

0.1608 g Sbst.: 0.0692 g Au.

$C_6H_{12}N_2 \cdot H AuCl_4$ . Ber. Au 43.6. Gef. Au 43.1.

Das salzsaure Platindoppelsalz dieser Base ist in Wasser sehr leicht löslich.

0.0649 g Sbst.: 0.0195 g Pt.

$2 C_6H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 30.7. Gef. Pt 30.1.

Wir haben ferner eine kleine Menge von freier Aethenylbase isolirt, welche durch die fractionirte Destillation in vacuo direct von Diacetyltetramethyldiamin abgetrennt wurde. Jedoch konnten wir die freie Base wegen der geringen Ausbeute nicht näher studiren. Wir waren dennoch im Stande, das Pikrat darzustellen und eine vollständige Analyse desselben auszuführen, welche eine weitere Bestätigung unserer Ergebnisse lieferte. Das Pikrat ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt aus dem Letzteren in kurzen Prismen, welche bei  $138^\circ$  schmelzen.

0.1031 g Sbst.: 0.1531 g  $CO_2$ , 0.0380 g  $H_2O$ . — 0.1024 g Sbst.: 17.3 ccm N ( $16^\circ$ , 760 mm).

$C_6H_{12}N_2, C_6H_3N_3O_7$ . Ber. C 40.99, H 4.30, N 19.98.

Gef. » 40.50, » 4.12, » 19.62.

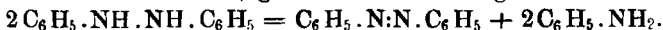
College of Science, University, Tokyo.

## 71. Joachim Biehringer und Albert Busch: Ueber gleichzeitige Oxydation und Reduction der Hydrazokörper.

(Eingegangen am 15. December 1902).

Die älteste Beobachtung über die gleichzeitige Bildung von Aminen und Azokörpern aus Hydrazoverbindungen rührt von A. W. Hofmann her; er fand, dass Hydrazobenzol, welches weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, sich in ein Gemenge von Anilin und Azobenzol umwandle<sup>1)</sup>. In analoger Weise geht Acetylhydrazobenzol unter dem Einflusse der Wärme über in Azobenzol und Acetanilid<sup>2)</sup>, Dinitrohydrazobenzol in Dinitroazobenzol und Nitranilin<sup>3)</sup> u. dgl.

Wir haben nun gefunden, dass die gleiche Spaltung sehr leicht eintritt, wenn man reines, aus Lignoïn umkrystallisirtes Hydrazobenzol mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre 6—8 Stdn. lang auf  $120-130^\circ$  erhitzt, gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Jahresbericht für 1863, 425.

<sup>2)</sup> D. Stern, Diese Berichte 17, 378 [1884].

<sup>3)</sup> J. Lermontoff, Diese Berichte 5, 235 [1872].

4 g Hydrazobenzol werden mit 20 ccm absolutem Alkohol in der eben genannten Weise behandelt. Der tiefgelb gefärbte Röhreninhalt wird sodann in heisse verdünnte Salzsäure eingetragen, damit unverändertes Hydrazobenzol in Benzinidin umgewandelt und so eine nachträgliche Oxydation desselben durch den Luftsauerstoff verhütet wird. Nach dem Erkalten wurde die salzsaure Lösung ausgeäthert. In den Aetherauszügen fanden sich 0.63 g Azobenzol (Schmp. 68°).

Aus der salzsauren Lösung schied sich das Benzinidin zum grössten Theile in Blättchen aus. Das Filtrat von denselben wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid versetzt. Nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade liessen wir erkalten, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag abschied, welcher abfiltrirt und zur Entfernung der Benzoëssäure mit Ammoniakwasser ausgewaschen wurde. Der Rückstand wurde mit mässig verdünntem Weingeist ausgekocht, wobei Dibenzoylbenzinidin, welches in den meisten Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, zurückblieb. In Lösung ging Benzanilid, das mit Wasser und Kochsalzlösung niedergeschlagen und mit Wasser gewaschen wurde. Wir krystallisirten es aus Ligroin um und erhielten 1.39 g Benzanilid (Schmp. 160—161°), entsprechend 0.65 g Anilin.

Auf die oben gefundenen 0.63 g Azobenzol berechnen sich im Sinne obiger Gleichung 0.64 g Anilin, womit die Richtigkeit der Gleichung erhärtet ist. Die Summe beider entspricht  $31\frac{3}{4}$  pCt. des angewandten Hydrazobenzols; sie würde sich durch entsprechend längeres Erhitzen voraussichtlich noch steigern lassen. Umkehrbar ist die Reaction nicht, da sich aus Azobenzol und Anilin in alkoholischer Lösung unter den gleichen Umständen kein Hydrazobenzol bildet.

Die oben beschriebene Zersetzung erklärt auch die von uns früher beobachtete Bildung von Benzanilid<sup>1)</sup> beim Erhitzen einer absolut-alkoholischen Lösung von Hydrazobenzol und Benzoësäureanhydrid im Rohr auf 120°. Nachträglich erwähnen wir, dass auch hierbei als zweites Product Azobenzol gebildet wird.

Die gleichen Versuche stellten wir mit *o*- und *p*-Hydrazotoluol an.

Aus Ersterem erhielten wir beim Erhitzen der absolut-alkoholischen Lösung auf 120—130° eine tiefgelb gefärbte Flüssigkeit, welche *o*-Azotoluol und *o*-Toluidin enthielt. Ersteres wiesen wir durch den Schmelzpunkt (55°), Letzteres nach A. Rosenstiehl's Methode nach<sup>2)</sup>.

Auch aus *p*-Hydrazotoluol bekamen wir das bei 144° schmelzenden *p*-Azotoluol und *p*-Toluidin, das wir mittels der jüngst von uns beschriebenen Reaction mit Eisenchlorid erkannten<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1968 [1902]; 36, 135 [1903].

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [4] 26, 239 [1872]. Compt. rend. 67, 398 [1868].

<sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung (Cöthen) 26, 1128 [1902].

Als wir in letzterem Falle den Röhreninhalt in heisse verdünnte Salzsäure gaben, machten wir die Beobachtung, dass sich der unangegriffen gebliebene Theil des *p*-Hydrazobenzols in eine Base umlagerte, welche von Melms<sup>1)</sup> zuerst dargestellt und als *p*-Tolidin angesprochen, von E. Täuber<sup>2)</sup> aber als ein *o*-Amidoditolyllamin erkannt worden ist.

Täuber hat dieselbe in Anlehnung an die Angaben von G. Schultz<sup>3)</sup> aus *p*-Hydrazotoluol in alkoholischer Lösung durch Zusatz von Zinnsalz und Salzsäure hergestellt. Nach unseren Versuchen gelingt es leicht grössere Mengen davon zu erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von *p*-Hydrazotoluol in mässig verdünnte heisse Salzsäure einträgt.

8 g aus *p*-Nitrotoluol durch elektrolytische Reduction hergestelltes und aus Weingeit umkrystallisirtes *p*-Azotoluol vom Schmp. 144° wurden in 250 ccm 96-procentigen Alkohols und 20 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit Zinkstaub bis zur Entfärbung versetzt. Die Reductionsflüssigkeit wurde heiss in ein Gemisch von 50 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 200 ccm Wasser, welches ebenfalls auf 60–80° erwärmt war, hineinflütrirt. Beim Umschütteln färbte sich die Lösung tief roth. Nach dem Erkalten war sie völlig von gelben, glänzenden Blättchen erfüllt, welche abfiltrirt und getrocknet wurden. Sie wogen 1.6 g und erwiesen sich als *p*-Azotoluol vom Schmelzp. 144°. Aus dem alkoholischen Filtrate schieden sich auf Zusatz von Wasser und wenig Kochsalzlösung farblose Blättchen aus, die sich, auch nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist mit der Zeit braun färbten und das Chlorhydrat des *o*-Amidoditolyllamins waren. Die Ausbeute betrug 55–60 pCt. der berechneten Menge.

Die Base zeigte alle von Melms und Täuber angegebenen Eigenschaften; den Schmelzpunkt fanden wir einmal wie Täuber zu 107°, sonst wie Melms, zu 103°, unter Anderem auch bei einem durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Producte.

0.1293 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{14}H_{16}N_2$ . Ber. N 13.2. Gef. N 13.0.

0.2614 g Sbst., gelöst in 9.4186 g absol. Alkohol (nach Landsberger's Methode): Siedepunkterhöhung 0.15°.

Mol.-Gew.: Ber. 213. Gef. 212.

Als Nebenproduct des so dargestellten *o*-Amidoditolyllamins erhielten wir geringe Mengen von *p*-Toluidin, wie dies auch Täuber unter ähnlichen Umständen beobachtet hat.

Techn. Hochschule Braunschweig. Laboratorium für analytische und technische Chemie.

1) Diese Berichte 3, 554 [1870].    2) Diese Berichte 25, 1019 [1892].

3) Diese Berichte 17, 472 [1884].