

**297. E. Bandrowski: Ueber die Einwirkung zweibasischer organischer Säuren auf Hydrazobenzol.**

[Verlesen in der Sitzung der k. k. Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 20. März 1884.]

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Seite 981 des Beilstein'schen Handbuches liest man, dass organische Säuren ohne Wirkung auf Hydrazobenzol seien. Die Behauptung ist nicht richtig; dies beweisen die vor Kurzem publicirten Versuche Stern's<sup>1)</sup>, wonach Ameisensäure mit Hydrazobenzol ein Benzidinformiat liefert, auch zeigen meine unten beschriebenen Versuche, dass organische zweibasische Säuren auf Hydrazobenzol analog den anorganischen einwirken, d. h. in beiden Fällen das Hydrazobenzol zu entsprechenden Benzidinderivaten umgewandelt wird.

**Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid.**

Beide Körper innigst im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle gemengt, wurden im Oelbade bei etwa 120—130° durch 2—3 Stunden erhitzt. Die Reaktion beginnt schon bei 60°. Neben Wasserdämpfen entweicht ein charakteristisch riechendes, sehr zartes Sublimat von braungelber Farbe. Zuletzt befindet sich am Boden des Gefäßes eine feuerrothe, klebrige Masse; dieselbe wurde mit starkem Weingeist und Benzol extrahirt.

**A. Diphtalyldiparabenzidin (C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).**

Der ungelöste Rückstand — eine gelbe, amorphe, hoch schmelzende Masse — konnte aus siedendem Nitrobenzol in prächtig seideglänzenden, hochgelben, spiessigen Krystallen erhalten werden. Fünf untereinander stimmende Analysen ergaben im Mittel:

C	75.23 pCt.
H	3.72 »
N	5.55 »

welche Zahlen mit den von der Formel C<sub>32</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verlangten (C 75.20, H 3.52, N 5.49) zusammenfallen. Doch beweisen die unten angeführten Thatsachen, dass dem Körper die Formel C<sub>28</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (C 75.67, H 3.60, N 6.30) zukommt und dass derselbe als Diphtalyldiparabenzidin [Diphtalyldiimidodiphenyl]<sup>2)</sup> bezeichnet werden muss.

Der Körper schmilzt oberhalb 360°, lässt sich jedoch im Kohlen säurestromen fast ohne Zersetzung sublimiren. In gewöhnlichen Lösungs-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 379.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 2262.

mitteln ist er unlöslich, kann dagegen bequem aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt werden. Von kochendem Anilin wird er auch gelöst, gleichzeitig erleidet er eine Zersetzung. Dasselbe geschieht beim Erwärmen mit concentrirten Aetzlaugen; aus der Lösung wird durch Essigsäure eine hoch schmelzende, amorphe, unlösliche Säure gefällt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Diphtalyldiparabenzidin unter schwacher Erwärmung; die Lösung ist braunroth gefärbt und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen gelben amorphen Niederschlag aus. Wird jedoch die Lösung bis  $140^{\circ}$  erwärmt, so schlägt die braunrothe Farbe fast momentan in schmutziggriin über und damit ist auch eine totale Zersetzung der gelösten Verbindung eingetreten. Als Zersetzungsprodukte wurden Diparabenzidin, als Sulfat analysirt: C 50.25, H 5.38 statt C 51.06, H 4.96, und Phtalsäure (C 57.78 H 3.97, statt C 57.83, H 3.61) aufgefunden. Der Process verläuft quantitativ nach der Gleichung:



(Aus 2 g  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  wurden 1.1966 statt 1.2727 Benzidinsulfat erhalten.)

Der umgekehrte Vorgang, also die Synthese des Diphtalyldiparabenzidins aus Diparabenzidin und Phalsäureanhydrid liess sich leicht verwirklichen.

Diparabenzidin (Schmpkt.  $121^{\circ}$ ) und Phtalsäureanhydrid wurden im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle innigst gemengt und im Oelbade erwärmt. Das Gemenge schmilzt schon bei  $125^{\circ}$  unter Wasserabgabe, wie dies bereits von Schiff<sup>1)</sup> constatirt worden, doch besitzt das Reaktionsprodukt kein einheitliches Aussehen und konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Unterhält man dagegen die Reaktion bei  $200^{\circ}$ , so entsteht nach etwa zwei Stunden eine blassgelbe Masse, welche aus siedendem Nitrobenzol in den charakteristisch glänzenden, hochgelben, spiessigen Krystallen abgeschieden wurde. Die Analyse und alle Eigenschaften derselben lassen keinen Zweifel an ihrer Identität mit den aus Hydrazobenzol erhaltenen. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch. (Aus 2 g Benzidin wurden 2.384 des zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisirten Körpers gewonnen.)

Diphtalyldinitrodiparabenzidin  $\text{C}_{28}\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_4$ . Von rother rauchender Salpetersäure wird das Diphtalyldiparabenzidin unter geringer Wärmeentwicklung gelöst. Aus dieser Lösung fällt beim Verdünnen mit Wasser ein schmutziggelber Niederschlag zu Boden. Derselbe ist unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Nitrobenzol; aus dieser wird das Dinitroderivat durch Weingeist in weissgelben, kleinen Krystälchen gefällt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 832.

Die Analyse ergab:

		$C_{28}H_{14}(NO_2)_2N_2O_4$ verlangt
C	62.34	62.92 pCt.
H	3.23	2.62 »
N	10.52	10.48 »

Von conc. Schwefelsäure wird das Diphtalyldinitrodiparabenzidin bei etwa  $140^\circ$  in Phtalsäure und wahrscheinlich ein Dinitrobenzidin zerlegt. Der Zersetzungsprocess wird später näher untersucht.

B. Im Weingeist und Benzolextrakte wurde ausser viel harzähnlichen, rothgefärbten Körpern, ausser Azobenzol und Phtalanil, auch ein Körper vom Schmelzpunkt  $193-195^\circ$  aufgefunden. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die einen grünen Reflex zeigen, löst sich schwer in Weingeist, leicht in Aether, Benzol und Chloroform.

Die Analyse ergab:

C	75.25 pCt.
H	4.38 »
N	6.35 »

also Zahlen, welche wohl mit der Formel  $C_{28}H_{16}N_2O_4$  (C 75.67, H 3.60, N 6.30) stimmen. Berücksichtigt man die Thatsache, dass bei der Einwirkung unorganischer Säuren auf Hydrazobenzol zwei isomere Benzidine entstehen<sup>1)</sup>, so gelangt man zu dem wahrscheinlichen Schlusse, dass dasselbe auch in Gegenwart organischer Säuren geschieht, dass also der bei  $193^\circ$  schmelzende Körper wohl das Diphtalyl des Paraorthobenzidins sein könnte. Dieser Schluss bedarf jedoch weiterer Beweisgründe. Der Körper vom Schmelzpunkt  $193^\circ$  soll demnach genauer studirt und zuletzt synthetisch aus Paraorthobenzidin und Phtalsäureanhydrid zu erhalten gesucht werden.

Zuletzt einige Angaben betreffs der Ausbeute der aus Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid gebildeten Körper:

I) 5 g Hydrazobenzol (1 Mol.) + 4.02 Phtalsäureanhydrid,  $C_8H_4O_3$ , (1 Mol.) gaben 1.6 g = 32 pCt. (auf Hydrazobenzol bezogen)  $C_{28}H_{16}N_2O_4$  (Dipara).

II) 5 g  $C_{12}H_{12}N_2$  + 8.04  $C_8H_4O_3$  (2 Mol.) gaben im Mittel aus 3 Versuchen 3.07 g = 61.27 pCt.  $C_{28}H_{16}N_2O_4$  (Dipara).

III) 5 g  $C_{12}H_{12}N_2$  + 12.06  $C_8H_4O_3$  (3 Mol.) lieferten 2.988 g = 59.76 pCt.  $C_{28}H_{16}N_2O_4$ . Im Wasserextrakte befanden sich 4.3892 Phtalsäure, entsprechend 3.9012 Phtalsäureanhydrid.

Diese Versuche beweisen auch, dass Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid wirklich im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle reagiren..

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207.

## Hydrazobenzol und Oxalsäure.

Ein innigst verriebenes Gemenge von Hydrazobenzol und entwässerter Oxalsäure (im Verhältnisse von 1 auf 2 Moleküle) wurde im Wasserbade erwärmt. Schon bei etwa 50° stellt sich plötzlich eine energische Reaktion ein. Die Temperatur steigt bis 150°; es entweichen enorme Mengen Wasserdampf neben dem gelben charakteristisch riechenden Sublimat. Die heftige Reaktion dauert sehr kurz und dann findet man am Boden des Gefäßes eine violettschwarze halb geschmolzene Masse. Um die Reaktion vollständig zu Ende zu bringen, wurde das Kölbchen im Oelbade durch 2 Stunden bis 130—140° erhitzt und nach dem Erkalten der Kolbeninhalt mit Weingeist gekocht; derselbe färbt sich tief kirschroth, es bleibt jedoch viel Ungelöstes, welches so lange mit frischem Weingeist extrahirt wurde, bis das Filtrat nur schwach gefärbt erschien. Auf dem Filter blieb eine violettgraue krystallinische Masse, welche — da sie in allen Lösungsmitteln unlöslich ist — direkt analysirt wurde.

Drei verschiedene Präparate gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
C	64.19	64.29	64.22	64.23 pCt.
H	4.85	4.75	4.95	4.85 »
N	9.62	9.76	9.60	9.66 »

woraus die Formel  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  mit ziemlicher Genauigkeit ( $C = 64.86$ ,  $H = 4.05$ ,  $N = 9.46$  pCt.) abgeleitet werden kann.

Der neue Körper zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen; ist unlöslich in verschiedenen Lösungsmitteln, wird jedoch von concentrirter Schwefelsäure besonders leicht beim Erwärmen im Wasserbade gelöst. Die Lösung ist intensiv grün gefärbt und fällt daraus nach Wasserzusatz ein violettgrauer amorpher Niederschlag; derselbe unterscheidet sich wesentlich vom ursprünglichen Körper; namentlich liefert er mit verdünnten Aetzlaugen intensiv dunkelrothe Lösungen. Durch Zinkstaub werden diese rasch entfärbt, nehmen jedoch beim Luftzutritt ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Der Farbenwechsel kann beliebige Male wiederholt werden.

Wird die Schwefelsäurelösung des ursprünglichen Körpers bei etwa 160° erhitzt, so tritt eine Zersetzung ein; es entweicht Kohlenoxyd, die grüne Farbe weicht einer tief violetten; beim Verdünnen mit Wasser werden allmählich dunkelviolette Flocken einer neuen krystallinischen Verbindung abgeschieden. Diese löst sich leicht in Wasser, Weingeist, Alkalien und Säuren; die Lösungen sind tief violett, entfärben sich jedoch mit Zinkstaub, wobei sie vorübergehend intensiv grün werden. Bei der Rückoxydation tritt der umgekehrte Farbenwechsel auf.

Um die Zugehörigkeit des Körpers  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  zu ermitteln, wurde derselbe mit dem zehnfachen Gewicht Zinkstaub aus einer Röhre destillirt. Ausser Cyanwasserstoff, Ammoniak und anderen nicht definirbaren Produkten wurde im Destillate das Diparabenzidin, und zwar in beträchtlicher Menge, aufgefunden. Dieses Verhalten scheint zu beweisen, dass der Körper  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  ein Benzidinabkömmling ist.

Der Körper  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  ist nicht das einzige Produkt der Reaction zwischen Hydrazobenzol und Oxalsäure; im Alkoholextrakte befindet sich ein anderer, gut krystallisirter Körper, dessen Analyse mir bisher keine gut stimmenden Zahlen lieferte.

Weitere Versuche sind im Gange und hoffe ich über dieselben in Bälde referiren zu können.

Analytisches Laboratorium der k. k. gew. techn. Akademie zu Krakau, Mai 1884.

### 298. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure auf Malonsäureester.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 11. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahrgang XV dieser Berichte S. 2841 haben wir die Absicht ausgesprochen, mehrfach halogensubstituirte organische Verbindungen auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen, worauf wir eine ausführliche Mittheilung über den aus Chloroform und Natriummalonsäureester entstehenden Dicarboxylglutaconsäureester folgen liessen <sup>1)</sup>. Nach dieser Untersuchung erschien es uns wünschenswerth, die verschiedenen bisher unbekanntes aber theoretisch möglichen Isomeren der Glutaconsäure und der Brenzcitronensäuren darzustellen. Dazu gehören zwei verschiedene Trimethyldicarbonsäuren. Die Synthese

einer dieser Säuren, welcher die Formel  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{C} \\ \text{CH}_2 \diagup \end{array} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$  zukommt

und die wir als  $\alpha$ -Trimethyldicarbonsäure bezeichnen wollen, ist in der Zwischenzeit von Perkin ebenfalls nach unserer Methode ausgeführt worden. Wir suchten daher die  $\beta$ -Trimethyldicarbonsäure,  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagdown \text{CH} \text{---} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{COOH} \end{array}$ , zu bekommen und studirten zu

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 222, 249.