

22. Joachim Biehringer und Albert Busch: Zu unserem Aufsatz: Ueber eine neue Umsetzung der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 15. December 1902.)

Wir haben vor einiger Zeit angegeben¹⁾, dass die Diazoverbindungen in schwach salzsaurer Lösung mit Benzoylchlorid und Kupferpulver in Reaction treten, und das aus Diazobenzolchlorid neben Chlorbenzol entstehende Product als ein dibenzoylirtes Hydrazobenzol angesprochen. Zu diesem Ergebnisse kamen wir, ausser durch die a. a. O. angeführten Analysen, vornehmlich durch den Umstand, dass es uns bei einem hierauf bezüglichen Versuche gelungen war, aus Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid in absolut-alkoholischer Lösung bei 120° eine Substanz zu erhalten, welche den gleichen Schmp. (161°) zeigte, wie das oben genannte Product, und in ihren Eigenschaften und Analysenwerthen mit diesem übereinstimmte.

M. Dennstedt, welcher die Güte hatte, die von uns aus den Diazochloriden mit Benzoylchlorid und Kupferpulver hergestellten Körper nach seiner Methode der Elementaranalyse²⁾ durch F. Hassler analysiren zu lassen, machte uns zuerst darauf aufmerksam, dass diese in ihren Analysenzahlen und Schmelzpunkten mit denen des Benzanilids und der Benzotoluide übereinstimmten, und gab so die Anregung zu unseren weiteren Versuchen.

Es hat sich nun dabei herausgestellt, dass wir durch die oben genannte »Synthese« zu einem Trugschlusse geführt worden sind, insofern, als aus Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid unter den genannten Umständen nicht, wie erwartet werden sollte, Dibenzoylhydrazobenzol entsteht, sondern auffälliger Weise unter Sprengung der Hydrazobenzol-Molekel Benzanilid vom Schmp 161°. Es ergibt sich dies aus der Bestimmung des Molekulargewichts nach Landsberger's Methode³⁾.

0.1376 g Subst. in 7.342 g abs. Alkohol gelöst. Siedepunkterhöhung 0.19. Mol.-Gew.: Ber. f. $C_{13}H_{11}NO$: 197, für $C_{26}H_{20}N_2O_2$: 392. Gef. 216.2.

Die von uns seiner Zeit ausgeführte Stickstoffbestimmung konnte in dieser Hinsicht keinen Fingerzeig liefern, da die Werthe, für Benzanilid und Dibenzoylhydrazobenzol zusammenfallen (7.1 pCt.); wir hatten 7.43 pCt. gefunden. Auch die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff liegen sehr nahe beisammen. Sie betragen für Ersteren 79.2, für Letzteren 79.6 pCt., während wir nach Messinger's Methode 80 pCt. erhalten hatten.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1964 [1902].

²⁾ Zeitschr. f. analytische Chemie 41, 525 [1902].

³⁾ Diese Berichte 31, 458 [1898]. Zeitschr. f. anorgan. Chemie 17, 488 [1898].

Mit dieser Untersuchung waren wir beschäftigt¹⁾, als eine Notiz von Freundler erschien, welcher unsere ersten Versuche wiederholt hatte und zu dem gleichen Ergebnisse, wie oben angegeben, gekommen war²⁾.

Damit ist nachgewiesen, dass auch bei der Reaction zwischen Diazobenzolchlorid und Benzoylchlorid in Anwesenheit von Kupferpulver sich keine Hydrazoverbindung gebildet hat, und dass das Product, welches wir als Dibenzoylhydrazobenzol ansprechen zu müssen glaubten, Benzanilid ist, was wir hiermit berichtigen.

Dies wird bezeugt einerseits durch die Molekulargewichtsbestimmung, andererseits auch durch die von F. Hassler in Dennstedt's Laboratorium ausgeführten Elementaranalysen, welche wir mit Erlaubniss Hrn. Dennstedt's hier mittheilen.

0.1486 g Sbst.: 0.4314 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 0.3531 g CO₂, 0.0626 g H₂O.

C₁₃H₁₁NO. Ber. C 79.2, H 5.6.
Gef. » 79.17, 79.26, » 5.86, 5.73.

Mol.-Gew.-Bestimmung: 0.2254 g Sbst. in 9.005 g abs. Alkohol gelöst. Siedepunkterhöhung 0.14⁰.

Mol.-Gew.: C₁₃H₁₁NO. Ber. 197. Gef. 205.

Die Producte, die aus den Homologen des Diazobenzolchlorids, dem *o*- und *p*-Diazotoluolchlorid, bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Kupferpulver, neben den Chlortoluolen, erhalten worden waren, erwiesen sich ebenfalls als die entsprechenden Benztoluide.

Die Bildung der benzoylirten Aminbasen unter den genannten Umständen klärte sich bald in folgender Weise auf. Wir hatten die Diazoverbindungen, welche wir für die Reaction benutzten, nach Knoevenagel's Vorschrift³⁾ zuerst in festem Zustande abgeschieden und dann wieder in Wasser gelöst, um einen grösseren Säureüberschuss möglichst zu vermeiden. Es zeigte sich nun, dass die Diazotirung der Aminbasen nach der genannten Methode, Behandlung derselben mit Amylnitrit in alkoholisch-salzsaurer Lösung, ziemlich unvollkommen verlaufen war. Denn das in Wasser gelöste Diazosalz gab auf Zusatz von essigsauerm Natrium eine reichliche gelbe Abscheidung von Diazoamidobenzol.

Der Grund für die unvollständige Diazotirung unter den genannten Verhältnissen dürfte wohl darin zu suchen sein, dass beim Einleiten der gasförmigen Salzsäure in die absolut-alkoholische Lösung des Amins bei niedriger Temperatur sich stets ein Theil des Chlorhydrats in grossen Krystallen abscheidet, welche sich der Diazotirung durch

1) Vergl. diese Berichte 35, 2537 [1902].

2) Compt. rend. 134, Juniheft No. 25, 1509 [1902].

3) Diese Berichte 23, 2994 [1890]; 28, 2048 [1895].

Amylnitrit theilweise entziehen. Löst man nun die mit Aether ausgefüllten salzsauren Salze in Wasser, so enthält die Lösung, neben dem Diazosalze, unangegriffene Base in Form ihres Chlorhydrats, welche dann bei Zugabe des Benzoylchlorids benzoylirt wird. Wie wir uns nämlich durch einen Parallelversuch überzeugten, lässt sich auch Anilin in schwach salzsaurer Lösung durch Benzoylchlorid benzoyliren, wenn auch nicht ganz so glatt wie in alkalischer Lösung.

Vollkommene Diazotirung der Base ist, wie dies auch Gattermann's¹⁾ Vorschrift zeigt, nur möglich, wenn man sie in wässriger Lösung bei Gegenwart von mindestens drei Molekeln Salzsäure und unter Anwendung eines geringen Ueberschusses an salpetriger Säure ausführt. Ueber die Benzoylirung und Spaltung des Hydrazobenzols werden wir in der folgenden und einer im nächsten Heft dieser »Berichte« erscheinenden Abhandlung berichten.

Herzogl. Techn. Hochschule Braunschweig. Laboratorium für analyt. und techn. Chemie, im December 1902.

23. Joachim Biehringer und Albert Busch: Ueber die Benzoylirung der Hydrazoverbindungen.

(Eingegangen am 15. December 1902.)

P. Freundler hat im Juni dieses Jahres ganz kurz mitgetheilt²⁾, dass er das Dibenzoylhydrazobenzol aus Hydrazobenzol dargestellt habe, und nur angegeben, dass es bei etwa 138° schmelze, dass die bei der Analyse erhaltenen Zahlen und das Molekulargewicht mit den berechneten Werthen übereinstimmen, und dass es durch verdünnte Alkalien in Hydrazobenzol und Benzoësäure gespalten werde.

Auch wir hatten uns aus einem besonderem Grunde³⁾ mit der Benzoylirung des Hydrazobenzols und seiner Homologen befasst und bei unseren Versuchen folgende Ergebnisse erhalten.

Lässt man auf trocknes Hydrazobenzol überschüssiges Benzoylchlorid ohne Verdünnungsmittel einwirken, so findet eine heftige Reaction statt. Das Endproduct ist, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Stern⁴⁾, Dibenzoylbenzidin; sein Schmelzpunkt (352° auf Wood-scher Legierung) stimmte mit demjenigen überein, welchen die durch directe Benzoylirung des Benzidins erhaltene Verbindung zeigt²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 23, 1220 [1890].

²⁾ Compt. rend. 134, Juniheft No. 25, 1510 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 1964 [1902] und die vorhergehende Abhandlung.

⁴⁾ Diese Berichte 17, 379 [1884].