

Bis-phenylhydrazon des *m*-Nitrobenzaldivanillins,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} [\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH}) \cdot (\text{OCH}_3) \cdot (\text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2]$.

Zu 3 g *m*-Nitrobenzaldivanillin wurden in einem Kölbchen 20 ccm Eisessig und 5 ccm Phenylhydrazin zugegeben. Die Masse, die sich stark erwärmt hatte, wurde stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde der Inhalt des Kölbchens mit Wasser durchgeschüttelt, abgesaugt, mit Alkohol gekocht, vom Ungelösten heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Nach dem Erkalten wurde an demselben Tage abgesaugt und noch ein Mal auf dieselbe Weise aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, abgesaugt, 1½ Stunden im Toluolbade getrocknet und analysirt.

0.3137 g Stbst.: 0.7826 g CO_2 , 0.1457 g H_2O .

$\text{C}_{35}\text{H}_{31}\text{O}_6\text{N}_5$. Ber. C 68.02, H 5.06.

Gef. » 68.04, » 5.20.

Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 226° (corr.), ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, schwieriger in heissem Benzol, schwer löslich in heissem Aethylalkohol, heissem Aether, sehr schwer in heissem Ligroin.

Das Studium der in dieser Mittheilung beschriebenen Dialdehyde wird von mir fortgesetzt.

322. Joachim Biehringer und Albert Busch: Ueber eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 22. Mai 1902)

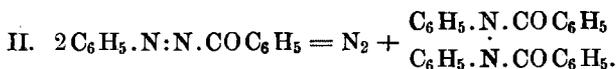
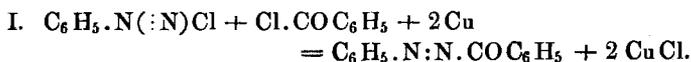
Für die Sandmeyer'sche Reaction der Diazokörper werden bekanntlich Kupferoxydulverbindungen oder nach der von Gattermann angegebenen Modification Säuren bezw. deren Alkalisalze unter Zusatz von feinvertheiltem Kupfer angewandt. Alle diese Verbindungen sind, wenn auch in verschiedenem Maasse, ionisirbar und reagiren, falls wir nur das Ende des ganzen Vorganges in's Auge fassen, mit der Diazoverbindung in der Art, dass ihr Anion an die Stelle der N_2Ac -Gruppe in der Letzteren tritt.

Neben dieser Hauptreaction treten jedoch, wenn auch in geringerem Maasse, noch andere Umsetzungen auf, welche sich vornehmlich in zwei Richtungen bewegen. Es ist dies einmal die Bildung von Diphenyl, welches als Nebenproduct bei einer Anzahl von Reactionen der Diazobenzolsalze auftritt und als Hauptproduct entsteht, wenn man Kupferpulver auf Diazobenzolsulfat in wässrig-alkoholischer

Lösung¹⁾ oder auf eine Lösung desselben in möglichst wenig Essigsäureanhydrid²⁾ einwirken lässt; die Ausbeute beträgt im ersten Falle bis 22, im anderen 50 pCt. der berechneten Menge. Dann aber sind als weiteres Nebenproduct der Reaction Azoverbindungen beobachtet worden, deren Menge, besonders bei der Einwirkung von Kupferchlorür auf *p*-Diazotoluolchlorid in salzsaurer Lösung, bis zu 10 pCt. der angewandten Base betragen kann³⁾.

Es schien daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Diazokörper auch mit nicht dissociirbaren, aber sehr reactionsfähigen organischen Verbindungen bei Gegenwart von Kupferpulver in Wechselwirkung treten könnten. Als solche empfahlen sich die Säurechloride, insonderheit das Benzoylchlorid, nachdem Acetylchlorid sich unter den eingehaltenen Bedingungen als zu vergänglich erwiesen hatte. Als wir nun Diazobenzolchlorid und Benzoylchlorid mit Kupferpulver in Wasser bei Gegenwart einer sehr geringen Menge überschüssiger Salzsäure in Reaction brachten, konnten wir nach den obigen Ausführungen entweder die Bildung von Benzophenon⁴⁾ oder von Benzoylazophenyl erwarten. Allein die Reaction verlief in anderem Sinne. Wohl fand Entwicklung von Stickstoff statt, aber die Menge desselben betrug nur die Hälfte des in der Diazoverbindung vorhandenen Stickstoffes und der dabei entstehende Körper erwies sich als Dibenzoylhydrazobenzol.

Man kann sich die Bildung des Letzteren etwa in der Weise denken, dass das Kupfer aus je einer Molekel Diazobenzolchlorid und Benzoylchlorid die Chloratome wegnimmt und die beiden Reste sich zu Benzoylazophenyl $C_6H_5.N:N.CO C_6H_5$ verbinden. Letzteres giebt dann die Hälfte seines Stickstoffes ab und liefert unter Zusammenschluss zweier Molekeln mittels der noch vorhandenen Stickstoffatome das Dibenzoylhydrazobenzol. Der Vorgang würde darnach folgenden Gleichungen entsprechen:



Genau in der gleichen Weise reagiren auch die Diazoverbindungen des *o*- und *p*-Toluidins mit Benzoylchlorid bei Anwesenheit von Kupferpulver.

¹⁾ L. Gattermann, diese Berichte **23**, 1226 [1890].

²⁾ E. Knoevenagel, diese Berichte **28**, 2049 [1895].

³⁾ H. Erdmann, Ann. d. Chem. **272**, 144 [1893].

⁴⁾ Vergl. auch den Austausch der Diazogruppe gegen Oxyalkyle beim Kochen von Diazoverbindungen mit Alkoholen.

I. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver.

15 g Anilin werden in 120 ccm absolutem Alkohol (99.8-proc.) gelöst und unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt. In diese Lösung lässt man bei 0–5° 10 g Amylnitrit langsam in kleinen Antheilen einfließen und rührt dabei das Ganze tüchtig mittels eines durch eine Turbine getriebenen Rührwerkes durch. Die Temperatur von +5° darf dabei nicht überschritten werden. Ist alles Amylnitrit zugelaufen, so lässt man die Flüssigkeit eine halbe Stunde im Eise stehen und giesst sie sodann in 400 ccm eiskalten Aether, worauf sich das Diazobenzolchlorid in rein weissen Blättchen ausscheidet. Man saugt Letzteres rasch auf einem Büchner'schen Trichter ab und löst es sofort, ohne es zu waschen, da ein geringer Säureüberschuss für die Einleitung der folgenden Reaction nothwendig ist, in 200–300 ccm eiskaltem Wasser. Dieser Lösung fügt man 23 g Benzoylchlorid zu, rührt kräftig und trägt während des Rührens Kupferpulver¹⁾, das in Wasser aufgeschlämmt ist, in kleinen Antheilen ein, solange noch Stickstoffentwicklung wahrzunehmen ist. Man rührt hierauf noch etwa eine halbe Stunde weiter, erwärmt dann die Reactionsflüssigkeit eine Stunde auf dem Wasserbade und macht sie nach dem Erkalten deutlich ammoniakalisch. Schüttelt man nun mit Aether aus, so bleibt die Benzoësäure, die aus dem nicht in Reaction getretenen Benzoylchlorid entstanden ist, als Ammoniumsalz in der wässrigen Flüssigkeit, während das Dibenzoylhydrazobenzol in die Aetherauszüge geht. Das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rohproduct wog 15–16 g.

Zur weiteren Reinigung wird das Letztere mit Ligroïn verrieben, filtrirt, auf dem Saugfilter mit kaltem Ligroïn, dann mit Petroleumbenzin behandelt, hierauf aus heissem Ligroïn umkrystallisirt, auf dem Filter mit Petroleumbenzin nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Dann wird die Substanz in heissem Alkohol gelöst und mit kochendem Wasser bis zur milchigen Trübung versetzt, worauf sie beim Erkalten in Krystallen anschießt.

Die Krystalle stellen je nach Art des Krystallisationsmittels Prismen oder perlmutterglänzende Blättchen mit dem Schmp. 161° (uncorr.) dar. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Aether, Chloroform und in siedendem Ligroïn; aus Letzterem scheiden sie sich beim Erkalten fast völlig wieder aus.

¹⁾ Das Kupferpulver war nach Gattermann's Vorschrift (diese Berichte 23, 1219 [1890]) bereitet. Die von Ullmann (diese Berichte 29, 1878 [1896]) empfohlene Kupferbronze »Naturkupfer C« erwies sich nicht für unsere Zwecke geeignet.

0.1154 g Sbst.: 0.3386 g CO_2 ¹⁾. — 0.1242 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 763 mm). — 0.1871 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 763 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 79.6, N 7.14.

Gef. » 80.0, » 7.05, 6.9.

Es sei noch erwähnt, dass wir bei einer Darstellung des Dibenzoylhydrazobenzols auch die entwickelte Stickstoffmenge bestimmt haben, und zwar auf folgende Weise. Eine dreihalsige Woulf'sche Flasche wurde auf der einen Seite mit einem Kohlensäureentwickler auf der anderen mit einem Ableitungsrohre verbunden, das in einer pneumatischen Wanne unter eine grosse, mit Wasser gefüllte Glasglocke mündete; durch den mittleren Hals der Flasche wurde ein Tropftrichter eingeführt. Die Flasche wurde mit der Diazolösung und dem Benzoylchlorid beschickt, Kohlensäure darüber geleitet, und dann sogleich durch den Tropftrichter aufgeschlämmtes Kupferpulver zugesetzt, solange noch Stickstoff entbunden wurde. Letzterer wurde in der Glocke aufgesammelt und die letzten Reste mittels Kohlensäure übergetrieben.

Aus den 15 g diazotirten Anilins und 23 g Benzoylchlorid wurden so 4100 ccm Gas bei 20° und 753 mm Luftdruck erhalten. Dasselbe enthielt in 98.8 ccm: 52.2 ccm CO_2 , 0.8 ccm O_2 , 45.8 ccm N_2 . Daraus ergibt sich die Stickstoffmenge nach Abzug des aus dem vorhandenen Sauerstoff berechneten Luftstickstoffs zu 1776.2 ccm = 2.013 g N, während die Stickstoffmenge in dem Diazobenzolchlorid, berechnet aus dem dazu angewandten Anilin, 4.516 g, also fast doppelt so viel betrug. Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht der vielen, nicht zu umgehenden Versuchsfehler, der unvollkommenen Abscheidung der Diazoverbindung durch Aether aus alkoholischer Lösung und der Löslichkeit der aufgesammelten Gase im Sperrwasser, eine befriedigende zu nennen.

Es folgt also daraus, dass, wie schon eingangs erwähnt, bei der Reaction von Diazobenzolchlorid mit Benzoylchlorid in Gegenwart

¹⁾ Da die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung bei den sämtlichen untersuchten benzoylirten Hydrazokörpern auf dem gewöhnlichen Wege trotz vielfacher Versuche stets zu hohe Werthe ergab, weil die Bildung von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs in keiner Weise zu vermeiden war, so mussten wir uns darauf beschränken, die Bestimmung des Kohlenstoffs nach dem Verfahren von Messinger (diese Berichte 21, 2910 [1888]) vorzunehmen. Indessen war auch bei dieser Methode die Bildung von Salpetersäure, neben geringen Mengen salpetriger Säure, nicht zu vermeiden. Wir erhielten erst brauchbare Resultate, als wir zur Absorption der Letzteren direct hinter dem Kolben, in welchem die Substanz mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt wurde, einen mit Wasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat einschalteten.

von Kupferpulver nur die Hälfte des Stickstoffs der Diazoverbindung abgegeben wird.

Darstellung des Dibenzoylhydrazobenzols aus Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid: Um die bei der obigen Reaction erhaltene Substanz zu identificiren, haben wir das bisher noch unbekannte Dibenzoylhydrazobenzol auf synthetischem Wege dargestellt und zwar in folgender Weise:

3.3 g Hydrazobenzol¹⁾ vom Schmp. 131° und 4 g Benzoësäureanhydrid wurden mit 15 ccm absolutem Alkohol (99.8-proc.) sechs Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde sodann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit kaltem Ligoïn angeschlämmt, abfiltrirt und mit Ligoïn und Petroleumbenzin nachgewaschen. Der erhaltene Rückstand wurde aus siedendem Ligoïn umkrystallisirt, die Krystalle, welche beim Erkalten der Lösung sofort ausfallen, auf dem Filter mit Petroleumbenzin nachgewaschen, in gelinder Wärme getrocknet und dann nochmals aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisirt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 161° (uncorr.).

0.0956 g Sbst.: 6.2 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.43.

Die Substanz stimmt mit dem aus Diazobenzolchlorid, Benzoylchlorid und Kupferpulver erhaltenen Körper in Bezug auf den Schmelzpunkt, die Krystallform und die Löslichkeitsverhältnisse vollkommen überein.

Es sei noch bemerkt, dass die Condensation von Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid bei Anwendung grösserer Mengen absoluten Alkohols auch im offenen Kolben am Rückflusskühler vorgenommen werden kann. Die Ausbeute ist indessen unter diesen Umständen weniger gut.

Darstellung der Isomeren des Dibenzoylhydrazobenzols.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass bei der Behandlung von Hydrazobenzol mit Benzoësäureanhydrid in alkoholi-

¹⁾ Die Annahme, dass die Hydrazoverbindungen des Benzols und Toluols sehr unbeständig seien, ist nach unseren Beobachtungen nur theilweise begründet. Das reine und trockne, aus Ligoïn umkrystallisirte Hydrazobenzol bleibt, wenn es vor dem Zutritt von Luft und Licht geschützt wird, wochenlang völlig farblos. Weniger haltbar ist indessen schon das *o*-Hydrazotoluol und am leichtesten veränderlich das *p*-Hydrazotoluol, welches sich sehr bald mit einer gelben Schicht von *p*-Azotoluol überzieht. Den Schmelzpunkt des *o*-Hydrazotoluols fanden wir in Uebereinstimmung mit Petriew's Befunde (diese Berichte 6, 557 [1873]) bei 165°, während Pospjechow (diese Berichte 20 R., 776 [1887]) 161° und G. Schultz (diese Berichte 17, 467 [1884]), der offenbar kein einheitliches Product unter den Händen hatte, 146° angiebt.

scher Lösung eine Umlagerung der Hydrazoverbindung zu Benzidin bezw. Diphenylin oder einem der Semidine eintritt, so haben wir zur Vergleichung auch die Benzoylderivate dieser Basen dargestellt. Sie wiesen aber, wie hier gleich vorgreifend bemerkt sei, sämmtlich ganz andere Eigenschaften auf.

Dibenzoylbenzidin. Von den Benzoylabkömmlingen des Benzidins ist das Dibenzoylbenzidin bereits durch D. Stern¹⁾ dargestellt worden, während das Monobenzoylderivat in einem Patente der Société anonyme des matières colorantes de St. Denis²⁾ beschrieben ist.

Das Dibenzoylbenzidin wird nach Stern durch Digeriren von Benzidin (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (2 Mol.) im geschlossenen Rohre bei 100° gewonnen, sowie bei Erwärmung von Hydrazobenzol mit Benzoylchlorid. In diesem Falle bewirkt die bei der Reaction frei werdende Salzsäure eine Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin, weil die Amidogruppen des Letzteren basischer sind als die Imidogruppen des Ersteren.

Wir haben das Dibenzoylbenzidin dargestellt, indem wir 5 g Benzidin (1 Mol.) mit 8 g Benzoylchlorid (2 Mol.) einfach auf dem Wasserbade in einer Schale erhitzen, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Das Reactionsproduct kochten wir mit Alkohol (96-proc.) aus, um unangegriffenes Benzidin und Benzoylchlorid zu entfernen, und erhielten so einen Rückstand von 11.5 g rohem Dibenzoylbenzidin. Dasselbe ist fast in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Phenol und Nitrobenzol, unlöslich. Es wurde in siedendem Phenol gelöst, aus dem es beim Erkalten auskrystallisirte, von dem erstarrten Phenol durch Zusatz einer reichlichen Menge Weingeist und Auswaschen mit diesem befreit und getrocknet.

Das Dibenzoylbenzidin krystallisirt aus Nitrobenzol, wie aus Phenol in farblosen Prismen mit abgeschrägten Enden und schmilzt bei 352°³⁾.

0.1190 g Subst.: 7.7 ccm (20°, 759 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.38.

Dibenzoyldiphenylin. Dasselbe ist ganz ähnlich dem Dibenzoylbenzidin hergestellt worden. 2.5 g Diphenylinbase wurden mit 5 g Benzoylchlorid, d. h. wenig mehr, als der auf $\frac{1}{2}$ Mol. berechneten Menge in einer Porzellanschale vermischt. Die Masse er

¹⁾ Diese Berichte 17, 379 [1884].

²⁾ D. R.-P. No. 60332 vom 21. April 1891 ab. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 3, 24.

³⁾ Der Schmelzpunkt ist auf Wood'scher Legirung bestimmt worden (vergl. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, 1. Bd., S. 116).

wärmte sich dabei bis auf 80—90° und gab Salzsäure ab. Sodann wurde noch kurze Zeit auf 100°, schliesslich auf dem Sandbade bis 140—150° erhitzt. Das erkaltete Reactionsproduct wurde mit Alkohol (96-proc.) ausgekocht, wobei eine amorphe, farblose Masse hinterblieb, die, nachdem sie mit Alkohol gewaschen und getrocknet war, das rohe Dibenzoyldiphenylin darstellte. Die Ausbeute betrug 3.7 g.

Man löst es in siedendem Nitrobenzol, lässt auskrystallisiren, setzt reichlich Alkohol (96-proc.) zur Krystallisationslösung und filtrirt das reine Dibenzoyldiphenylin ab, welches man mit kaltem Alkohol gut auswäscht.

Das so erhaltene Product bildet mikroskopische, Stärkekörnchen ähnliche Krystalle, welche im Schwefelsäurebade bei 276—278°, auf Wood'scher Legirung bei 277° schmelzen. Es ist in den meisten Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Chloroform, Ligroin, selbst in der Siedehitze schwer bzw. unlöslich; nur Nitrobenzol löst es beim Kochen.

0.1396 g Sbst.: 9 ccm N (11°, 743 mm). — 0.1988 g Sbst.: 12.6 ccm N (11°, 743 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.44, 7.38.

Monobenzoyl-*o*-Aminodiphenylamin. Das dazu verwandte *o*-Aminodiphenylamin (*o*-Semidin) ist aus käuflichem, von Dr. Schuchardt bezogenem Chlorhydrat nach folgender Methode¹⁾ dargestellt worden. Das salzsaure Salz ward in absolutem Alkohol angeschlämmt, mit ganz reiner, trockner, calcinirter Soda versetzt und mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde von der Soda und dem entstandenen Kochsalz abfiltrirt und das klare Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das so erhaltene *o*-Semidin schmolz bei 79—80° in Uebereinstimmung mit der Angabe Schöpfff's²⁾.

Die Benzoylirung desselben ist in der Art durchgeführt worden, dass 2.7 g von ihm (1 Mol.) mit 6 g Benzoylchlorid (2 Mol.) auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt wurden. Dabei bildet sich das Chlorhydrat der benzoylirten Base, und zwar dem Ergebnisse der Angabe gemäss des Monobenzoyl-*o*-Semidins.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Holzgeist oder Weingeist in Nadeln. Man löst es in Holzgeist, setzt Ammoniak zu und fällt die colloidal gelöst bleibende Base mit concentrirter Kochsalzlösung in der Kälte aus. Aus Holzgeist schießt sie in sehr schön ausgebildeten, farblosen, aber am Licht roth werdenden Krystallen an. Dieselben sind

¹⁾ Vgl. J. Maier, Studien über Ringcondensationen, Inauguraldissertation, Braunschweig 1901, S. 30.

²⁾ M. Schöpfff, diese Berichte 22, 3287 [1889].

monoklin, zeigen vorwiegendes Prisma, welches durch das schmale Klinopinakoid abgestumpft und durch —Hemipyramide mit —Orthodoma als Abstumpfung geschlossen ist.

Es schmilzt bei 112° und ist leicht löslich in Holz- und Weingeist, Aceton, Chloroform, weniger leicht in Aether und Ligroin.

0.1880 g Sbst.: 16.5 ccm N (15° , 747 mm).

$C_{19}H_{16}N_2O$. Ber. N 9.7. Gef. N 10.0.

Dibenzoyl-*p*-Aminodiphenylamin. Das *p*-Semidin wurde aus dem käuflichen, reinsten, ebenfalls von Dr. Schuchardt bezogenen Chlorhydrat des *p*-Aminodiphenylamins auf die beim *o*-Semidin beschriebene Weise in die freie Base übergeführt, welche in Uebereinstimmung mit der Angabe von O. Fischer und Hepp¹⁾ bei $66-67^{\circ}$ schmolz.

Zur Darstellung des Dibenzoyl-*p*-Aminodiphenylamins wurden 2.5 g Base (1 Mol.) und 5 g Benzoylchlorid (2 Mol.) in einer Porzellanschale mit einander vereinigt. Die Masse erwärmte sich auf $80-90^{\circ}$ und wurde auf dem Wasserbade noch eine Zeit lang weiter erhitzt. Das Reactionsproduct wurde dann in 50 ccm Holzgeist gelöst und zur Krystallisation stehen gelassen. (Ausbeute an krystallisiertem Körper ca. 2 g.) Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle in Weingeist gelöst, die Lösung ammoniakalisch gemacht und aus derselben die Base mit Wasser ausgefällt. Dieselbe krystallisirt aus Holzgeist in flachen, rechteckigen Tafeln vom Schmp. 203° (uncorr.).

0.1083 g Sbst.: 6.8 ccm N (15° , 740 mm).

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 7.14. Gef. N 7.15.

Da von den oben angeführten Dibenzoylproducten des Benzidins, Diphenylins und der Semidine keines mit dem Körper vom Schmp. 161° , der aus Diazobenzolchlorid, Benzoylchlorid und Kupferpulver einerseits, sowie aus Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid in absolut alkoholischer Lösung andererseits erhalten wurde, in Bezug auf die Eigenschaften, besonders den Krystallhabitus und Schmelzpunkt, identisch ist, so halten wir es dadurch für erwiesen, dass in den beiden letztgenannten Fällen thatsächlich das Dibenzoyl-Hydrazobenzol sich gebildet hat.

Der Beweis dafür, dass sich in der That bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid und seinen Homologen auf Benzoylchlorid in wässriger Lösung bezw. Suspension bei Gegenwart von Kupferpulver dibenzoylirte Hydrazoverbindungen und nicht etwa Benzidin- bezw. Tolidin-Abkömmlinge bilden, liess sich auch noch auf einem anderen Wege erbringen.

¹⁾ Diese Berichte 20, 2480 [1887].

Wir unterwarfen das Diazo-*p*-toluolchlorid, bei dem in Folge der besetzten Parastelle die Benzidinumlagerung ausgeschlossen ist, der gleichen Reaction. Dieselbe verlief genau in derselben Art und Weise wie beim Diazobenzolchlorid. Das entstehende Product, das Dibenzoyl-*p*-Hydrazotoluol, besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Dibenzoylhydrazobenzol; besonders sind beide Körper in den gleichen Lösungsmitteln gleich leicht bezw. gleich schwer löslich.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diazo-*p*-toluolchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver.

20 g *p*-Toluidin, welches man durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin sehr rein erhalten kann, wurden in 120 ccm absolutem Alkohol (99.8-proc.) gelöst und die Lösung in einer Kältemischung mit Salzsäuregas gesättigt. In die eiskalte Flüssigkeit wurden 24.1 g Amylnitrit in kleinen Portionen eingetragen und das Ganze nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit $\frac{1}{2}$ L kaltem Aether versetzt. Die Lösung wurde in einen geräumigen Scheidetrichter gegossen, gut durchgeschüttelt und etwa 10 Minuten sich selbst überlassen, worauf sich die Diazoverbindung des *p*-Toluidins als gelbliches Oel in unterer Schicht abschied, welche in 400 ccm einer eiskalten, gesättigten Kochsalzlösung¹⁾ abgezogen wurde. Durch kräftiges Rühren mittels einer Turbine wurden beide Lösungen gut mit einander vermischt und darauf zuerst 29 g Benzoylchlorid und dann so lange in Wasser angeschlämmtes Kupferpulver eingetragen, als noch Stickstoffentwicklung zu beobachten war. Nach viertelstündigem Rühren wurde das Reactionsgemisch auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde erwärmt und langsam abkühlen gelassen. Hierauf wurde die Flüssigkeit deutlich ammoniakalisch gemacht und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein öliger Rückstand, der nach dem Erkalten fest und krystallinisch wurde. Derselbe wurde mit kaltem Ligroin angeschlämmt, abfiltrirt, mit wenig kaltem Petroleumbenzin nachgewaschen und aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. (Ausbeute 7.2 g.)

Das Dibenzoyl-*p*-Hydrazotoluol krystallisirt aus Ligroin in farblosen, schuppenförmigen Blättchen mit Seidenglanz vom Schmp. 157°.

¹⁾ Die Kochsalzlösung hat den Zweck, das ausfallende Kupferchlorür durch Ueberführung in eine complexe, lösliche Verbindung zum Verschwinden zu bringen, und so die Bildung neuer Mengen desselben zu begünstigen. Bei Anwendung von Wasser an Stelle der concentrirten Kochsalzlösung war die Ausbeute, speciell an Dibenzoyl-*p*-Hydrazotoluol, sehr schlecht.

Es ist, wie das Dibenzoylhydrazobenzol, leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und siedendem Ligroïn, aus dem es sich, auch wie das Dibenzoylhydrazobenzol, beim Erkalten sofort und fast völlig wieder ausscheidet.

0.1287 g Sbst.: 0.375 g CO₂. — 0.1441 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 751 mm).

C₂₈H₂₄N₂O₂. Ber. C 80.0, N 6.7.

Gef. » 79.5, » 6.9.

Darstellung des Dibenzoyl-*p*-hydrazotoluols aus *p*-Hydrazotoluol und Benzoësäureanhydrid. Zur Identificirung des Körpers haben wir das Dibenzoyl-*p*-hydrazotoluol auch durch Zusammenschmelzen von *p*-Hydrazotoluol mit Benzoësäureanhydrid bei 170—180° hergestellt.

Um das *p*-Hydrazotoluol zu erhalten, wandelten wir zunächst das *p*-Nitrotoluol auf elektrolytischem Wege nach Elbs und Kopp¹⁾ in *p*-Azotoluol um. Die Reduction des Letzteren zu *p*-Hydrazotoluol führten wir dagegen in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Zinkstaub²⁾ aus, da sie auf diesem Wege rascher und glatter verläuft als bei der elektrolytischen Methode und ausserdem auch ein reineres Product liefert, das frei von Azokörper ist.

30 g *p*-Azotoluol (Schmp. 144°) wurden zu dem Zweck in etwa 300 ccm Alkohol (96-proc.) unter Zusatz von 5—10 ccm Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und mit Zinkstaub in kleinen Antheilen bis zur Entfärbung versetzt. Die Lösung wurde in etwa 400 ccm kaltes Wasser, dem 50 ccm einer concentrirten Schwefligsäurelösung beige-fügt waren, hineinfiltrirt, wobei sich das *p*-Hydrazotoluol in farblosen Flocken abschied, welche rasch abgesogen und aus Ligroïn umkrystallisirt wurden. Das so erhaltene *p*-Hydrazotoluol schmolz bei 126° (uncorr.) in Uebereinstimmung mit den Angaben Janovsky's³⁾.

Zur Darstellung des Dibenzoyl-*p*-hydrazotoluols wurden 2.3 g *p*-Hydrazotoluol mit 2.5 g Benzoësäureanhydrid etwa 1/2 Stunde in einem offenen Reagenrohr im Oelbade auf 170—180° erhitzt. Die Schmelze wurde mit Ligroïn ausgekocht; aus dem erkaltenden Filtrate schied sich das Dibenzoyl-*p*-hydrazotoluol krystallinisch aus. Es wurde abfiltrirt, mit kaltem Petrolenbenzin gewaschen und nach dem Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in langen Nadeln vom Schmp. 157° (uncorr.).

0.0808 g Sbst.: 4.6 ccm N (14°, 746 mm).

C₂₈H₂₄N₂O₂. Ber. N 6.7. Gef. N 6.6.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 110 [1898/99].

²⁾ Vergl. Hewitt, Organic chemical Manipulations. New-York, Whitaker & Co., 1897, S. 192.

³⁾ Monatshefte 9, 830 [1888].

III. Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Diazotoluolchlorid in Gegenwart von Kupferpulver.

20 g *o*-Toluidin wurden in 120 g absolutem Alkohol (99.8-proc.) gelöst und die Lösung in Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Zur eiskalten Flüssigkeit fügten wir in kleinen Portionen 24.1 g Amylnitrit und liessen das Ganze etwa $\frac{1}{4}$ Stunde im Eise stehen. Die Diazoverbindung schieden wir darauf mittels 500 ccm kalten Aethers als Oel ab, trennten das Letztere im Scheidetrichter und liessen es in 400 ccm einer eiskalten, concentrirten Kochsalzlösung fließen, wobei wir durch Rühren völlige Mischung herbeiführten. Nach Zusatz von 29 g Benzoylchlorid wurde so lange mit Wasser angeschlammtes Kupferpulver in die Salzlösung eingetragen, bis Stickstoffentwicklung nicht mehr wahrzunehmen war. Nach Verlauf einer Viertelstunde wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt, darauf langsam abkühlen gelassen, mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und mit Aether zwei bis drei Mal ausgeschüttelt. Aus den vereinigten, filtrirten Aetherauszügen wurde der Aether langsam abdestillirt, worauf ein braunes Oel hinterblieb, aus welchem sich beim Stehen Krystalle ausschieden. Der ganze Rückstand wurde mit Ligroin ausgekocht; beim Erkalten der Lösung schied sich das Dibenzoyl-*o*-hydrazotoluol in Krystallen aus. Die Ausbeute an Rohproduct betrug etwa 5 g. Dasselbe wurde noch durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser gereinigt. Es krystallisirt aus diesem in farblosen Nadeln vom Schmp. 144° (uncorr.)

Das Dibenzoyl-*o*-hydrazotoluol ist löslich in siedendem Wasser und Aether, leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aceton und Chloroform. In Ligroin löst es sich in der Siedehitze leicht und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder aus.

0.0810 g Sbst.: 0.2381 g CO_2 . — 0.0902 g Sbst.: 5.4 ccm N (17 $^{\circ}$, 770 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 80.0, N 6.7.

Gef. » 80.1, » 7.0.

Dibenzoyl-*o*-tolidin. Um nachzuweisen, dass auch bei der Darstellung von Dibenzoyl-*o*-hydrazotoluol aus Diazo-*o*-toluolchlorid Benzoylchlorid und Kupferpulver keine Umlagerung zu dem entsprechenden, benzoylirten *o*-Tolidin stattgefunden hatte, stellten wir dieses dar durch Einwirkung von 2 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. *o*-Tolidin.

4 g aus Ligroin umkrystallisirtes *o*-Tolidin und 5.2 g Benzoylchlorid wurden in einem weiten Reagenrohr mit einander vereinigt und das Rohr im Wasserbade einige Stunden erhitzt. Das Reactionsproduct kochten wir zur Entfernung des unangegriffenen *o*-Tolidins und des Benzoylchlorids mit Alkohol (96-proc.) verschiedene Male aus. Der ungelöst bleibende Rückstand wurde abfiltrirt, mit Alkohol nach-

gewaschen und getrocknet. Umkrystallisirt wurde derselbe, indem wir ihn in wenig heissem Chinolin lösten und das Chinolin mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol (96-proc.) verdünnten, worauf das Dibenzoyl-*o*-tolidin in farblosen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 265° sich ausschied. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton, Chloroform etc., auch in der Wärme unlöslich, ebenso in Petroleumäther und Ligroin. Leicht löslich, besonders in der Wärme ist es dagegen in Pyridin, Chinolin und Picolin. Beim Versetzen dieser Lösungen mit Alkohol wird es krystallinisch ausgeschieden.

0.1504 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{28}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 6.7. Gef. N 6.63.

Die völlige Verschiedenheit dieser Substanz von der oben erhaltenen zeigt, dass auch bei Einwirkung von Diazo-*o*-toluolchlorid auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver in wässriger bezw. Kochsalzlösung oder Suspension in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der anderen untersuchten Diazochloride das Dibenzoyl-*o*-hydrazotoluol und nicht etwa das isomere Dibenzoyl-*o*-tolidin entsteht.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir auch Verseifungsversuche mit dem Dibenzoyl-hydrazobenzol bezw. den Dibenzoyl-hydrazotoluolen anstellten. Sie ergaben, dass sich diese Verbindungen durch alkalische Agentien, z. B. verdünnte Natronlauge, so gut wie gar nicht zerlegen lassen, leicht dagegen durch nicht zu verdünnte Mineral-säuren. Eine Schwefelsäure aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser zersetzt die Producte mit grosser Leichtigkeit und spaltet in allen Fällen Benzoësäure ab, welche in den Rückflusskühler sublimirt. Durch Aether weggelöst, scheidet sie sich nach Verdunsten des Letzteren in farblosen Krystallen ab, die den Schmp. 121° zeigen und auch durch Ueberführung in Benzoësäureäthylester, beim Erwärmen mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure, identificirt werden können. Die Hydrazokörper, welche bei der Verseifung frei werden, lagern sich mit obiger Schwefelsäure nicht, wie erwartet wurde, in Benzidin bezw. Tolidin um, sondern werden ganz zersetzt. So konnten wir bei der Verseifung von Dibenzoylhydrazobenzol durch zweistündiges Kochen mit Schwefelsäure (1:1) neben Benzoësäure nur Anilin nachweisen.

Aus den auf den vorstehenden Blättern beschriebenen Versuchen ergibt sich, dass die Bildung dibenzoylirter Hydrazokörper aus den Diazoverbindungen des Benzols oder seiner Homologen und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver in wässriger bezw. kochsalzhaltiger Lösung oder Suspension eine allgemeine Reaction darstellt.

Dass die Ausbeuten in einzelnen Fällen nicht gerade sehr gut sind, ist aus verschiedenen Gründen leicht verständlich. Es erklärt sich zum Theil aus der grossen Zersetzbarkeit der Diazokörper, welche die Bildung von Nebenproducten nicht ganz vermeiden lässt. Dazu kommt die nicht zu umgehende Abscheidung der Diazochloride aus der alkoholischen Lösung durch Aether, die stets mit Verlusten verbunden ist, weil diese Körper in der alkoholisch-ätherischen Flüssigkeit nicht völlig unlöslich sind. Andererseits ist es aber ausgeschlossen, die Herstellung der Diazoverbindungen in wässriger Lösung vorzunehmen, da dieselben sich in dem Falle überhaupt nicht ohne Anwendung eines grossen Säureüberschusses erzeugen lassen, welcher hinwiederum für die neue Reaction unvortheilhaft ist.

Technische Hochschule Braunschweig, Laboratorium für analytische und technische Chemie, am 16. Mai 1902.

323. Chr. Winther: Ueber eine leicht herstellbare Cuvette für Strahlenfilter.

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Beim Gebrauch der gewöhnlichen, im Handel befindlichen Glas-cuvetten aus zusammengebrannten Glasplatten habe ich mehrere Uebelstände empfunden. Es kommt vor, dass die Cuvetten gleich bei Empfang undicht sind. Wenn dies nicht der Fall ist, werden sie es doch leicht im Laufe der Zeit, z. B. durch saure Flüssigkeiten, selbst durch so schwach saure wie eine wässrige Lösung von Kupferchlorid. Endlich sind sie sehr zerbrechlich, was beim Arbeiten im verdunkelten Zimmer unbedingt ein Nachtheil ist.

Die von der Firma Schmidt & Haensch auf Veranlassung Landolt's verfertigten Cuvetten, aus Ringen mit aufgekitteten Glasplatten bestehend, sind zweifellos weit besser als die oben genannten. Aber sie sind theuer. was beim Arbeiten mit vielen verschiedenen Strahlenfiltern in's Gewicht fällt; und, was beinahe schlimmer ist, sie werden, so viel ich weiss, nur in zwei Modellen, beide mit zwei Räumen von bestimmter Grösse, hergestellt, was ja die Brauchbarkeit sehr einschränkt, wenn man nicht genau mit dem von Landolt angegebenen Filtercombinationen arbeitet.

Um diese Uebelstände zu beseitigen, habe ich mich bemüht, eine wohlfeile, dauerhafte und nicht zerbrechliche Cuvette herzustellen. Nach mehreren Versuchen gelang es mir, aus Holz, Pech und Glasplatten eine Cuvette zu verfertigen, die, soweit meine bisherigen, halbjährigen Erfahrungen reichen, allen billigen Anforderungen genügt.