

Vanillyliden-*p*-Aminoazobenzol. Aequivalente Mengen von Vanillin und *p*-Aminoazobenzol wurden in alkoholischer Lösung eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Reactionsproduct quantitativ in Form von kleinen, dunkelrothen Krystallen aus. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol besass der Körper den Schmelzpunkt 157°. Er ist in Benzol und Alkohol leicht löslich.

Die Analysenresultate stimmten vollkommen auf ein Product von der Formel:  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 72.63, H 5.13, N 12.69.

Gef. » 72.67, » 5.17, » 12.55.

Von den aliphatischen Aldehyden giebt mit *p*-Aminoazobenzol nur der Formaldehyd ein gelbes, in Alkohol und Benzol leicht lösliches, aus Schwefelkohlenstoff in gelben Krystallen sich ausscheidendes Condensationsproduct, aber in sehr geringer Ausbeute. Dieses schmilzt bei 196—200° und scheint der Formel:  $\text{CH}_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zu entsprechen.

Acetaldehyd, Oenanthol, Aceton reagirten garnicht.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der techn. Hochschule.

## 227. Franz Sachs und Croyden M. Whittaker: Ueber die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin durch Eisessig.

[Mittheilung aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1902.)

Die Mittheilung der HHrn. B. Rasso und K. Rülke, welche im März im Journal f. prakt. Chemie [2] 65, 97 erschienen ist, veranlasst uns, eine kleine Arbeit, welche im Wintersemester 1900/1901, also vor dem Erscheinen der ersten Arbeit von Rasso und Lummersheim<sup>1)</sup> ausgeführt wurde, zu publiciren. Auch wir wollten das von Homolka und Cornelius beschriebene Benzhydrazoin wieder darstellen, hatten dabei jedoch den gleichen negativen Erfolg, wie die HHrn. Rasso und Lummersheim. Bei dieser Arbeit konnten wir gleichfalls die jetzt auch von Rasso und Rülke aufgefundenene Thatsache feststellen, dass Hydrazobenzol durch Eisessig leicht in Benzidin umgelagert wird.

Ueber die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin durch organische Substanzen liegen bereits einige Angaben vor. Von diesen

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 131.

ist jedoch eine, nämlich die von Stern<sup>1)</sup> beobachtete Bildung von Dibenzoylbenzidin aus Hydrazobenzol und Benzoylchlorid auszuschleiden, da bei diesem Prozesse Salzsäure frei wird. Dagegen fand Stern<sup>1)</sup> gleichfalls, dass auch beim Erhitzen von Hydrazobenzol mit Ameisensäure das gleiche Product erhalten wird, wie aus Benzidin und Ameisensäure, nämlich  $\text{CHO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH.CHO}$ . Ferner erhielt Bandrowski<sup>2)</sup> aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazobenzol Diphtalylbenzidin, während die Bildung von Dibenzalbenzidin aus Benzaldehyd, Hydrazobenzol und Chlorzink wohl wieder freier Salzsäure zuschreiben ist; denn ohne dieses Condensationsmittel konnte Cléve<sup>3)</sup> nur Azobenzol erhalten.

Wir konnten nun, wie die HHrn. Rassow und Rülke, feststellen, dass Hydrazobenzol auch beim Kochen in Eisessiglösung in Benzidin-derivate bei völliger Abwesenheit von Mineralsäuren übergeht, zumal wenn man für die Bindung des entstandenen Benzidins Sorge trägt. Dies gelingt leicht, indem man zu der Lösung einen aromatischen Aldehyd giebt. Ein für das Benzidin sehr charakteristisches Derivat ist seine Verbindung mit *p*-Dimethylamidobenzaldehyd. Man erhält diese sehr leicht, wie dies schon Weil<sup>4)</sup> angegeben hat, wenn man die Lösungen von Benzidinsalzen mit Dimethylamidobenzaldehyd auch bei sehr starken Verdünnungen zusammenbringt, in Form von ziegelrothen, amorphen Niederschlägen, die sich auch bei Anwesenheit von ziemlich viel freier Mineralsäure bilden. Analysen dieses Productes lagen bisher nicht vor, da es in reiner Form nicht erhalten war. Die Salze dieses Dibenzalderivates, wie man sie z. B. beim Zusammengiessen der salzsauren Lösungen der Componenten erhält, lassen sich auch ohne Zersetzung nicht umkrystallisiren, dagegen haben wir für die freie Base, welche beim Kochen der alkoholischen Lösung von Benzidin und Dimethylamidobenzaldehyd sich als gelbes Pulver ausscheidet, ein Lösungsmittel finden können. Sie lässt sich aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiren und schmilzt nach mehrmaligem Umlösen und darauf folgendem Auskochen mit Alkohol bei  $317^\circ$ . Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man die Salze, die aus mineral-saurer Lösung ausgefallen sind, in alkoholischer Lösung mit Ammoniak behandelt und aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Die Verbindung ist aus einem Molekül Benzidin und zwei Molekülen Dimethylamidobenzaldehyd unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden; eine entsprechende Monobenzalverbindung zu erhalten, ist nicht gelungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 379 [1884].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1181 [1884].

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 45, 188 [1886].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3317 [1894].

Bis-4-dimethylamidobenzyliden-*p*,*p*'-diamidodiphenyl,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4-]_2$ .

0.1358 g Sbst.: 0.3998 g CO<sub>2</sub>, 0.0878 g H<sub>2</sub>O. — 0.1372 g Sbst.: 14.4 ccm N (16.5°, 752 mm). — 0.1231 g Sbst.: 13 ccm N (16°, 750 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 80.63, H 6.79, N 12.40.

Gef. » 80.27, » 7.25, » 12.03, 12.14.

Die Umlagerung des Hydrazobenzols in Eisessig in Gegenwart von Dimethylamidobenzaldehyd, die zu dem gleichen Körper führt, wird folgendermaassen bewerkstelligt. Man löst 2 g Hydrazobenzol (1 Mol.-Gew.) und 3.2 g *p*-Dimethylamidobenzaldehyd (2 Mol.-Gew.) in 30 ccm Eisessig und lässt am Rückflusskühler 2½ Stunden kochen. Die anfangs rothe Lösung wird dabei dunkel. Nach dem Abkühlen versetzt man bis zur Trübung mit Wasser, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt von den ausgeschiedenen Krystallen ab. Diese sehen orangeroth aus und schmelzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 60°; sie erwiesen sich als Azobenzol. Die Mutterlauge giebt beim Versetzen mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, welcher aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt wird; nach dem Ankochen mit Alkohol schmilzt er bei 318°. Er ist mit der oben beschriebenen Verbindung identisch und giebt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure neben Dimethylamidobenzaldehyd Benzidin, das durch sein Sulfat, das Chromat und den Schmp. 122° nachgewiesen wurde.

Auch ohne Zusatz von Aldehyden erfolgt die Umwandlung von Hydrazobenzol in Benzidin beim Erhitzen in Eisessig. Wenn man Hydrazobenzol, in der 10-fachen Menge Eisessig gelöst, drei Stunden im Sieden erhält, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, welche in allen Lösungsmitteln ausserordentlich schwer löslich sind und sich nur aus Eisessig umkrystallisiren lassen. Sie schmelzen bei 329—331° (corr.) und stellen das Diacetylbenzidin, CH<sub>3</sub>.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.CH<sub>3</sub>, dar. Für dieses ist zwar in der Literatur der Schmp. 317° angegeben, doch dürfte sich diese Zahl auf die nicht corrigirte Temperatur beziehen, da ein von uns durch einstündiges Erhitzen von Benzidin mit der 10-fachen Menge Eisessig dargestelltes Controllpräparat am gleichen Thermometer den Schmelzpunkt 330—331° (Faden bis 300° im Bad) zeigte. Die Bildung des Diacetylbenzidins aus Hydrazobenzol und Eisessig, die von den HHrn. Rassow und Rülke nicht erwähnt wird, ist wohl auf die längere Versuchsdauer zurückzuführen.