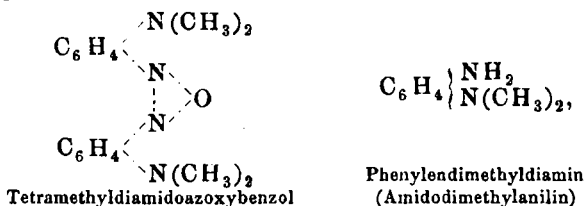
²⁾ Diese Berichte V, 364.

kommen. Das Auftreten der schwarzen, harzigen Substanzen, welche wohl den von W. Michler ¹⁾ untersuchten Körpern analog sind, kann durch Zusatz von Zinkstaub oder granulirtem Zink (Alexyeff) vermindert werden. Zur Reinigung des Azoxybenzols haben wir meistens nach Beendigung der Reaction den Alkohol und mit ihm noch Anilin und unverändertes Nitrobenzol abdestillirt und den Rückstand in Wasser gegossen. Der nach einiger Zeit aus der dunkelen Lösung sich abscheidende Krystallbrei wurde gesammelt, ausgewaschen, mit Säure von den letzten Antheilen von Anilin befreit und endlich in alkoholischer Lösung mit wenig rauchender Salpetersäure erwärmt. Hierdurch konnte mit Leichtigkeit reines Azoxybenzol in hinreichender Menge erhalten werden.

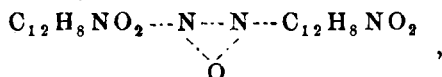
Um es in Azobenzol überzuführen, fanden wir es am geeignetsten, es mit Eisenfeile zu mengen und der Destillation zu unterwerfen. Es erfährt hierdurch eine vollkommene Umwandlung, während bei dem von Rasenack ²⁾ vorgeschlagenen Verfahren (Destillation mit Kochsalz) noch grössere Mengen von Azoxybenzol unzersetzt mit dem Azobenzol und Anilin übergehen.

Es ist oben erwähnt worden, dass das Azoxybenzol in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür der Hauptsache nach in Anilin verwandelt wird, während das Azobenzol neben wenig Anilin Hydrazobenzol und aus diesem α - und β -Diamidodiphenyl liefert.

Dieses verschiedene Verhalten scheint nun für die Azoxy- und Azoverbindungen ein allgemein gültiges zu sein. Unter Anderem soll hier nur hervorgehoben werden, dass C. Schraube ³⁾ bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf



und dass H. Wald ⁴⁾ unter denselben Bedingungen Benzidin aus Paradinitroazoxydiphenyl



erhielt.

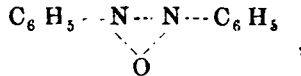
¹⁾ Diese Berichte VII, 420.

²⁾ A. a. O.

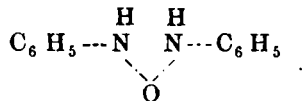
³⁾ Diese Berichte VIII, 619.

⁴⁾ Diese Berichte X, 137.

Um sich nun eine Vorstellung über den Verlauf dieser Reaction zu bilden, scheint uns die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Azoxybenzol,

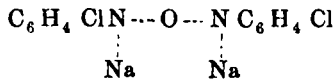


nur ein kleiner Theil des letzteren unter Abspaltung von Sauerstoff und Aufnahme von Wasserstoff in das Hydrazobenzol übergeführt wird, während der Hauptsache nach ein Zwischenprodukt (Hydrazoxybenzol) von der Constitution

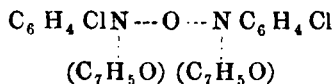


entsteht, das aber sogleich einen Zerfall in zwei Moleküle Anilin erleidet.

Für diese Anschauung finden wir eine Stütze in der Existenz einiger Verbindungen, welche von A. W. Hofmann und A. Geyger¹⁾ aus Chlornitrobenzol und Natrium und durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die so entstandene Natriumverbindung erhalten sind. Diese Substanzen



und

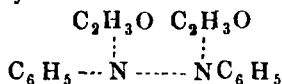


wären als Abkömmlinge des vielleicht nicht einmal existenzfähigen Hydrazoxybenzols zu betrachten und wurden auch von ihren Entdeckern als solche angesehen. Wir haben nun gleichsam zur Bestätigung dieser Ansicht Versuche darüber angestellt, ob die beiden Wasserstoffatome in dem Hydrazobenzol in der That durch Radicale vertretbar sind und zu diesem Zweck die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydrazobenzol studirt. Wie vorausszusehen war, gelang es uns, ein Diacetylhydrazobenzol darzustellen.

Diese Verbindung scheidet sich beim Behandeln des Reactionproduktes mit Wasser anfangs als ein gelbes, bald spröde werdendes Harz ab und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden. Sie bildet in reinem Zustande grosse, durchsichtige, etwas gelblich gefärbte Krystalle, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösen und bei 103° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte V, 917.

Durch eine Analyse derselben wurde die angenommene Formel



bestätigt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.38
H	5.97	6.08.

Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure wurde der neue Körper nicht verändert, concentrirte Säure hingegen führte ihn bei längerem Kochen in Benzidin über.

Zum Schluss sei es noch gestattet, auf einige Schmelzpunktregel-mässigkeiten aufmerksam zu machen, welche sich bei den Nitroderivaten und den daraus dargestellten Azo-, Azoxy-, Hydrazo- und Amido-verbindungen, sowie den entsprechenden Diphenylbasen zeigen.

Mit der Sauerstoffentziehung aus den Nitrokörpern steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen, die Hydrazoverbindungen schmelzen jedoch wieder niedriger als die Azo- und selbst als die Azoxyverbindungen (ausgenommen Hydrazobenzol) und die Amido-derivate selbst niedriger als die entsprechenden Nitrokörper. Einen höheren Schmelzpunkt jedoch hat wieder die Diphenylbase der Reihe.

In der folgenden kleinen Tabelle sind einige gut untersuchte Repräsentanten dieser Verbindungen zusammengestellt.

	Nitro-körper	Azoxy-körper	Azo-körper	Hydrazo-körper	Amido-körper	Diphenyl-base
Benzol . . .	3°	37°	68°	131°	8°	122°
Brom- } meta	56	111.5	125.5	107—109	18—18.5	152
benzol } para	127	175	205	130	64	?
Chlor- } meta	45	97	101	94	flüssig	163
benzol } para	83	155—156	183	122	70—71	?

129. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenylbasen.

III. Mittheilung.

(Eingegangen am 14. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ haben wir einer neuen Base Erwähnung gethan, welche sich neben Benzidin bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrazobenzol bildet und dieselbe als δ -Diamidodiphenyl bezeichnet. Diese Bezeichnung möchten wir nun auch in der Folge beibehalten, obwohl sich nach den Untersuchungen des Einen²⁾ von uns ergeben hat, dass die aus Diamidodiphenylsäure er-

¹⁾ Diese Berichte X, 1754.

²⁾ Ebendaselbst XII, 285.