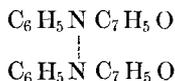


98. D. Stern: Zur Kenntniss des Hydrazobenzols und Benzidins.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXIV.]

Die Veränderungen, welche das Hydrazobenzol durch die Einwirkung der Chloride und Anhydride der Säuren erleidet, sind bis jetzt nur wenig untersucht worden. Einige Versuche, welche ich nach dieser Richtung hin angestellt habe, sind im Folgenden beschrieben.

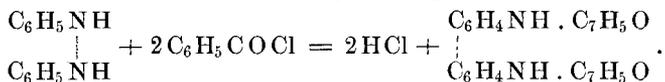
Dibenzoylbenzidin. Wenn man Hydrazobenzol mit Benzoylchlorid erwärmt, so bildet sich eine dunkle, in Wasser unlösliche Masse; mit Alkohol behandelt, löst sich dieselbe theilweise auf, während ein weisser krystallinischer Körper zurückbleibt. Letzterer ist in Alkohol, Aether, Säuren, Alkalien, Anilin und Chloroform unlöslich, kann aber aus kochendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden, und bildet bei langsamem Abkühlen schöne, farblose Nadeln, welche sich zu perlmutterglänzenden Blättchen vereinigen. Der Körper schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, sublimirt aber unzersetzt. Die Analyse führt zu der Formel $C_{26}H_{20}N_2O_2$, welche einem benzoylirten Hydrazobenzol



entspricht. Die Analyse ergab:

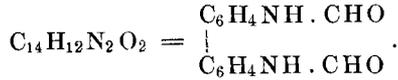
| | Berechnet | | Gefunden |
|----------|-----------|---------|----------|
| C_{26} | 312 | 79.59 | 78.92 |
| H_{20} | 20 | 5.10 | 5.34 |
| N_2 | 28 | 7.14 | 7.36 |
| O_2 | 32 | 8.17 | — |
| | <hr/> | <hr/> | |
| | 392 | 100.00. | |

Dieselbe Verbindung lässt sich auch durch Digestion von Benzidin mit Benzoylchlorid in einer Einschlussröhre bei einer Temperatur von 100^0 gewinnen. Man darf also wohl annehmen, dass das in erster Phase gebildete Benzoylhydrazobenzol durch die gleichzeitig auftretende Salzsäure in den Benzidinkörper übergeführt werde:



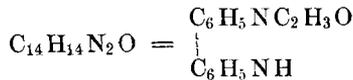
Diformylbenzidin. Hydrazobenzol mit Ameisensäure behandelt verwandelt sich in einen Körper, welcher ganz ähnliche Eigenschaften wie das Dibenzoylbenzidin besitzt. Er schmilzt ebenfalls bei einer sehr hohen Temperatur und sublimirt unzersetzt; er ist auch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und muss daher gleich-

falls aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden, aus welchem er in Form eines grauen krystallinischen Pulvers erhalten wird. Dieselbe Substanz lässt sich auch durch Behandeln von Benzidin mit Ameisensäure gewinnen. Die Analyse führte zu der Formel



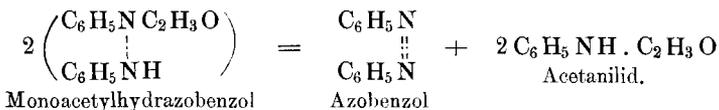
| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₁₄ | 168 | 70.00 | 69.26 |
| H ₁₂ | 12 | 5.00 | 5.28 |
| N ₂ | 28 | 11.66 | 11.57 |
| O ₂ | 32 | 13.34 | — |
| | <hr/> | <hr/> | |
| | 240 | 100.00. | |

Monoacetylhydrazobenzol. Diacetylhydrazobenzol ist bereits von Schmidt und Schultz ¹⁾ durch längeres Kochen von Hydrazobenzol mit Essigsäureanhydrid dargestellt worden. Wenn man aber die beiden Substanzen in der Kälte zusammenbringt, so beobachtet man Wärmeentwicklung, und es wird als Reactionsproduct eine krystallinische Masse erhalten, welche in kochendem Alkohol aufgelöst, in weissen Nadeln anschießt. Dieser Körper ist in Wasser, Alkalien und Säuren gar nicht und in Aether schwer löslich; er schmilzt bei 159°. Die Analyse zeigte, dass hier ein monoacetyliertes Hydrazobenzol vorlag:



| | Berechnet | | Gefunden |
|-----------------|-----------|---------|----------|
| C ₁₄ | 168 | 74.33 | 74.11 |
| H ₁₄ | 14 | 6.20 | 6.48 |
| N ₂ | 28 | 12.39 | 12.39 |
| O | 16 | 7.08 | — |
| | <hr/> | <hr/> | |
| | 226 | 100.00. | |

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich diese Verbindung in Diacetylhydrazobenzol. Benzoylchlorid führt das Monoacetylhydrazobenzol in das Dibenzoylbenzidin über. Unter dem Einflusse der Wärme spaltet sich das Monoacetylhydrazobenzol in Azobenzol und Acetanilid.



¹⁾ Schmidt und Schultz, Ann. Chem. Pharm. 207, 327.

Diese Umwandlung entspricht genau der bei dem Hydrazobenzol beobachteten, welches sich, nach den Beobachtungen von Prof. Hofmann, in Azobenzol und Anilin umsetzt. Bei der Destillation der Diacetverbindung war dem entsprechend die Bildung eines Diacetanilids zu erwarten: der Versuch ergab jedoch nur Acetanilid neben anderen Producten einer tiefgreifenden Zersetzung, welche ich nicht weiter verfolgt habe.

99. G. Merling: Ueber Belladonin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in dem soeben mir zugehenden Hefte dieser Berichte enthaltene vorläufige Notiz der HHrn. Ladenburg und Roth über Belladonin veranlasst mich, meine während der letzten Semester bei Bearbeitung dieses Alkaloids gemachten Erfahrungen mitzuthemen. — Die Untersuchung des Belladonins habe ich auf Veranlassung des Hrn. Professor Kraut im Laboratorium der technischen Hochschule zu Hannover begonnen und später im hiesigen Universitätslaboratorium wieder aufgenommen, die Arbeit aber mit längeren Unterbrechungen nur langsam fördern können. Ich bedaure aufrichtig, mit Hrn. Professor Ladenburg nochmals in Collision zu gerathen, vermag aber in dessen kurzer Notiz über Belladonin keinen Grund zu finden, die einmal begonnene Arbeit wieder zu verlassen, zumal die von mir erzielten Resultate in mehr als einer Beziehung vollständiger sind als die der HHrn. Ladenburg und Roth. Das Material zu nachstehenden Versuchen verdanke ich durch Vermittelung der HHrn. Professoren Kraut und Zincke den HHrn. E. Merck in Darmstadt, Gehe & Co. in Dresden und Apotheker Jung in Kirchhain.

Das Rohbelladonin des Handels bildet einen gelb- bis schwarzbraunen, dickflüssigen Syrup, welcher, wie schon durch die vorläufigen Versuche Kraut's festgestellt, aus einem Gemenge von Atropin mit Belladonin besteht. Die Trennung beider Basen geschah in allen Fällen durch anhaltendes Kochen mit concentrirtem Barytwasser, wodurch das Atropin zersetzt wird und in Lösung geht, während das Belladonin als braunes Harz unzersetzt und ungelöst zurückbleibt. Es gelang nicht, die Base in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Durch eine Reihe von zum Theil sehr umständlichen Operationen von allen fremden Bestandtheilen befreit und bei 100 bis 110° getrocknet stellt