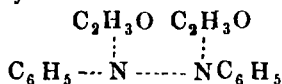


Durch eine Analyse derselben wurde die angenommene Formel



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.

haltene und als γ -Diamidodiphenyl aufgeführte Base diesen Namen nicht verdient, sondern Diamidofluoren ist. Wir hoffen, dass bald auf eine oder die andere Art ein neues Isomeres des Benzidins dargestellt werden wird, das dann an Stelle des ausgeschiedenen Diamidofluorens treten könnte.

Was nun die Darstellung des Benzidins und des δ -Diamidodiphenyls und die Trennung dieser beiden Isomeren anbetrifft, so sind wir nach mehreren Vorversuchen bei folgendem Verfahren stehen geblieben. Azobenzol wird in alkoholischer Lösung mit aus einer abgewogenen Menge Zinn hergestellten, salzsäurehaltigen Lösung von Zinnchlorür versetzt und längere Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Unter meist heftiger Reaction wird hierbei die Umwandlung schnell und vollständig bewirkt. Nach beendigter Einwirkung wird aus der grün gewordenen und öfters schon mit Krystallen angefüllten Lösung der Alkohol möglichst abdestillirt und der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und filtrirt. Der Rückstand enthält fast die ganze Menge des Benzidins als schwefelsaures Salz und wird nach gutem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser von Zinn möglichst befreit, mit Ammoniak in die freie Base übergeführt. Aus dem Filtrate werden durch Abdampfen und Filtriren die letzten Antheile von Alkohol und schwefelsaurem Benzidin entfernt, dann wird überschüssige Natronlauge zugesetzt und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers kann der Rückstand leicht durch einmaliges Fractioniren in Anilin und das bei 363° siedende δ -Diamidodiphenyl gespalten werden.

Die Menge des δ -Diamidodiphenyls beträgt etwa 30 pCt. von der des Benzidins und annähernd so viel, wie die des hierbei auftretenden Anilins, so dass es wohl als kein zufälliger Begleiter anzusehen ist. Obwohl es nach seinen Eigenschaften als eine wohl charakterisirte Base angesehen werden muss, die sich vollständig vom Benzidin unterscheidet, so haben wir es doch noch für nöthig gehalten festzustellen, dass es kein Zwischenprodukt zwischen Hydrazobenzol und Benzidin ist. Wir haben daher die neue Base einen Tag lang mit mässig concentrirter Salzsäure unter Rückflusskühlung gekocht und nach beendigter Einwirkung auf Benzidin geprüft. Wie zu erwarten war, hatte sich keine Spur der letzteren Base gebildet. Die Ausbeute an Benzidin lässt nichts zu wünschen übrig, es war meistens an Sulfat so viel erhalten, als die in Arbeit genommene Gewichtsmenge Azobenzol beträgt. Die beiden Isomeren unterscheiden sich nun sehr wesentlich von einander.

Das Benzidin ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in grossen, glänzenden, bei 122° schmelzenden Blättchen, die an der Luft ziemlich beständig und weit über 360° unter theilweiser Zersetzung flüchtig sind, das Isomere wird von

Wasser kaum gelöst und krystallisirt in langen, bei 45° schmelzenden Nadeln, die an der Luft und im Sonnenlichte leicht unter Bildung eines rothen Farbstoffes verharzen und sehr schwer ganz rein zu erhalten sind. Sein Siedepunkt wurde schon früher zu 363° angegeben.

Umgekehrt wie die freien Basen verhalten sich deren Sulfate in ihren Lösungsvermögen gegen Wasser, das schwefelsaure Benzidin, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$, ist in Wasser fast vollständig unlöslich; die entsprechende Verbindung der isomeren Base ist überaus leicht löslich in Wasser, wird sie vorsichtig mit Alkali versetzt, so fällt ein in Wasser ziemlich, in Säuren sehr leicht löslicher Niederschlag aus, welcher die Zusammensetzung $2(C_{12}H_{12}N_2) + H_2SO_4$ hat.

	Berechnet	Gefunden
SO ₃	17.16	17.26.

Durch einen Ueberschuss von Alkali wird natürlich die Base in Freiheit gesetzt.

Bemerkenswerth ist auch das verschiedene Verhalten der Chloride der beiden Basen. Zinin erhielt ein in Wasser leicht lösliches, in Blätchen krystallisirendes Benzidinchlorid, dem die Formel $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ zukommt, und das mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag eines Platindoppelsalzes lieferte, der beim Kochen leicht zersetzt wurde. Wir können diese Angaben vollständig bestätigen. Wird jedoch das Chlorid $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$ mit einem grossen Ueberschuss von Wasser behandelt, so erfährt es unter Abspaltung von 1 Mol. Salzsäure Zersetzung, und es entsteht nun ein aus Wasser in langen Nadeln krystallisirendes Salz, $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl$, das schwer in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure löslich ist.

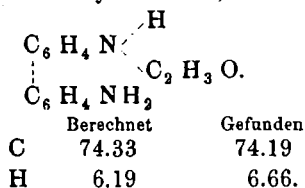
	Berechnet	Gefunden
Cl	16.09	15.89.

Im Gegensatz dazu ist das salzsaure δ -Diamidodiphenyl überaus leicht löslich in Wasser und kann nur und erst auch bei mehrwöchentlichem Stehen der wässerigen Lösung mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure krystallisirt erhalten werden. In diesem Zustande bildet es mehrere Centimeter lange, vollständig farblose Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen, mit Platinchlorid jedoch auch selbst bei Zusatz von Alkohol und Aether keinen Niederschlag erzeugen. Wird jedoch die mit Platinchlorid versetzte Lösung zum Kochen erhitzt, so tritt unter Abscheidung brauner Produkte Zersetzung ein.

Die Einwirkung von Eisessig auf Benzidin hat schon vor längerer Zeit J. Strakosch ¹⁾ studirt und dabei ein über 300° schmel-

¹⁾ Diese Berichte V, 236.

zendes Diacetylbenzidin erhalten. Bei der Wiederholung dieses Versuchs erhielten wir ebenfalls mit Leichtigkeit diese Verbindung, deren Reindarstellung keine Schwierigkeit darbietet, weil sie in allen Lösungsmitteln sehr schwer oder nahezu unlöslich ist. Ihren Schmelzpunkt haben wir bei 317° gefunden. Bei zwei Versuchen wurden aus je 50 g Benzidin und $\frac{1}{4}$ Liter Eisessig 52 g der Acetylverbindung erhalten. Die Mutterlaugen davon enthalten jedoch noch eine zweite Acetylverbindung, welche noch basische Eigenschaften besitzt, und welche mit Säuren sehr schwer lösliche, amorphe oder gelatinöse Niederschläge liefert; dieser Körper, der schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist und aus verdünntem Alkohol in langen, sternförmig gruppirten, bei 199° schmelzenden Nadeln anschießt, besitzt die Zusammensetzung eines Monacetylbenzidins,



Die mit Essigsäureanhydrid aus δ -Diamidodiphenyl erhaltene, bei 202° schmelzende Diacetylverbindung, welche aus verdünntem Alkohol in compacten Krystallen anschießt, wurde schon in der vorigen Mittheilung erwähnt.

	Berechnet	Gefunden
C	71.64	71.58
H	5.97	6.08.

Auch das Verhalten der beiden Basen gegen salpetrige Säure und die dabei auftretenden Zersetzungsprodukte zeigen aufs Neue ihre Verschiedenheit. Zunächst muss jedoch noch erwähnt werden, dass beide mit Leichtigkeit durch Salpetrigsäureäther in Diphenyl übergeführt werden.

Wird salpetersaures Benzidin mit salpetriger Säure gesättigt und die Lösung mit Alkohol und Aether versetzt, so kann die schon von Griess ¹⁾ erhaltene, salpetersaure Verbindung des Tetrazodiphenyls in langen, gelblich weissen Nadeln erhalten werden. Mit der wässrigen Lösung dieser Krystalle haben wir nun folgende Reactionen ausgeführt.

Wird dieselbe mit Jodwasserstoffsäure versetzt, so entsteht schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen ein in gelben, bei 202° schmelzenden Blättchen krystallisirendes Dijoddiphenyl, das bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure unter Freiwerden von Jod Parajodbenzoësäure liefert. Beim Versetzen mit einer alkoholischen Lösung

¹⁾ J. pr. Chem. 101, 91.

von Benzidin fällt ein brauner, beim Anzünden verpuffender Niederschlag, der auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Benzidin entsteht und eine dem Diazoamidobenzol analoge Verbindung der Diphenylreihe ist. Eine alkalische Lösung von Phenol erzeugt einen auf Zusatz von Salzsäure in braunen Flocken ausfallenden Farbstoff, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Alkalien ist und Seide schön ächt gelb färbt.

Wird aus dem Nitrat des Tetrazodiphenyls aus Benzidin das Sulfat dargestellt und die Lösung des letzteren mit Wasser gekocht, so entsteht das von Griess auf dieselbe Weise, und von Engelhardt und Latschinoff und später von O. Döbner aus Diphenyldisulfosäure erhaltene Diphenol (Schmelzpunkt 272°), hingegen liefert das δ -Diamidodiphenylsulfat beim Behandeln mit salpetriger Säure und Versetzen mit Alkohol und Aether ein braunes Oel (die wässrige Lösung der Tetrazoverbindung), welches beim Kochen mit Wasser in das von E. Lincke aus Phenolparasulfosäure erhaltene Diphenol (Schmelzpunkt 161°) verwandelt wird.

Die von uns angestellten Untersuchungen über diese aus den beiden Basen erhaltenen Dioxydiphenyle sind in der hierauf folgenden Mittheilung (über Diphenole) niedergelegt; die vorliegende Mittheilung sollte nur von Neuem den Beweis liefern, dass bei der Behandlung von Hydrazobenzol mit Salzsäure neben dem Benzidin und Anilin noch eine andere, isomere Base gebildet wird.

Strassburg i. E., den 12. März 1879.

130. H. Schmidt und G. Schultz: Ueber Diphenole.

(Eingegangen am 14. März.)

P. Griess ¹⁾ erhielt beim Kochen von Tetrazodiphenylnitrat aus Benzidin neben einer braunen, in Alkohol unlöslichen Substanz einen in weissen Nadelchen oder Schuppen krystallisirenden Körper, der in seinem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Phenol hatte, und den er als Diphenylalkohol $C_{12}H_8(OH)_2$ bezeichnete. Er gab von ihm an, dass er wenig in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol löslich, schmelzbar und unzersetzt zu verflüchtigen sei.

Einen Körper von der gleichen Zusammensetzung stellten einige Zeit darauf (1871) Engelhardt und Latschinoff ²⁾ durch Schmelzen der Diphenyldisulfosäure mit Aetzkali dar, unterliessen es jedoch die Eigenschaften des von ihnen erhaltenen Produktes näher anzugeben. Einige Jahre später (1873) wurde von E. Lincke ³⁾ durch Schmelzen

¹⁾ J. pr. Chem. 101, 92.

²⁾ Diese Berichte VI. 194.

³⁾ J. pr. Chem. N. F. 48.