

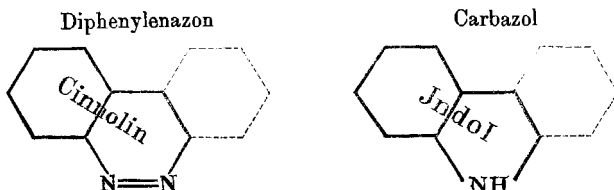
499. Ernst Täuber: Ueber Diphenylenazon, einen neuen, ringförmig geschlossenen, stickstoffhaltigen Atomcomplex.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Am Anfange dieses Jahres ¹⁾ berichtete ich über die Darstellung eines *o*-Dinitrodiphenyls aus Benzidin und eine Synthese des Carbazols aus jener Verbindung. Dasselbe Dinitrodiphenyl hat mir jetzt zur Synthese stickstoffhaltiger Verbindungen gedient, deren einfachster folgende Constitutionsformel zukommt:

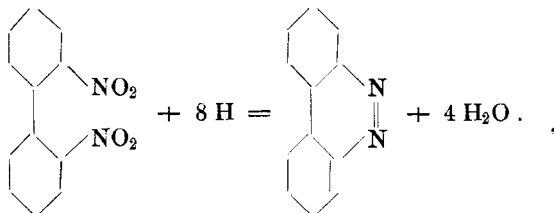


Ich nenne dieselbe »Diphenylenazon«. Ihre Formel erinnert wohl zunächst an diejenige des Phenanthrens, von der sie sich durch Ersatz der beiden mittleren CH-Gruppen durch zwei Stickstoffatome ableitet sodann lässt die Formel Beziehungen zum Cinnolin erkennen, das Diphenylenazon verhält sich zu diesem wie das Carbazol zum Indol;



endlich kann man die Verbindung als ein ringförmig geschlossenes Azobenzol betrachten.

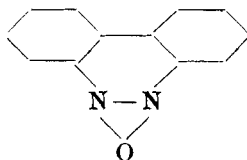
Das Diphenylenazon wird durch alkalische Reduction des *o*-Dinitrodiphenyls gewonnen. Wie die Nitrogruppen zweier Moleküle Nitrobenzol bei der alkalischen Reduction unter Bildung eines Moleküls Azobenzol auf einander reagiren, so treten die beiden Nitrogruppen eines Moleküls *o*-Dinitrodiphenyl mit einander in Reaction, indem sie eine Azogruppe bilden und vermittelt dieser eine neue Ringschließung bewirken:



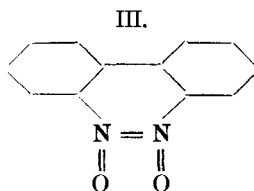
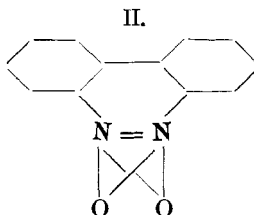
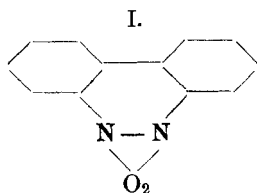
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 197 ff.

Wie sich wohl voraussehen liess, zeigt die so gewonnene Verbindung, eine ausgesprochene Base, mit Azobenzol kaum irgend welche Aehnlichkeit. Besonders abweichend von diesem ist ihr Verhalten gegen Reductionsmittel. Alkalische Reductionsmittel sind ohne Wirkung, saure reduciren zur Hydrazoverbindung, die selbst durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure nicht weiter verändert wird.

Das Diphenylenazon ist übrigens nicht die einzige Verbindung, die bei der angedeuteten Reaction aus *o*-Dinitrodiphenyl erhalten wird. Bei mässiger Einwirkung von Zinkstaub auf die alkoholisch-alkalische Lösung des Nitrokörpers oder durch Anwendung der berechneten Mengen Natriumamalgam gewinnt man zwei sauerstoffhaltige Zwischenproducte, ein Monoxyd, dessen Constitution zweifellos diese ist:



und ein Dioxyd, für dessen Constitution folgende Formelbilder in Betracht kommen:



Welche von den 3 Formeln die richtige ist, muss vorläufig unentschieden bleiben, weitere Möglichkeiten aber wurden durch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult und durch die Ueberführung des Dioxyds in das Hydrazon mittelst Zink und Salzsäure ausgeschlossen.

Das Monoxyd, welches auch noch basische Eigenschaften besitzt, entspricht dem Azoxybenzol, für das Dioxyd indessen scheint bisher noch kein Analogiefall vorzuliegen. Beide Oxyde gehen bei der

weiteren alkalischen Reduction in die sauerstofffreie Base über, deren Molekulargrösse gleichfalls nach der Gefrierpunktmethode ermittelt wurde.

Das Diphenylenazon ist ein Chromogen. Wohl nur in diesem Verhalten zeigt es eine gewisse Aehnlichkeit mit Azobenzol.

Alle Verbindungen dieser Gruppe besitzen ein grosses Krystallisationsvermögen.

Ich gehe nun zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen und ihrer Darstellungsmethoden über.

Diphenylenazondioxyd.

5 g *o*-Dinitrodiphenyl werden in 100 ccm 90procentigen (nicht absoluten) Alkohols heiss gelöst, zu der siedenden Lösung werden 3 ccm 40procentige Kalilauge auf einmal und 15 g Zinkstaub in kleinen Portionen unter Umschütteln innerhalb 10 Minuten hinzugefügt. Das Gemisch wird sodann noch unter häufigem Schütteln etwa 25 Minuten am Rückflusskühler kräftig gekocht und endlich heiss filtrirt. Beim Erkalten des Filtrats scheiden sich reichlich Krystallblättchen aus, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle rein erhalten werden. Die Ausbeute beträgt etwa 25 pCt. der Theorie.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_2$
H	4.2	3.77 pCt.
C	67.75	67.92 »
N	13.3	13.2 »

Eine in Phenol nach Raoult ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab sehr annähernd die für obige einfachste Formel berechnete Zahl

Gefunden	Berechnet
207	212

Das Diphenylenazondioxyd krystallisirt aus absolutem Alkohol in glänzenden Blättchen, die nur in dicker Schicht einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in Nadelchen. Durch Behandlung mit überschüssigem 3 proc. Natriumamalgam wird sie in methylalkoholischer Lösung zu Diphenylenazon reducirt.

In Wasser ist das Dioxyd unlöslich, spurenweis löst es sich in conc. Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder aus der Lösung abgeschieden. Ein ganz geringer Grad von Basicität ist also auch bei dem Dioxyd bereits zu erkennen. In Ligroin und kaltem Alkohol ist das Dioxyd äusserst schwer, ein wenig leichter in Aether und kaltem Eisessig, noch etwas leichter, wengleich noch immer schwer in siedendem Alkohol, in Benzol und Toluol löslich. Heisser Eisessig

löst die Verbindung ziemlich leicht, sehr leicht löslich ist sie in Chloroform und in Phenol.

Das Dioxyd schmilzt bei 240° unter Zersetzung, beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es.

Diphenylenazonmonoxyd.

Die Mutterlaugen des Dioxyds enthalten das Monoxyd, das nur mit einiger Mühe in reinem Zustande gewonnen wird. Die Trennung von noch vorhandenem Dioxyd kann man auf Grund der verschiedenen Basicität und der verschiedenen Löslichkeit beider Verbindungen in Wasser und in Alkohol bewirken.

Die vereinigten Mutterlaugen des Dioxyds werden mit etwa dem 4fachen Volumen Wasser versetzt und dann mit Thierkohle gekocht bis fast aller Alkohol verjagt ist. Die heiss filtrirte farblose Lösung scheidet beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab, die aber noch nicht rein sind. Dieselben werden abgesaugt und in möglichst wenig siedendem absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt noch eine kleine Quantität Dioxyd aus, während das Monoxyd in Lösung bleibt. Das letztere wird aus der Lösung wieder gewonnen, indem man Wasser zufügt und bis zur beginnenden Trübung einkocht. Das nach völligem Erkalten wieder abfiltrirte Monoxyd löst man noch zweimal in 20proc. Salzsäure bei gelinder Wärme und fällt die filtrirte Lösung mit Wasser. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol wird endlich die Verbindung rein gewonnen in langen, seidenglänzenden feinen Nadeln von schwach gelber Farbe, die bei 152° ohne Zersetzung schmelzen. Es leuchtet ein, dass bei dem sehr umständlichen Reinigungsverfahren die Ausbeute nur eine geringe sein kann.

Das Diphenylenazonmonoxyd lässt sich auch erhalten, indem man *o*-Dinitrodiphenyl mit der berechneten Menge Natriumamalgam in Methylalkohol behandelt. Man löst zu diesem Zwecke 5 g Dinitrodiphenyl in 250 ccm Methylalkohol und versetzt die gekühlte Lösung allmählich mit 100 g 3proc. Natriumamalgam.

Wenn alles Amalgam verbraucht ist, fügt man etwas Wasser hinzu, verjagt den Holzgeist und hat mit dem in dem erkalteten Rückstande abgeschiedenen Rohproduct denselben Reinigungsprocess vorzunehmen, wie oben beschrieben wurde. Auch hier ist deshalb die Ausbeute an reinem Monoxyd eine ziemlich schlechte.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2O$
H	4.21	4.08 pCt
C	73.11	73.47 »

Aus dem oben Gesagten ergibt sich bereits, dass das Monoxyd eine schwache Base ist, die in concentrirten Säuren reichlich, in ver-

dünnten dagegen sehr wenig löslich ist. Die sauren Lösungen sind intensiv gelb. Durch Natriumamalgam wird auch dem in Methylalkohol gelösten Monoxyd der Sauerstoff vollends entzogen unter Bildung des Diphenylenazons.

Das Monoxyd ist unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol, Toluol und Eisessig und zerfiesslich in Chloroform.

Diphenylenazon.

Durch anhaltendes Kochen der Lösung von *o*-Dinitrodiphenyl in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Zinkstaub unter Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge kann man Diphenylenazon gewinnen, doch empfiehlt es sich mehr die Reduction mittelst Natriumamalgam auszuführen und zwar in folgender Weise:

5 g *o*-Dinitrodiphenyl werden in 200 ccm Holzgeist gelöst und die Lösung unter Wasserkühlung und fortwährendem Umschütteln innerhalb 45 Minuten mit 250 g 3 proc. Natriumamalgam versetzt. Nachdem man noch einige Zeit ohne äussere Kühlung weiter geschüttelt hat, giesst man die methylalkoholische Lösung vom Quecksilber ab, filtrirt sie und dampft sie bis auf ein geringes Volumen ein. Durch Zusatz von Wasser scheidet man die Base ab. Man löst sie nach dem Abfiltriren in etwa 10 proc. Salzsäure, verdünnt noch mit Wasser und fällt kalt mit Ammoniak. Die dadurch krystallinisch abgeschiedene Base krystallisirt man einige Male aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute beträgt ca. 2 g. Die Verbindung schmilzt bei 156° und siedet fast unzersezt über 360°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2$
H	4.80	4.44 pCt.
C	80.07	80.00 »
N	15.56	15.55 »

Die in Benzol nach Raoult ausgeführte Bestimmung der Molekulargrösse ergab annähernd die für obige Formel berechnete Zahl:

Gefunden	Berechnet
196	180

Das Diphenylenazon besitzt eine sehr grosse Krystallisationsfähigkeit. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, aus stärkerem Alkohol in flachen Prismen, am schönsten krystallisirt es aus Benzol, wobei mit Leichtigkeit Prismen von mehreren Centimetern Länge erhalten werden. Die Base ist hell grünlich gelb gefärbt, die Lösung in Säuren intensiv schwefelgelb.

Die Salze des Diphenylenazons sind nur in Lösung existenzfähig, dampft man z. B. die salzsaure Lösung ein, so entweicht alle Salzsäure und die Base bleibt als solche zurück.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung sind folgende: Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter in Aether, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, sehr leicht in Eisessig und noch leichter in Chloroform.

Alkalische Reductionsmittel sind ohne Einwirkung, dagegen wird das Azon durch Zink und Salzsäure übergeführt in das

D i p h e n y l e n h y d r a z o n.

Löst man 1 g Diphenylenazon in 50 ccm 8procentiger Salzsäure und versetzt die heisse, intensiv gelbe Lösung mit Zinkstaub, so wird sie sehr bald vollständig entfärbt und es entsteht ein reichlicher weisser Niederschlag des salzsauren Diphenylenhydrazons. Durch UmkrySTALLISIREN aus 8—10procentiger Salzsäure erhält man das Salz in feinen, weissen Nadelchen.

In Lösung ist das Salz ausserordentlich unbeständig; sobald kein Reductionsmittel mehr zugegen ist, tritt sofort wieder die gelbe Farbe des Azons auf. Da aber das salzsaure Hydrazon in 20procentiger Salzsäure fast unlöslich, das Azon aber leicht löslich ist, so hielt es nicht schwer, eine analysenreine Substanz zu gewinnen. Das Salz wurde, weil es sich beim Erwärmen sogleich dunkel färbt, über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum getrocknet. Die Salzsäurebestimmung, nach Carius ausgeführt, ergab den für die Formel $C_{12}H_{10}N_2$, HCl berechneten Salzsäuregehalt.

	Gefunden	Berechnet
HCl	16.70	16.70 pCt.

Die Base ist somit einsäurig.

Das salzsaure Salz ist übrigens nicht nur luft-, sondern auch sehr lichtempfindlich.

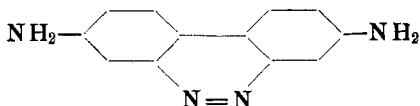
Wegen der grossen Oxydationsfähigkeit gelang es nicht, die Base in reiner Form zu erhalten; selbst die durch Uebergiessen des festen salzsauren Salzes mit Ammoniak gewonnene und sogleich im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Base erwies sich als fast reines Azon.

Entsprechend ihrer grossen Oxydationsfähigkeit reducirt die frisch gefällte Base Fehling'sche Lösung in der Kälte; ebenso wird Silberlösung kräftig reducirt.

Gegen Reductionsmittel ist die Verbindung ausserordentlich beständig, selbst anhaltendes Kochen mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, verdünnt wie concentrirt, schien nicht die geringste Wirkung auszuüben.

Diamidodiphenylenazon.

Durch energische und andauernde Behandlung von *m*-Dinitrobenzidin in alkoholisch alkalischer Lösung mit Zinkstaub oder besser durch Behandlung der methylalkoholischen Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam wird ein Diamidodiphenylenazon folgender Constitution gewonnen:



Als Darstellungsmethode empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Man löst 5 g reines *m*-Dinitrobenzidin in 250 ccm Methylalkohol (diese Menge ist zur vollständigen Auflösung erforderlich) und fügt, ohne Kühlung, da die Reaction träge verläuft, 300 g 3 procentiges Natriumamalgam innerhalb $\frac{3}{4}$ Stunden unter beständigem Schütteln hinzu. Die vom Quecksilber abgegossene filtrirte Lösung wird mit Wasser versetzt und der Methylalkohol verjagt. Der erkaltete Rückstand enthält eine rothbraune krystallinische Masse. Die letztere wird in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösung filtrirt, mit Ammoniak kalt gefällt, und der Niederschlag mehrere Male aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dabei kleine dunkelrothe Prismen von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4 + 2 H_2O$. 1 Molekül Krystallwasser verliert die zerriebene Substanz beim mehrtägigen Stehen über Schwefelsäure, das zweite Molekül durch kurzes (1 stündiges) Erwärmen auf 100° . (Gefunden 8.02 pCt. H_2O , berechnet für $C_{12}H_{10}N_4 + H_2O$ 7.9 pCt.)

Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 267° , nachdem sie bei 260° angefangen hat sich zu zersetzen.

Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{10}N_4$
H	5.15	4.80	4.76 pCt.
C	68.25	68.22	68.57 »
N	26.46	—	26.66 »

Das Diamidodiphenylenazon ist unlöslich in Ligroin, äusserst schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Aether, Benzol, Toluol, ziemlich schwer löslich in Chloroform und endlich leicht löslich in Alkohol.

Ihrer chemischen Natur entsprechend bildet die Verbindung zweierlei Salze, deren Lösungen verschieden gefärbt sind. In möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst sie sich mit grünlich grauer Farbe, indem nur die Amidgruppen durch Säure abgesättigt werden, auf weiteren Zusatz von Säure nimmt die Lösung nach und nach eine lebhaft rothviolette Färbung an, indem nun auch der stickstoffhaltige Kern Säure bindet und 3säurige Salze gebildet werden.

Das Diamidodiphenylenazon ist ein basischer Farbstoff, welcher tannirte Baumwolle mit der grünlich grauen Farbe der 2säurigen Salze anfärbt.

Sauerstoffhaltige Zwischenproducte wurden bei der alkalischen Reduction des *m*-Dinitrobenzidins bisher nicht beobachtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

500. Robert Behrend: Zur Umlagerung der Aldoxime.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Behandlung des Bisnitrosylparanitrobenzyl mit Kalilauge erhielten E. König und ich ¹⁾ neben dem α -Paranitrobenzaldoxim das bis dahin noch unbekanntes β -Paranitrobenzaldoxim. Die Versuche, diesen Körper auf dem von Beckmann angegebenen Wege durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die aetherische Lösung des α -Oxims zu gewinnen, gelangen nicht ²⁾. Wir fanden im Gegentheil, dass unter diesen Umständen gerade das β -Paranitrobenzaldoxim in das α -Oxim übergeführt wird. Kurz nach Veröffentlichung dieser Resultate theilte Hr. Professor H. Goldschmidt mir brieflich mit, dass das β -Paranitrobenzaldoxim dennoch auf dem gewöhnlichen Wege erhalten werde, man brauche nur die ätherische Lösung des α -Oxims mit Chlorwasserstoff zu sättigen und kurze Zeit stehen zu lassen. Ich habe seiner Zeit sofort einige Versuche zur Erklärung dieser scheinbaren Widersprüche angestellt, über die ich nach dem nunmehr erfolgten Erscheinen der Veröffentlichung Goldschmidt's ³⁾ kurz berichten möchte. Die Versuche ergaben eine vollkommene Bestätigung der Angaben sowohl Goldschmidt's als auch der unsrigen.

Bei unseren früheren Versuchen hatten wir genau wie bei der Darstellung des β -Benzaldoxims gearbeitet, d. h. besten käuflichen Aether verwendet und auf völlige Sättigung mit Chlorwasserstoff kein Gewicht gelegt. Die ätherische Lösung des α -Benzaldoxims scheidet unter diesen Umständen bereits sehr bald nach Beginn der Salzsäure-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 263, 347 ff.

²⁾ a. a. O. 351.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2549.