

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].

Da bei diesem Verfahren eine Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin durch die freiwerdende Salzsäure erfolgt war, so versuchten wir die Benzoylirung des Hydrazobenzols in alkalisch-wässriger Suspension auszuführen.

a) Benzoylirung in alkalisch-wässriger Suspension.

Wir schlämmten zu dem Zwecke 9 g aus Ligroin umkrystallirten Hydrazobenzols in 100 ccm zehnpromcentiger Kalilauge an und trugen unter tüchtigem Rühren vermittels eines Rührwerks 15 g Benzoylchlorid in kleinen Antheilen ein. Es schied sich eine grünlichgelbe, zähe Masse ab, welche von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen wurde. Sie wurde mit kochendem 96-promcentigem Alkohol behandelt, wobei sie nur theilweise in Lösung ging. Der alkoholische Auszug schied bei dem Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser nach einiger Zeit eine grünlichgelbe, krystallinische Masse aus, welche mit Wasser ausgekocht wurde. Die von ungelöstem Harz abfiltrirte Lösung schied beim Erkalten eine krystallisirende Verbindung ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 161° schmolz und alle Eigenschaften des Benzanilids besass. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure 1:1 lieferte sie Benzoëssäure und Anilin. Das Molekulargewicht wurde nach Landsberger's Methode bestimmt.

0.0535 g Subst. in 10.7965 g abs. Alkohol gelöst: Sdp.-Erhöhung: 0.025°. Ber. Mol.-Gew. 197. Gef. Mol.-Gew. 227.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand der Benzoylirung giebt, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, Salzsäure ab, besteht also aus Chlorhydraten. Er wurde mit etwas Alkohol benetzt, dann in einer Porzellanschale mit starker Kalilauge verrieben und die Masse mit viel Wasser verdünnt. Das abgeschiedene Basengemisch wurde nach dem Absitzen von der alkalischen Flüssigkeit durch Filtriren getrennt, bei 100° getrocknet und mit 96-promcentigem Weingeist ausgekocht. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten einen Körper ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 203—205° schmolz und bei der Verseifung mit Schwefelsäure 1:1 Benzoëssäure und Benzidin lieferte, also das schon bekannte Monobenzoylbenzidin¹⁾ war. Der in Alkohol und fast allen anderen Lösungsmitteln unlösliche Theil des Basengemisches wurde aus Nitrobenzol oder Phenol umkrystallisirt. Die auskrystallisirende Base schmolz bei 347—350° (auf Wood'scher Legirung) und gab bei der Verseifung mit Schwefelsäure 1:1 Benzoëssäure und Benzidin. Sie ist daher Dibenzoylbenzidin.

¹⁾ Société des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis, D. R.-P. No. 60332 vom 21. April 1891 ab. Friedlaender, Fortschritte der Theerfarbenfabrication III, S. 24.

Bei der Benzoylirung des Hydrazobenzols mit Benzoylchlorid in Gegenwart von wässriger Kalilauge entsteht also einerseits Benzimid, andererseits Monobenzoyl- und Dibenzoyl-Benzidin.

b) Benzoylirung in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von gelöschtem Kalk.

Die Benzoylirung des Hydrazobenzols als solchen gelang uns mit etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute nach folgendem Verfahren, wobei wir als Lösungsmittel Alkohol anwandten, auf welchen das Benzoylchlorid bei genügend niedriger Temperatur nur in geringem Maasse veresternd wirkt.

25 g Azobenzol wurden zu dem Zwecke mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung zu Hydrazobenzol reducirt, Letzteres in verdünnte Schwefligsäurelösung hineinfltrirt und mit Schwefligsäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Das abgepresste Product wurde in 500 ccm 96-procentigen Alkohols gelöst, mit 35 g pulverförmigem, gelöschtem Kalk und hierauf unter tüchtigem Rühren mit 50 g Benzoylchlorid in kleinen Antheilen versetzt; die Temperatur der Mischung soll hierbei 20° nicht übersteigen. Das benzoylirte Hydrazobenzol scheidet sich zum grössten Theil ab, ein kleinerer Theil bleibt in der alkoholischen Lösung. Nach 24-stündigem Stehen trennt man die Lösung von den mit Kalk verunreinigten Krystallen, übergiesst Letztere mit Wasser und setzt dann solange verdünnte Salzsäure hinzu, bis der Kalk gelöst ist und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt; die zurückbleibenden Krystalle werden mit Wasser abgewaschen und an der Luft getrocknet. Das in Alkohol gelöst gebliebene, benzoylirte Hydrazobenzol gewinnt man, indem man Ersteren grösstentheils abdestillirt, der rückständigen Lösung etwas Wasser und ein wenig Salzsäure zur Absättigung der Spuren in Lösung gegangenen Kalhydrats zugeibt, wobei sich wieder Krystalle abscheiden. Dieselben waren identisch mit den direct aus der Benzoylirungsflüssigkeit erhaltenen Krystallen und wurden mit diesen vereinigt. Die gesammte Menge wurde aus Ligroin umkrystallisirt und so das Monobenzoylhydrazobenzol in farblosen Blättchen erhalten.

Das Monobenzoylhydrazobenzol schmilzt bei 138—139°; es löst sich leicht in Wein- und Holz-Geist, Aceton, Chloroform, weniger leicht in Aether. Von siedendem Ligroin wird es leicht aufgenommen; beim Abkühlen der Lösung scheidet es sich fast völlig wieder aus. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure liefert es Benzoësäure und Benzidin.

0.1296 g Sbst.: 12.2 ccm N (22°, 755 mm).

$C_{13}H_{16}N_2O$. Ber. N 9.7. Gef. N 9.72.

0.8246 g Sbst. in 16.4154 ccm abs. Alkohol gelöst: Sdp.-Erhöhung 0.2°. Ber. Mol.-Gew. 288. Gef. Mol.Gew. 289.

Als wir versuchten, dieses Monobenzoylhydrazobenzol weiter zu benzoyliren, durch mehrstündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid und pulverigem Kalkhydrat am Rückflusskühler, erhielten wir unerwarteter Weise Dibenzoylbenzidin vom Schmp. 347—350° (auf Wood'scher Legirung)

Freundler hat, wie bereits oben erwähnt, nur kurz angegeben, dass er durch Benzoylirung von Hydrazobenzol ein Dibenzoylderivat mit einem Schmelzpunkte von etwa 138° erhalten hat, ohne einsteilen nähere Angaben über seine Darstellungsart zu machen. Nun ist der Fall, dass die Monobenzoyl- und Dibenzoyl-Verbindung eines Amines denselben Schmelzpunkt besitzen, bereits bekannt; Benzanilid und Dibenzanilid¹⁾ schmelzen beide bei 161°. Gleiches könnte auch hier für Monobenzoyl- und Dibenzoyl-Hydrazobenzol gelten. Immerhin werden wir in dieser Beziehung weitere Mittheilungen Freundler's abwarten müssen.

Benzoylierung der Hydrazotoluole. Wir versuchten sodann, auch *o*- und *p*-Hydrazotoluol nach dem oben beschriebenen Verfahren zu benzoyliren. Bei *o*-Hydrazotoluol gelang uns dieses nicht, was möglicherweise auf sterische Hinderung zurückzuführen ist. Dagegen konnten wir leicht und in guter Ausbeute Monobenzoyl-*p*-hydrazotoluol erhalten.

Wir lösten zu dem Zwecke 13 g elektrolytisch aus *p*-Nitrotoluol dargestellten *p*-Azotoluols vom Schmp. 144° in 250 ccm 96-procentigem Weingeist unter Zusatz von 20 ccm Eisessig und reducirten es durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub bis zum Verschwinden der gelben Färbung zu *p*-Hydrazotoluol. Die erhaltene Lösung wurde rasch in etwa 1/2 L Wasser, dem 50 ccm wässrige schweflige Säure zugefügt waren, filtrirt, wobei das *p*-Hydrazotoluol in weissen Flocken ausfiel. Letzteres wurde sofort wieder in 250 ccm 96-procentigem Weingeist gelöst, der Lösung 25 g gelöschtes Kalkpulver zugefügt und sodann während heftigen Rührens 26 g Benzoylchlorid in kleinen Antheilen zugesetzt, worauf noch eine Stunde lang gerührt wurde. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser angeschlämmt und mit verdünnter Salzsäure bis zur völligen Lösung des Kalks versetzt. Der Rückstand bestand aus dem Monobenzoyl-*p*-Hydrazotoluol, welches mit Wasser nachgewaschen und gut abgepresst wurde. Aus siedendem Ligroin wurde es in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 189° (uncorr.) erhalten.

¹⁾ A. Steiner, Ann. d. Chem. 178, 235 [1875]; P. Kay, diese Berichte 26, 2852 [1893].

0.1116 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.9.

0.2564 g Sbst. in 18.8336 g abs. Alkohol gelöst: Sdp.-Erhöhung 0.05°.

Ber. Mol.-Gew. 316. Gef. Mol.-Gew. 313.

Das Monobenzoyl-*p*-Hydrazotoluol ist gleich der entsprechenden Hydrazobenzol-Verbindung in Wein- und Holz-Geist, Aceton, Chloroform leicht löslich, weniger leicht in Aether. Von siedendem Ligroin wird es leicht aufgenommen, beim Erkalten aber grösstentheils wieder abgeschieden.

Technische Hochschule Braunschweig, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

24. Zd. H. Skraup: Notiz über die Zahl sterischer Isomeren.

(Eingegangen am 16. December 1902.)

Hr. G. Ciamician hatte die Freundlichkeit, mich aufmerksam zu machen, dass Hr. Piccinini in der Gazz. chim. ital. 30, I 125 [1900] im Wesentlichen ganz dieselben Schlüsse über die Zahl von sterischen Isomeren für den Fall gezogen hat, dass die assymetrischen Kohlenstoffatome durch Brücken verbunden sind, wie dies in ausführlicher Weise Aschan¹⁾ gethan hat, und worauf noch später ich²⁾ neuerdings aufmerksam gemacht habe³⁾.

Der Artikel des Hrn. Piccinini hat den Titel »Ueber die optischen Eigenschaften der Kerne des Granatonins und Tropans«, bezeichnet also den wesentlichen Inhalt sehr ungenau; im chemischen Centralblatt ist seinerzeit der Inhalt des Aufsatzes gerade im springenden Punkte nicht berücksichtigt worden.

Ich mache auf Ersuchen des Hrn. Ciamician auf diesen Thatbestand aufmerksam.

¹⁾ Ann. d. Chem. 316, 200 ff. [1901]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3981 [1902].

³⁾ Im Einverständnis mit Hrn. Skraup gestatte ich mir, darauf hinzuweisen, dass Aschan's ursprüngliche Publication (Acta soc. Scient. Fennicae 21, Nr. 5), welche die gleichen Betrachtungen enthält wie seine 1901 in den Ann. d. Chem. [316, 196 ff.] veröffentlichte Abhandlung, schon 1895 — allerdings an schwer zugänglicher Stelle — erschienen ist.

Auch möchte ich noch hervorheben, dass Hr. Piccinini in seinem Artikel (a. a. O. S. 127 Anm.) bereits die Möglichkeit von Configurations-Aenderungen des Ringsystems, durch welche die Beschränkung der Isomerie-Möglichkeiten aufgehoben wird, in Betracht zieht (vergl. meine Ausführungen: diese Berichte 35, 3984 [1902].