

die Analyse stimmte nun in der That auf das Pikrat einer Methenylbase  $C_{14}H_{12}ON_3$ , wie sie aus einem dem Methoxyhydrazobenzol isomeren Orthosemidin hervorgehen müsste.

0.1674 g Sbst.: 0.3238 g  $CO_2$ , 0.0518 g  $H_2O$ . — 0.1272 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}O N_3 \cdot C_6H_3O_7N_3$ . Ber. C 52.94, H 3.33, N 15.29.  
Gef. » 52.75, » 3.79, » 15.32.

Unsere Versuche ergeben mithin, dass der zur Umlagerung gelangte Theil des *m*-Methoxyhydrazobenzols zu mindestens 75—80 pCt. in *m*-Methoxybenzidin übergeht. Für die daneben verlaufende Bildung eines Parasemidins wurden gar keine Anhaltspunkte gewonnen, während ein Orthosemidin in geringer Menge — höchstens zu ca. 5 pCt. — zu entstehen scheint.

Berlin, im November 1903.

**689. P. Jacobson und A. Loeb: Ueber Verbindungen aus der *meta*-Reihe des Diphenyls und die Constitution der aus parasubstituirten Hydrazoverbindungen entstehenden Diphenylbasen.**

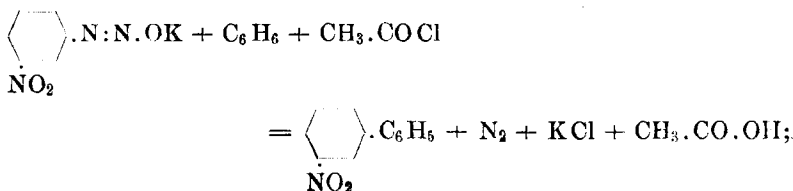
[Mitgetheilt von P. Jacobson.]

(Eingegangen am 24. November 1903.)

In der vorangehenden Mittheilung ist über den Abbau eines Aethoxybenzidins zu einem Aethoxydiphenyl durch Entamidirung berichtet (S. 4074—4075). Der Zweck dieses Versuches war der Nachweis, dass in dem Ausgangsproducte die Aethoxy-Gruppe die *meta*-Stellung zur Verknüpfungsstelle der beiden zum Diphenyl-Complex zusammengelagerten Benzolkerne einnimmt. Um das erhaltene Aethoxydiphenyl nun als die *meta*-Verbindung zu identificiren, haben wir auf einem synthetischen Wege, der über die Constitution keinen Zweifel erlaubte, das bislang unbekannte *m*-Oxydiphenyl und seinen Aethyläther bereitet. Wir gingen vom *m*-Nitranilin aus und verwandelten dessen Isodiazoverbindung nach dem schönen Verfahren von Kühling<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 41, 523 [1895]; 29, 165 [1896].

durch Einwirkung von Benzol auf das Kaliumsalz in Gegenwart von Acetylchlorid zunächst in *m*-Nitrodiphenyl:



das *m*-Nitrodiphenyl wurde dann in üblicher Weise durch folgeweise Reduction, Diazotirung und Verkochung in *m*-Oxydiphenyl übergeführt.

*m*-Nitro-diphenyl,  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$ . Die für die Darstellung erforderliche Isodiazotirung des *m*-Nitrilanilins wurde unter Benutzung von Angaben, für welche wir Hrn. Prof. Bamberger (Zürich) zu Dank verpflichtet sind, derart ausgeführt, dass je 5 g *m*-Nitrilanilin mit 8.5 g concentrirter Salzsäure fein verrieben und dann mit 3.5 g Natriumnitrit (in wenig Wasser gelöst) diazotirt wurden, worauf man die fast klare Diazoniumlösung unter Kühlung mit Eiswasser und unter gutem Umrühren in eine Lösung von 80 g Kali in 50 g Wasser einträgt. Es entsteht so ein gelber bis gelbbrauner Niederschlag (rohes *m*-Nitroisodiazobenzol-Kalium), welcher über Asbest scharf abgesaugt, dann etwa 20 Minuten auf Thon getrocknet und in diesem Zustand direct für die Umsetzung verwendet wurde. Man überschichtete das rohe Isodiazotat mit Benzol und versetzte unter guter Kühlung so lange mit Acetylchlorid in kleinen Portionen, bis die Reaction, welche sich bei jedesmaligem Zusatz durch Aufbrausen und Stickstoffentwicklung kundgiebt, vollendet ist. Die Benzollösung reinigt man nun zunächst durch Schütteln mit Wasser, dann wiederholtes Schütteln mit sehr verdünnter Natronlauge (bis Letztere keine Färbung mehr zeigt) und trocknet sie dann über Chlorcalcium. Die getrocknete Lösung versetzt man so lange mit Ligroin, bis sich kein harziger Niederschlag mehr absetzt, filtrirt und dampft sie dann auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen ein. Fügt man jetzt von neuem Ligroin hinzu, so setzt sich nochmals eine kleine Menge unreiner Substanz in Form eines dunkelrothen Oeles ab; die hiervon abgegossene schwachgelbliche Benzol-Ligroin-Lösung aber hinterlässt nach dem Verdampfen ein nur schwach gelb gefärbtes Oel, das bald zu einem compacten Krystallkuchen von *m*-Nitrodiphenyl erstarrt; Ausbeute: 15 g aus 50 g *m*-Nitrilanilin (= 21 pCt. der theoretischen Menge).

Das *m*-Nitrodiphenyl — zuerst auf Veranlassung des Einen von uns von Hrn. K. Oesterlin<sup>1)</sup> in obiger Weise dargestellt — fällt aus alkoholischer Lösung durch Wasser in hellgelben, vierseitigen Blättchen aus, schmilzt bei 61° und löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Ligroin.

0.1698 g Sbst.: 0.4521 g CO<sub>2</sub>, 0.0727 g H<sub>2</sub>O. — 0.1354 g Sbst.: 8.8 ccm N<sup>2</sup>) (27°, 762 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 72.32, H 4.55, N 7.05.

Gef. » 72.61, » 4.78, » 7.41.

Dass die *meta*-Verbindung vorliegt, ergibt sich aus der Bildungsreaction, vorausgesetzt dass diese normal verläuft. Um jeden Zweifel auszuschliessen, haben wir aber die Verbindung (1 g) noch mit Chromsäure (7 g) in Eisessig (20 g) auf dem Wasserbade oxydirt; wir erhielten *m*-Nitrobenzoesäure (erkannt durch die Eigenschaft, unter heissem Wasser zu schmelzen und durch den Schmelzpunkt 141—142°, der bei der Mischprobe mit käuflicher *m*-Nitrobenzoesäure unverändert blieb, bei der Mischprobe mit der nur wenig höher schmelzenden *o*-Nitrobenzoesäure dagegen auf 110—120° sank).

Für die Reduction zu *m*-Aminodiphenyl, NH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, wurde die auf dem Wasserbade erwärmte, alkoholische Lösung des Nitrodiphenyls nach Zugabe der berechneten Menge granulirten Zinn allmählich mit soviel concentrirter Salzsäure versetzt, als zur Vollen- dung der Reaction nothwendig war. Die Lösung erstarrt nun in der Kälte zu einem weissen Krystallkuchen des Zinndoppelsalzes, welches — in heissem Wasser gelöst — mit überschüssiger Natronlauge zer- setzt wurde. Die freie, ausgeätherte Base (14.5 g aus 20 g Nitrodi- phenyl) wurde zur Reinigung im Vacuum destillirt; Siedepunkt unter 18 mm Druck: 176—178°, unter 135 mm Druck: 254°. Auch mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig und geht als farb- loses Oel über, das zu feinen, sternförmig aggregirten Nadelchen vom Schmp. 30° erstarrt. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether, Eis- essig, Benzol etc. sehr leicht löslich, ebenso in wenig warmem Ligroin. Ihr Chlorhydrat wie ihr Sulfat sind in Wasser schwer löslich; das Sulfat krystallisirt in weissen Nadelchen und zieht an der Luft Wasser an.

<sup>1)</sup> Vergl. dessen Dissertation: »Zur Kenntniss der Azophenole und Amido- phenole der Diphenylreihe«, S. 37 (Berlin 1900). — Die Angaben von Pfan- kuch (Journ. für prakt. Chem. [2] 6, 106 [1873]) über ein angebliches *m*-Ni- trodiphenyl sind nunmehr zu streichen; vergl. auch G. Schultz, Ann. d. Chem. 174, 212 [1874].

<sup>2)</sup> Bei dieser wie den folgenden Stickstoffbestimmungen wurde (soweit nichts anderes bemerkt) das Gasvolumen über Kalilauge abgelesen.

0.1614 g Sbst.: 12.0 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{12}H_{11}N$ . Ber. N 8.30. Gef. N 8.71.

*m*-Oxy-diphenyl,  $HO.C_6H_4.C_6H_5$ . Wenn man 1 g *m*-Amino-diphenyl mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure verreibt, das Sulfat durch Zusatz von heissem Wasser in Lösung bringt und dann durch starkes Abkühlen unter fleissigem Rühren wieder in feiner Vertheilung abscheidet, so erhält man nun bei langsamem Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit (0.43 g) — in wenig Wasser gelöst — eine fast vollständig klare Diazoniumlösung, welche man zur Verkochung langsam in kochende Schwefelsäure (10 ccm concentrirte Schwefelsäure + 20 ccm Wasser) einfliessen lässt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich das Oxydiphenyl als dunkles Oel auf der Flüssigkeit ab, beim Erkalten zum Theil auch in Nadelchen. Man äthert es aus, entzieht es der ätherischen Lösung wieder durch Schütteln mit verdünntem Alkali, fällt es durch Einleiten von Kohlensäure und äthert wieder aus. Man gewinnt nun ein halbfestes Rohproduct in einer Ausbeute von 5.4 g (aus 7 g *m*-Amidodiphenyl). Durch Umkrystallisiren aus sehr viel heissem Wasser erhält man es ganz rein in glänzenden, weissen Nadeln, wobei sich indessen die Ausbeute auf 3.8 g vermindert. Das neue Oxydiphenyl schmilzt bei 78° und ist spielend leicht in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Wasser löslich. In der wässrigen Lösung bringt Eisenchlorid keine Färbung, Bleizuckerlösung einen flockigen, weissen Niederschlag, Bromwasser eine gelbliche Fällung hervor.

0.1985 g Sbst.: 0.6151 g  $CO_2$ , 0.1076 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{10}O$ . Ber. C 84.76, H 5.86.

Gef. » 84.51, » 6.06.

*m*-Aethoxy-diphenyl,  $C_2H_5.O.C_6H_4.C_6H_5$ , wurde durch vierstündiges Kochen einer Lösung von 1.9 g *m*-Oxydiphenyl in 19 g absolutem Alkohol mit einer Lösung von 0.26 g Natrium in 2.6 g absolutem Alkohol und 3.48 g Aethyljodid erhalten. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser abgeschiedene und mit Alkali gewaschene Product ging bei der Vacuum-Destillation unter 9 mm Druck zwischen 160° und 161° als farbloses Oel (2 g) über, welches bald krystallinisch erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 34—35°; ein Gemisch des Präparats mit dem Entamidirungsproduct des *o*-Aethoxybenzidins (vgl. S. 4075) zeigte den gleichen Schmelzpunkt (vgl. auch S. 4088).

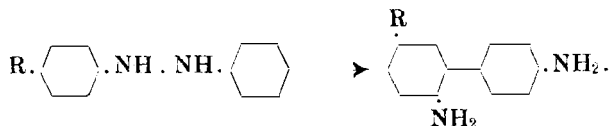
Wir hätten uns mit diesem Befund für die Identificirung des aus *o*-Aethoxybenzidin entstehenden Entamidirungsproductes mit dem *m*-Aethoxydiphenyl begnügen können, wenn nicht Teichmann in

seiner Dissertation<sup>1)</sup> angegeben hätte, dass aus jenem Entamidierungsproduct durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein Oxydiphenyl entstehe, welches nach ihm bei 183—184° — also 105° höher als unser *m*-Oxydiphenyl — schmelzen soll. Dieser Widerspruch nöthigte uns dazu, das aus Aethoxybenzidin gemäss den Angaben auf S. 4074—4075 gewonnene Aethoxydiphenyl zu verseifen. Wir haben diese Verseifung theils genau nach Teichmann's Angaben durch 8-stündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht: 1.7) ohne Zusatz von rothem Phosphor, theils — was sich als zweckmässiger erwies — mit einem solchen Zusatz ausgeführt. Der Röhreninhalt enthielt im ersten Falle ein Oel, im zweiten natürlich auch Jodphosphoniumkrystalle abgeschieden; man verdünnte mit Wasser, ätherte aus und gewann aus der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Alkali, Fällen mit Kohlendioxyd und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht das Oxydiphenyl in weissen Nadeln vom Schmp. 78° — genau übereinstimmend (auch durch Mischprobe controllirt) mit dem aus diazotirtem *m*-Aminodiphenyl durch Verkochen gewonnenen Präparat (vgl. S. 4085).

Die Constitution des Aethoxydiphenyls aus *o*-Aethoxybenzidin als *meta*-Verbindung ist damit auf's neue erhärtet, während die Angaben von Teichmann über *m*-Oxydiphenyl als unrichtig erkannt sind.

Die Bekanntschaft mit den Eigenschaften des *m*-Oxy- und *m*-Aethoxy-Diphenyls hat sich uns noch für eine weitere, nicht unwichtige Constitutionsfrage der Diphenylreihe als nützlich erwiesen.

Bekanntlich hat G. Schultz<sup>2)</sup> für das bei der Umlagerung des Hydrazobenzols neben Benzidin in geringer Menge gebildete Diphenylin die Constitution eines 2.4'-Diaminodiphenyls einwandfrei nachgewiesen. Später ist dann mehrfach der Schluss gezogen worden, dass die aus einfach parasubstituirten Hydrazokörpern entstehenden Umlagerungsbasen — da sie ihrer Bildung zufolge Analoga des Benzidins nicht sein können — als Diphenylbasen anzusehen sind, welche zwei Amidgruppen in derselben gegenseitigen Stellung enthalten wie das Diphenylin:



<sup>1)</sup> »Zur Kenntniss der Mono- und Dioxydiphenyle« (Stuttgart 1894), S. 13.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 207, 348 [1880].

Dass dieser Schluss in den meisten Fällen falsch war, zeigte sich, als nach der Auffindung der Semidin-Umlagerung für die Mehrzahl jener Basen der Nachweis geführt wurde, dass sie überhaupt keine Diaminoderivate des Diphenyls, sondern Semidine — d. h. Monamino-derivate des Diphenylamins — sind.

Aber andererseits ergab sich bei der systematischen Untersuchung<sup>1)</sup> des Umlagerungsverlaufs von einfach parasubstituirten Hydrazokörpern, dass in gewissen Fällen wirklich als Haupt- bzw. Neben-Producte der ohne Abspaltung der Substituenten erfolgenden Umlagerung Basen entstehen, welche unzweifelhaft als primäre Diamine der Diphenylreihe aufzufassen sind, ihre beiden Amidgruppen aber in einer anderen als der Benzidinstellung enthalten müssen. Dass für diese Basen die Annahme der »Diphenylinstellung« sehr wahrscheinlich ist, aber doch einer experimentellen Prüfung noch bedarf, hat der Eine von uns schon hervorgehoben<sup>2)</sup>. Die Berechtigung dieser Annahme, in deren Sinne die betreffenden Basen von den »Benzidinbasen« als »Diphenylbasen« unterschieden werden können, wird nun durch die im Folgenden mitgetheilten Versuche dargethan.

1. Die Diphenylbasen  $C_{12}H_7R(NH_2)_2$ , welche aus parasubstituirten Hydrazokörpern  $R.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$  hervorgehen, enthalten den Substituenten R in der *meta*-Stellung zur Verkuppelungsstelle der beiden Benzolkerne. Dieser Nachweis konnte nunmehr, nachdem das *m*-Aethoxydiphenyl bekannt war (vergl. oben), an dem Aethyläther des durch Umlagerung von *p*-Acetoxyhydrazobenzol (unter Abspaltung der Acetylgruppe) entstehenden Diaminoxydiphenyls erbracht werden: denn durch dessen Entamidung musste man eben zu diesem *m*-Aethoxydiphenyl gelangen. Der Versuch bestätigte diese Erwartung:

Die Entamidung der früher eingehend beschriebenen und damals schon unter Voraussetzung obiger Constitution »Aethoxydiphenylin« genannten Verbindung<sup>3)</sup> liess sich nach den beiden Methoden bewerkstelligen, welche bei der in der vorangehenden Abhandlung geschilderten Untersuchung in analogen Fällen (S. 4074—4075, 4079—4080) angewendet wurden. Die Diazotirung in kochender, alkoholisch-schwefelsaurer Lösung gab aber nur sehr geringe Ausbeute; günstiger verlief der Abbau unter Benutzung des Hydrazins, wobei genau die S. 4079—4080 geschilderte Arbeitsweise eingehalten wurde, sodass eine besondere Beschreibung der Versuchsbedingungen hier unterbleiben kann. Das Resultat war ein Product, welches — wie das *m*-Aethoxydiphenyl (vergl. S. 4085) — unter ca. 9 mm Druck bei 160° siedete, bei 33—34° schmolz und auch die Analysenzahlen eines Aethoxydiphenyls ergab:

0.1526 g Sbst.: 0.4737 g  $CO_2$ , 0.0976 g  $H_2O$ .

<sup>1)</sup> Jacobson, Ann. d. Chem. 303, 290 ff. [1898].

<sup>2)</sup> Ebenda S. 294.

<sup>3)</sup> Ebenda S. 351.

$C_{14}H_{14}O$ . Ber. C 84.81, H 7.12.

Gef. » 84.66, » 7.15.

Der Schmelzpunkt erlitt durch Beimischung von synthetischem *m*-Aethoxydiphenyl (vergl. S. 4085) keine Erniedrigung. Als dagegen des Entamidirungsproduct mit einer uns gütigst von Hrn. Prof. Graebe (Genf) übersandten Probe von *o*-Aethoxydiphenyl, das ebenfalls bei  $34^{\circ}$  schmilzt<sup>1)</sup>, bei Zimmer-temperatur verrieben wurde, trat sofort Verflüssigung ein. Endlich haben wir unser Entamidirungsproduct noch mit Jodwasserstoffsäure in der oben (S. 4086) angegebenen Weise verseift und ein Phenol erhalten, welches für sich sowohl, wie mit synthetischem *m*-Oxydiphenyl (S. 4085) gemischt, bei  $77^{\circ}$  schmolz (Schmelzpunkt der *o*-Verbindung:  $56^{\circ}$ , der *p*-Verbindung:  $164^{\circ}$ ). Die Identität des Entamidirungsproductes mit *m*-Aethoxydiphenyl kann demnach keinem Zweifel unterliegen.

2. Die oben bezeichneten Diphenylbasen enthalten eine Amidgruppe heteronuclear zum Substituenten R in der *para*-Stellung zur Verkuppelungsstelle. Beweis: Die Diacetylverbindung,  $C_{12}H_{17}(OH)(NH.CO.CH_3)_2$ , desselben Diaminooxydiphenyls, dessen Aethyläther zu dem sub Nr. 1 beschriebenen Versuch gedient hatte, liefert bei der Oxydation *p*-Acetaminobenzoësäure.

Versuch: 5 g jenes von Jacobson und Tigges<sup>2)</sup> beschriebenen Diacetylderivats (Oxy-Bisacetaminodiphenyl) — in wenig Wasser suspendirt — wurden durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht, worauf man bei Zimmertemperatur so lange 5-procentige Kaliumpermanganatlösung zusetzte, bis die rothe Farbe der Letzteren bestehen blieb. Nachdem der Permanganat-Ueberschuss durch Alkohol reducirt war, kochte man auf, filtrirte heiss, säuerte nach dem Erkalten das hellgelbe Filtrat mit Salzsäure an, ätherte oftmals aus und erhielt nun nach dem Verjagen des Aethers 1 g *p*-Acetaminobenzoësäure als hellgelbes Pulver, welches durch Krystallisation aus heissem Wasser gelblich-weisse, bei  $254$ — $255^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzende Nadeln lieferte.

0.1631 g Sbst.: 11.2 ccm N ( $24^{\circ}$ , 759 mm).

$C_9H_9O_3N$ . Ber. N 7.83. Gef. N 7.88.

Ein aus *p*-Aminobenzoësäure durch Acetylirung mit Acetanhydrid bereitetes Präparat zeigte — für sich und bei der Mischprobe mit obigem Oxydationsproduct — den gleichen Schmelzpunkt. Wir haben die Identificirung unseres Oxydationsproductes noch dadurch vervollständigt, dass wir es durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure (5 ccm auf 0.5 g Substanz) zur *p*-Aminobenzoësäure verseiften, welche nach dem Verdampfen der Salzsäure, Zersetzen des Rückstandes mit Natriumacetat und Umkrystallisiren aus Wasser mit dem Schmp.  $186$ — $187^{\circ}$  (für sich, wie im Gemisch mit käuflicher *p*-Aminobenzoësäure) erhalten wurde und mit Bleiacetat den von Ladenburg<sup>3)</sup> beschriebenen charakteristischen Niederschlag von feinen Nadeln gab.

<sup>1)</sup> Hönigschmid, Monatsh. für Chem. 22, 569 [1901].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 303, 347 [1898].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 6, 130 [1873].

Die Combination von Punkt 1 und 2 mit der Bildungsreaction der in Frage stehenden Körper,  $C_{12}H_7(R)(NH_2)_2$ , giebt schon einen vollständigen Beweis für die in der Structurformel auf S. 4086 angenommene Stellung der drei, im Diphenyl-Complex befindlichen Substituenten. Denn da der zur Umlagerung gelangende Hydrazokörper den Substituenten R in der *para*-Stellung zur Hydrazogruppe enthält, so folgt ohne weiteres auch für die Umlagerungsbasis, dass sie eine Amidgruppe homonuclear zum Substituenten R in der *para*-Stellung enthält — vorausgesetzt, dass während der Umlagerung keine Substituenten-Verschiebung erfolgt (abgesehen natürlich von der Wanderung je eines Wasserstoffatoms aus jedem Benzolkern an die Hydrazogruppe, durch welche eben die Umlagerung unter Verknüpfung zum Diphenyl-Complex bedingt wird). Diese Voraussetzung wird heute allgemein stillschweigend bei der Aufstellung von Structurformeln für die Umlagerungsproducte substituierter Hydrazokörper gemacht. Immerhin ist sie nicht ganz unbedenklich, seitdem wir durch die höchst interessanten Untersuchungen von Bamberger wissen, dass Substituenten-Verschiebungen bei der Umlagerung von gewissen parasubstituirten, aromatischen Hydroxylaminen — in Folge der intermediären Bildung von Imidochinolen bezw. Chinolen — thatsächlich vorkommen<sup>1)</sup>. Es erschien daher nicht überflüssig, noch besonders zu beweisen, dass:

3. die oben bezeichneten Diphenylbasen ihre beiden Amidgruppen in der gegenseitigen Stellung 2.4' (Diphenylin-Stellung) enthalten.

Dieser Nachweis konnte durch Eliminirung des Substituenten R erbracht werden; und es ergab sich hierfür als zweckmässigstes Prüfungsmaterial das Chlordiaminodiphenyl, welches Jacobson und Strübe<sup>2)</sup> unter den Umlagerungsproducten des *p*-Chlorhydrazobenzols aufgefunden hatten. In der That lieferte diese Base durch Entchlorung das Diphenylin; nachdem zunächst vergeblich versucht worden war, das Chlor durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die siedende, alkoholische Lösung der Base oder durch langdauerndes Erhitzen (8 Tage) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor vollständig herauszunehmen, gelang die Entchlorung durch Eintragen von Natrium (in grossem Ueberschuss) zur heissen, alkoholischen Lösung der Base.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 33, 3605 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 303, 317 [1898].



Versuch: Zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 28 g Chlor-diaminodiphenyl<sup>1)</sup> in ca.  $\frac{3}{4}$  Liter absolutem Alkohol trug man allmählich 19 g metallisches Natrium (das Fünffache der theoretisch erforderlichen Menge) in kleinen Schnitten ein. Als nun der Alkohol grösstentheils abdestillirt, und aus dem Rückstand durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern etc. die Base gewonnen wurde, erwies sich diese als noch halogenhaltig. Es wurde daher die Behandlung mit Natrium — wieder unter Anwendung des Fünffachen der theoretischen Menge — in Alkohol unter ganz denselben Bedingungen noch ein zweites Mal wiederholt. Nunmehr wurde ein halogenfreies, öliges Product erhalten, welches bei der Vacuum-Destillation unter 10 mm Druck bei 205 — 207° überging. Dieses Product (20 g) erwies sich, wie im Folgenden nachgewiesen wird, der Hauptmenge nach als Diphenylin, welches aber noch mit geringen Mengen einer Beimengung beifaltet ist.

Bekanntlich ist das Diphenylin sehr krystallisationsträge. Dementsprechend zeigte auch obiges Product keine Neigung zur Krystallisation; wir führten es daher zunächst durch Combination mit Salicylaldehyd in das leicht krystallisirbare Bis-*o*-oxybenzalderivat,  $C_{12}H_8(N:CH.C_6H_4.OH)_2$ , über, welches schon von Reuland<sup>2)</sup> beschrieben ist. Aus 11 g des rohen Diphenylins wurde durch kurzes Erwärmen mit 14.85 g Salicylaldehyd in 55 ccm absolutem Alkohol zunächst ein Oel erhalten, welches aber bei weiterem Eindampfen des Alkohols sehr bald krystallinisch erstarrte; dieses Product entstand in einer Ausbeute von 20.3 g (statt 23.4 g Theorie) und zeigte direct den Schmp. 131°; obgleich der Schmelzpunkt durch Krystallisation aus Alkohol sich kaum noch erhöht, ist es noch nicht rein; die ihm anhaftende Verunreinigung wird ihm aber leicht durch Auskochen mit wenig Methylalkohol entzogen. Krystallisirt man hiernach aus viel Methylalkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol um, so erhält man ein reines Präparat vom Schmp. 151—152°; die Ausbeute hatte sich durch diese Reinigung nur auf 17 g vermindert.

0.2259 g Sbst.: 0.6589 g  $CO_2$ , 0.1052 g  $H_2O$ . — 0.2057 g Sbst.: 13.0 ccm N (16°, 748 mm).

<sup>1)</sup> Zur Gewinnung desselben dienten die Angaben von Jacobson und Strübe. Das als Ausgangsmaterial erforderliche *p*-Chlorazobenzol lässt sich indessen — weit bequemer als nach dem früher benutzten, vom Aminazobenzol ausgehenden Verfahren — durch Condensation von 71 g *p*-Chloranilin mit 59.8 g Nitrosobenzol (beides in je 10 Th. Eisessig gelöst) darstellen; man lässt bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen, filtrirt die reichlich abgeschiedenen Krystalle ab und erhält direct 96 g *p*-Chlorazobenzol vom Schmp. 90—91°, aus der Mutterlauge durch Wasserzusatz eine weitere Portion vom Schmp. 88—89°.

Aus 120 g *p*-Chlorazobenzol erhielten wir 28 g Chloraminodiphenyl, gereinigt über das Salicylaldehydderivat (Ann. d. Chem. 303. 317), für welches wir nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 169° (früher 166—167°) beobachteten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3012 [1889].

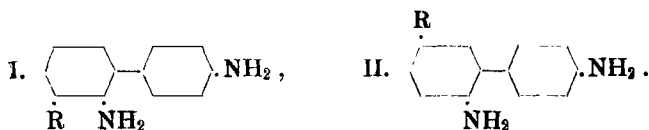
$C_{26}H_{20}O_2N_2$ . Ber. C 79.55, H 5.14, N 7.16.

Gef. » 79.55, » 5.21, » 7.34.

Wir beobachteten den gleichen Schmelzpunkt, als wir ein Vergleichspräparat der Bisoxxybenzalverbindung mit Hilfe von krystallisirtem Diphenylin, das aus Azobenzol bereitet war, herstellten, direct nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (auch die Mischprobe ergab Identität). Wendet man aber zähes (nicht krystallisirtes) Diphenylin aus Azobenzol an, so ergibt sich auch hier ein Product von niedrigerem Schmelzpunkt, das durch einfache Krystallisation aus Alkohol nicht auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht wird. Dadurch erklärt sich wohl die zu niedrige Schmelzpunktsangabe (145°) von Reuland.

Aus der reinen Bisoxxybenzalverbindung wurde nun durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure das Diphenylin selbst wieder abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus viel Ligroin in schönen Krystallen vom Schmp. 52° erhalten. Unser Vergleichspräparat aus Azobenzol sinterte bei 55° und schmolz bei 57—58°; G. Schultz giebt 45° als Schmelzpunkt an. Die freie Base ist — wie aus diesen Differenzen hervorgeht — eben schwer völlig zu reinigen. Wir haben daher noch sowohl unser aus Chlordiaminodiphenyl durch Entchlorung gewonnenes Product wie auch das Präparat aus Azobenzol durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylderivat übergeführt und fanden für dieses nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in beiden Fällen — auch bei der Mischprobe — den Schmp. 200—201° (Schultz: 202°).

Combinirt man die sub Nr. 1, 2 und 3 festgestellten Befunde, so ergeben sich für die fraglichen Basen als allein möglich die beiden Formeln:



Von diesen beiden Formeln aber ist die erste ausgeschlossen. Denn bei ihrer Annahme würde jene Verbindung, für welche  $R = OH$  ist, als ein Ortho-Aminophenol erscheinen und müsste in dieser Eigenschaft bei der Acylierung Anhydroverbindungen liefern, während thatsächlich das betreffende Diaminoxydiphenyl bei der Behandlung mit Ameisensäure und Eisessig Diacylderivate giebt<sup>1)</sup>.

Die hier gegebene Beweisführung stützt sich lediglich auf die Umsetzungen jener Basen, welche man nunmehr wohl unter der Bezeichnung »Diphenylinbasen« zusammenzufassen berechtigt ist; ein aus dem Bildungsprocess gezogener Schluss ist nicht mehr darin enthalten. Vorausgesetzt ist nur, dass die Basen  $C_{12}H_7(R)(NH_2)_2$ , welche aus parasubstituirten Hydrazokörpern,  $R.C_6H_4.NH.NH.C_6H_5$ , her-

<sup>1)</sup> Jacobson und Tigges, Ann. d. Chem. 303, 346—347 [1898].

vorgehen, — speciell das für 1 und 2 benutzte Oxy- und das für 3 benutzte Chlor-Diaminodiphenyl — unter einander analoge Substituenten-Stellung aufweisen.

An die Mittheilung der obigen, im Berliner I. chemischen Universitäts-Laboratorium in den Jahren 1899—1900 ausgeführten Versuche mögen einige Beobachtungen angeschlossen werden, welche Hr. R. Kunz<sup>1)</sup> auf Veranlassung des Einen von uns 1892/93 im Heidelberger Universitäts-Laboratorium zur Charakterisirung des Diphenylins selbst gesammelt hat.

Das Senföl des Diphenylins (Diphenylendisensäure, 2,4'-Diisorhodandiphenyl),  $C_{12}H_8(N:CS)_2$ , wird leicht nach dem allgemeinen Verfahren von Billeter und Steiner<sup>2)</sup> unter Anwendung einer Lösung von 2.5 g Thiophosgen in 5 ccm Chloroform auf eine Lösung von 1 g Diphenylin in 5 ccm Wasser und einigen Tropfen Salzsäure erhalten. Nach mehrfacher Krystallisation aus Ligroin erscheint es in hübschen, grossen Büscheln, die aus langen, spitzen, nadelförmigen Krystallen bestehen. Schmp. 94°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

0.0824 g Sbst.: 7.8 ccm N (über Wasser gemessen; 23°, 757 mm). —  
0.0997 g Sbst.: 0.1749 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_8N_2S_2$ . Ber. N 10.47, S 23.90.

Gef. » 10.88, » 24.08.

Versetzt man eine gelinde erwärmte, klare Lösung von 1 g dieses Senföls in 40 ccm Alkohol mit 50 ccm einer gesättigten, alkoholischen Ammoniaklösung, so beginnt schon nach einigen Minuten die Krystallisation des entsprechenden Sulfoharnstoffs, des Diphenylenbisthioharnstoffs (2,4'-Bisthioureidodiphenyl),  $C_{12}H_8(NH.CS.NH_2)_2$ ; man lässt die Krystallisation in etwa 12 Stunden sich vollenden und findet dann die Gefässwände bedeckt mit äusserst zierlichen Sternchen, die aus länglichen, durchsichtigen, glasglänzenden Täfelchen gebildet sind. Die Krystalle besitzen eine weissgelbliche Farbe, schmelzen bei 201°, zeichnen sich aus durch ihre fast vollständige Unlöslichkeit in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und wurden daher ohne weitere Krystallisation analysirt.

0.1770 g Sbst.: 28.8 ccm N (über Wasser gemessen; 17°, 758 mm).

$C_{14}H_{14}N_4S_2$ . Ber. N 18.57. Gef. N 18.75

<sup>1)</sup> Vergl. dessen Dissertation: »Ueber die Umlagerungsproducte des Acetylamidohydrazobenzols und Dimethylamidohydrazobenzols, sowie über einige Derivate des Diphenylins« (Heidelberg, 1893).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 229 [1887].

Beim Erwärmen von 1 g des Senföls mit 2 g Anilin und 2 ccm Alkohol auf dem Wasserbade fand nach einiger Zeit klare Lösung, dann Abscheidung eines gelblichen, körnigen Niederschlages statt. Dieses in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlösliche Product konnte nur durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt werden und zeigte dann den Schmp. 164° und die Zusammensetzung eines Diphenylen-bisphenylthioharnstoffs,  $C_{12}H_8(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$ .

0.1704 g Sbst.: 18.0 ccm N (über Wasser gemessen; 21°, 760 mm). —  
0.1739 g Sbst.: 0.1798 g  $BaSO_4$ .

$C_{26}H_{22}N_4S_2$ . Ber. N 12.36, S 14.12.  
Gef. » 11.97, » 14.20.

Berlin, im November 1903.

### 690. P. Jacobson und F. Hönigsberger: Ueber das Metaoxyazobenzol und die Constitution der Paraoxyazokörper.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Verbindungen, welche Hydroxylgruppen in *meta*-Stellung zur Azogruppe enthalten, sind mehrfach bekannt geworden. So erhielten Meldola und Burls<sup>1)</sup> durch Kuppelung von diazotirtem *m*-Aminophenol mit  $\alpha$ -Naphtylamin ein *m*-Phenol-azo- $\alpha$ -naphtylamin (Formel I); in den von Witt gewonnenen Benzolazoderivaten des Brenzcatechins<sup>2)</sup> (Formel II) und des Hydrochinons<sup>3)</sup> (Formel III) finden wir je eine der beiden Hydroxylgruppen zur Azogruppe metaständig; kürzlich haben ferner Elbs und Kirsch<sup>4)</sup> das *m*-Azophenol (Formel IV) beschrieben, welches beiderseits zur Azogruppe je eine metaständige Hydroxylgruppe besitzt; und seit längerer Zeit schon kennt man jenes Phenoldisazobenzol (Formel V), welches Baeyer und Kochendörfer<sup>5)</sup>, vom Phloroglucin ausgehend, erhielten, und welches seiner Entstehung zufolge

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, Ref. 595 [1894].

<sup>2)</sup> O. N. Witt und Fr. Mayer, diese Berichte 26, 1072 [1893].

<sup>3)</sup> O. N. Witt und Johnson, ebenda 1908.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 67, 265 [1903].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 22, 2193 [1889].