

Bisweilen entstand auch, jedoch unter nicht genau zu ermittelnden Bedingungen, beim Destilliren der erwähnten, erst stark alkalischen, dann angesäuerten Lösung eine kleine Menge von Diphenylsulfon (Schmp. 128°), dessen Bildung sich ebenfalls nicht leicht erklären lässt.

Bemerkenswerth ist endlich das Verhalten des Condensationsproductes gegen höchst concentrirte Alkalilaugen. Beim Verreiben damit wird die weisse Substanz in einen intensiv gelben Brei eines Natron- bezw. Kali-Salzes verwandelt, welches, sofort auf Thon abgepresst, ein gelbes Pulver darstellt und eine ebenfalls intensiv gelbe Lösung erzeugt. Sowohl das feste Salz als auch seine wässrige Lösung kuppeln kräftig, regeneriren beim Ansäuern die ursprüngliche weisse Muttersubstanz, werden aber durch längere Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten unter Stickstoffentwicklung entfärbt.

Die Untersuchung dieses Condensationsproductes und seines farbigen Salzes, welches vielleicht einen Repräsentanten der Syndiazosulfone darstellen könnte, wird fortgesetzt.

58. A. Hantzsch und Martin Singer: Zur Kenntniss des Benzoyldiazobenzols.

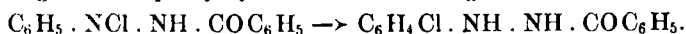
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Februar.)

Im Anschluss an unsere vorstehenden Versuche über Diazosulfone haben wir uns auch mit dem bisher einzig bekannten Repräsentanten der offenen Diazoketone, dem von E. Fischer durch Oxydation von Benzoylphenylhydrazin mittelst Quecksilberoxyd dargestellten Benzoyldiazobenzol, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot COC_6H_5$, beschäftigt. Auch hier haben sich freilich keine für die Stereochemie der Diazokörper bedeutsamen Resultate ergeben. Jedoch ist wenigstens ein bemerkenswerthes Resultat zu verzeichnen. Gelegentlich des erfolglosen Versuches, das Benzoyldiazobenzol durch Salzsäuregas zu isomerisiren, wurde die Bildung eines Chlorwasserstoff-Additionsproductes beobachtet, welches sich als Benzoylorthochlorphenylhydrazin, $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot NHCOC_6H_5$, erwies, da es sich glatt in Benzoësäure und Orthochlorphenylhydrazin spalten liess. Dieser eigenthümliche Vorgang ist wohl so zu deuten, dass sich die Salzsäure zuerst an die Gruppe $N : N$. hinzuaddirt, und zwar so, dass das Chlor in die Nähe des positiveren Phenyls und nicht in die des negativeren Carbonyls tritt:



Dieses primär anzunehmende Chlorstickstoffderivat wird jedoch nach mehrfach aufgefundenen Analogien sein Chloratom mit einem benachbarten Orthowasserstoffatom des Benzols auswechseln und so das obige *o*-Chlorphenylhydrazinderivat erzeugen:



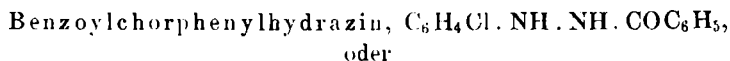
Leitet man in eine ätherische, mit Eis gekühlte Lösung von Benzoyldiazobenzol trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, entfernt hierauf die überschüssige Salzsäure durch Ausschütteln mit Eiswasser, so scheidet sich an der Berührungsstelle der ätherischen und wässrigen Schicht ein blendend weisser Krystallbrei ab, von dem durch Verdunsten des Aethers noch eine weitere Menge gewonnen werden kann. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, hat er den Schmp. 152° und ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}$.

Procente: C 63.27, H 4.47, N 10.90, Cl 14.40.

Gef. » » 63.36, 5.10, » 11.33, » 14.50.

Die Substanz reducirt als Hydrazinderivat energisch Fehling's Lösung; sie konnte danach nur



Chlorbenzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$,
sein. Zur Entscheidung dieser Frage und zugleich zur Bestimmung der Eintrittsstelle des Chlors in den Benzolkern wurde die Substanz mit concentrirter Salzsäure einige Stunden lang bei 100° digerirt. Die nach dem Erkalten in der sauren Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle waren frei von Chlor und erwiesen sich nach der Sublimation als reine Benzoëssäure. Auch der Aetherextract der sauren Lösung enthielt nur Benzoëssäure, nicht Chlorbenzoëssäure. Aus der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit wurde nach Abdampfen der überschüssigen Salzsäure und Entfärbung mit etwas Thierkohle durch Alkali ein anfangs schwer erstarrendes Oel gefällt, welches jedoch durch nochmaliges Aufnehmen mit Salzsäure durch Ammoniak krystallinisch vom Schmp. 48° erhalten und dadurch mit dem zuerst von Willgerodt dargestellten Orthochlorphenylhydrazin identificirt wurde.

Damit ist das Salzsäureadditionsproduct des Benzoyldiazobenzols als Benzoylorthochlorphenylhydrazin erwiesen.