

382. Ernst Simonyi: Über die Einwirkung des Hydrazobenzols auf einige organische Säuren und Säureanhydride.

(Eingegangen am 15. Juli 1914.)

Der Einwirkung des Hydrazobenzols auf organische Säuren und Säureanhydride entstammen sehr interessante Verbindungen¹⁾.

Wenn sich Säureanhydride mit Hydrazobenzol nach Art der Aldehyde²⁾ oder Ketone³⁾ kondensieren, so muß entweder das die beiden Carbonyl-Gruppen verbindende Sauerstoffatom austreten und dabei mit dem Wasserstoff der beiden Imidogruppen des Hydrazobenzols die Verbindung (I)

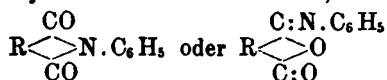
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{R}$$

bilden oder der Sauerstoff einer Carbonyl-Gruppe kondensiert sich mit den beiden Wasserstoffatomen und

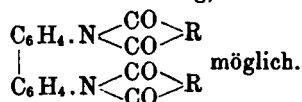
dann entsteht (II)

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \end{array} \rangle \text{C} \begin{array}{l} \langle \text{R} \\ \langle \text{O} \end{array} \rangle \text{CO}.$$

Wenn sich aber zwei Moleküle Säureanhydrid mit einem Molekül Hydrazobenzol kondensieren, dann entstehen (III) die Phenylimide⁴⁾:



Bezugnehmend auf den bekannten Umstand, daß in Gegenwart von Säuren und Säureanhydriden sich das Hydrazobenzol in Benzidin⁵⁾ umwandeln kann und sich dann mit den Säureanhydriden zu verbinden vermag, wäre auch folgende (IV) Benzidin-Verbindung



I. Einwirkung von Hydrazobenzol auf Phthalsäure-anhydrid.

10 g Phthalsäureanhydrid und 6.2 g Hydrazobenzol im Bombenrohr eine Stunde bis 200° erhitzt, es entstanden rotbraune, krystallinische Massen, die mit Alkohol gereinigt wurden, krystallisierte nur aus siedendem Anilin oder Nitrobenzol. Die erhaltenen citronengelben

¹⁾ Fabinyi und Koch, *Vegytsani Lapok*, 159 [1886], Kolozsvár.

²⁾ H. Cornélius und B. Homolka, *B.* 19, 2239 [1886].

³⁾ H. von Perger, *B.* 19, 2140 [1886].

⁴⁾ J. 1891, 1577; 1891, 800; Lakatos, *Néhány új Phtalimid*, 1907, Kolozsvár, Dissertatio.

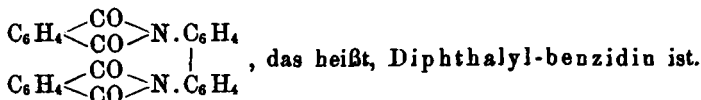
⁵⁾ F. Sachs und C. M. Whittaker, *B.* 35, 1433 [1902]; B. Rasso und K. Rulke, *J. pr.* [2] 65, 97.

Krystalle haben einen höheren Schmelzpunkt als 360°. Beim Erhitzen geben sie eine blaue Masse, welche nach vorausgegangener Zersetzung im Vakuum sublimiert. Säuren und Basen wirken nicht darauf ein.

0.1170 g Sbst.: 0.3250 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 0.3660 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.0530 g Sbst.: 3.1 ccm N (18°, 732 mm). — 0.0686 g Sbst.: 4.0 ccm N (16°, 725 mm).

C₂₈H₁₆N₂O₄. Ber. C 75.67, H 3.60, N 6.30.
Gef. » 75.80, » 3.55, » 6.45.

Der Mittelwert meiner Analysen kommt von den theoretisch möglichen Verbindungen nur dem Diphthalyl-benzidin und der Phthalimid-Verbindung nahe. Um festzustellen, welches von beiden vorliegt, erhitze ich 2 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Benzidin im Bombenrohr bis 200° zwei Stunden lang. Die Isolierung der neuen Verbindung gelang, wie bei der Kondensation von Hydrazobenzol und Phthalsäureanhydrid, nur mit besserer Ausbeute, was auch beweist, daß bei der Kondensation des Hydrazobenzols dieses zuerst in Benzidin übergeht und das so entstandene Benzidin an der weiteren Reaktion teilnimmt. Physikalische und chemische Eigenschaften decken sich mit der aus Hydrazobenzol entstandenen Verbindung. In Prozenten gaben zwei Analysen im Mittelwerte: C 75.71, H 3.62, N 6.40. Es ist also sicher, daß die aus Hydrazobenzol und Phthalsäure-anhydrid entstandene Verbindung folgende Struktur-Formel hat:



Wie ich nach vollendeter Untersuchung ersah, hat F. Bandrowski¹⁾ bei Einwirkung von Hydrazobenzol auf Phthalsäureanhydrid eine Verbindung erhalten, die bei der Analyse auf die Formel C₂₈H₁₇N₂O₄ stimmende Werte lieferte. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 140° zersetzt sich das Produkt in Diparabenzidin und Phthalsäure, wodurch ebenfalls die von mir angenommene Konstitution bewiesen wird. Die Richtigkeit dieser Formel beweisen auch folgende Derivate.

Brom-Derivat.

5 g der neuen Verbindung erwärmte ich mit überschüssigem Brom im Bombenrohr sechs Stunden lang derart, daß das Thermometer erst nach fünf Stunden 180° zeigte. Die rotbraune Masse wusch ich mit Kalilauge, kochte

¹⁾ B. 17, 1181 [1884].

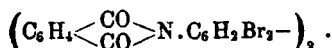
sie mit Wasser, dann mit Alkohol aus. Aus Anilin krystallisierte sie. Die Bromderivate bereitete ich aus beiden Verbindungen. Das aus Hydrazobenzol erhaltene, hat eine lichtere, das aus Benzidin eine dunklere Körperfarbe. Der Schmelzpunkt liegt höher als 340°.

0.0998 g Sbst.: 0.1650 g CO₂, 0.0150 g H₂O. — 0.1314 g Sbst.: 0.2964 g CO₂, 0.0220 g H₂O. — 0.5266 g Sbst.: 0.5258 g AgBr. — 0.1124 g Sbst.: 0.1194 g AgBr. — 0.1934 g Sbst.: 6.7 ccm N (20°, 733 mm). — 0.0458 g Sbst.: 1.5 ccm N (19°, 736 mm).

Ber. C 44.21, H 1.84, N 3.68, Br 42.10.

Gef. » 44.15, » 1.87, » 3.76, » 42.40.

Danach hat die neue Verbindung folgende Struktur-Formel:



Nitrierung.

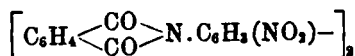
Zu 5 g Substanz gab ich Eisessig und rauchende Salpetersäure und erwärmte eine Viertelstunde lang (90°). Nach Abkühlung wurde in Eiswasser gegossen, mit Wasser und Alkohol auf dem Filter gewaschen und aus siedendem Anilin oder Eisessig umkrystallisiert. Die Krystalle von lichtgelber Farbe, mit schwach grüner Schattierung, lösen sich mit roter Farbe in konzentrierter heißer Kalilauge oder Schwefelsäure. Beim Erhitzen verbrennt die Substanz rasch, viel Kohle zurücklassend. Schmp. 240°.

0.1330 g Sbst.: 0.2989 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.0980 g Sbst.: 0.2616 g CO₂, 0.0253 g H₂O. — 0.2111 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 724 mm). — 0.1550 g Sbst.: 12.9 ccm N (19°, 723 mm).

C₂₈H₁₄N₄O₈. Ber. C 61.05, H 2.62, N 10.48.

Gef. » 61.27, » 2.75, » 10.51.

Daß die Verbindung wirklich die Formel:



besitzt, davon habe ich mich auch dadurch überzeugt, daß ich sie im Bombenrohr mit konzentrierter rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure fünf Stunden auf 120° erhitzte.

Die dabei entstandenen, nadelförmigen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, aus Eisessig umkrystallisiert und erwiesen sich als Phthalsäure. Dies beweist, daß die Nitrogruppe in den Benzidin- und nicht in den Phthalsäurekern eingetreten ist.

Chlor-Derivat.

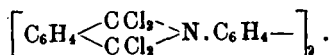
Die Verbindung wurde im Rohr mit Phosphorpentachlorid fünf Stunden lang bis 250° erwärmt. Die entstandenen gelbweißen Krystalle kochte ich mit Wasser und Alkohol aus und krystallisierte sie aus Anilin um. Hellgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt über 350°.

0.2157 g Sbst.: 0.3708 g AgCl. — 0.1694 g Sbst.: 0.2859 g AgCl. —
0.1738 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0313 g H₂O. — 0.1919 g Sbst.: 0.3574 g CO₂,
0.0378 g H₂O.

(C₂₈H₁₆N₂Cl₂). Ber. C 50.60, H 2.40, Cl 42.77.

Gef. » 50.74, » 2.10, » 42.79.

Diese Verbindung hat daher folgende Strukturformel:



II. Einwirkung von Bernsteinsäure-anhydrid auf Hydrazobenzol.

1 Mol.-Gew. Hydrazobenzol und 2 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid habe ich in einem Bombenrohr bis auf 180° zwei Stunden lang erhitzt.

Die entstandene grauweiße Masse wurde mit Alkohol öfters ausgekocht und aus Anilin oder Nitrobenzol krystallisiert. Aus Nitrobenzol entstanden lange, nadelartige, aus Anilin kleine weiße Krystalle. Schmp. 335°. Konzentrierte Basen und Schwefelsäure wirken nicht darauf; konzentrierte Salpetersäure löst mit gelber Farbe. Beim Erhitzen sublimiert die Verbindung nach dem Schmelzen.

Die durch Kondensation entstandene neue Verbindung entsprach der Formel C₂₀H₁₆N₂O₄.

0.3646 g Sbst.: 0.9220 g CO₂, 0.1466 g H₂O — 0.1635 g Sbst.: 0.4068 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1393 g Sbst.: 10.0 ccm N (22°, 749 mm). — 0.3269 g Sbst.: 23.50 ccm N (22°, 749 mm).

(C₂₀H₁₆N₂O₄). Ber. C 68.96, H 4.59, N 8.04.

Gef. » 68.90, » 4.66, » 8.09.

Das Resultat der Analyse kommt den Zahlen für Phenyl-succinimid nahe:

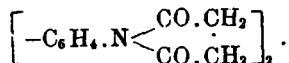
C 68.57, H 5.14, N 8.0.

Da aber dieses einen Schmelzpunkt von 155° hat, ist es ausgeschlossen, daß die neue Verbindung Phenyl-succinimid ist. Außerdem kondensierte ich Benzidin und Bernsteinsäureanhydrid; die so erhaltene Verbindung deckt sich nach physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz mit der aus Hydrazobenzol entstandenen.

0.1530 g Sbst.: 0.3868 g CO₂, 0.0645 g H₂O.

Gef. C 68.90, H 4.68.

Diese Analysen beweisen, daß die aus Hydrazobenzol und Bernsteinsäureanhydrid entstandene Verbindung Disuccinyl-benzidin ist, mit folgender Struktur-Formel:



Nitrierung.

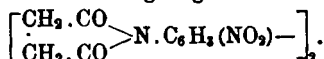
Beim Nitrieren mit Eisessig und konzentrierter, rauchender Salpetersäure entstand eine gelbe Verbindung, die aus einem Gemisch von Anilin und Alkohol krystallisierte. Die orangefelben Krystalle lösten sich in Kalilauge und Schwefelsäure. Schmp. 140°.

0.2042 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1862 g Sbst.: 0.3740 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.1505 g Sbst.: 17.80 ccm N (22°, 749 mm). — 0.1820 g Sbst.: 25.80 ccm N (22°, 749 mm).

(C₂₀H₁₄N₄O₈). Ber. C 54.79, H 3.19, N 12.78.

Gef. » 54.75, » 3.21, » 12.95.

Beim Nitrieren sind daher zwei Nitrogruppen und zwar in den Benzidinrest eingetreten, denn bei vollständiger Oxydation mit Salpetersäure (fünf Stunden lang bis 180°), konnte Bernsteinsäure isoliert werden. Das ist auch ein Beweis, daß die Verbindung folgende Struktur-Formel besitzt:



Bromierung.

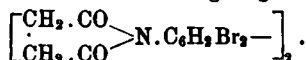
Bei der Einwirkung von Brom in einem Bombenrohr, fünf Stunden lang bis 180°, entstand ein Tetrabrom-Derivat, welches mit Kalilauge, Wasser und Alkohol gereinigt, aus Eisessig- und Nitrobenzol-Gemisch krystallisierte. Die rotbraunen Krystalle haben einen Schmelzpunkt von 375°.

0.3130 g Sbst.: 0.4154 g CO₂, 0.0665 g H₂O. — 0.2840 g Sbst.: 0.3780 g CO₂, 0.0640 g H₂O. — 0.3326 g Sbst.: 0.3733 g AgBr. — 0.3020 g Sbst.: 0.3376 g AgBr. — 0.3203 g Sbst.: 11.90 ccm N (22°, 749 mm). — 0.1623 g Sbst.: 6.50 ccm N (22°, 749 mm).

(C₂₀H₁₂N₂O₄Br₄). Ber. C 36.14, H 1.80, N 4.21, Br 48.19.

Gef. » 36.25, » 2.05, » 4.20, » 47.85.

Die Analyse beweist, daß in das Ausgangsmaterial vier Atome Brom eingetreten sind, daher ist die neue Verbindung folgendermaßen zu formulieren:



Chlorierung.

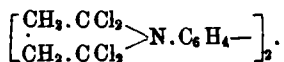
Durch Erwärmen des Ausgangsmaterials mit Phosphorpentachlorid im Rohr fünf Stunden lang, bis 230°, entstanden lichtgelbe Krystalle. Mit Wasser und Alkohol gereinigt, wurden sie aus Anilin und Alkohol-Gemisch krystallisiert. Die gelben Krystalle haben den Schmp. 162°.

0.1340 g Sbst.: 0.2700 g AgCl. — 0.1425 g Sbst.: 0.2862 g AgCl. — 0.1242 g Sbst.: 0.1927 g CO₂, 0.0337 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 0.3116 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.2002 g Sbst.: 8.70 ccm N (22°, 749 mm). — 0.1562 g Sbst.: 7.10 ccm N (22°, 749 mm).

(C₂₀H₁₆N₂Cl₈). Ber. C 42.25, H 2.81, N 4.92, Cl 50.00.

Gef. » 42.15, » 3.09, » 4.40, » 49.80.

Das Chlor-Derivat hat also die Formel:



III. Einwirkung von Benzoesäure-anhydrid auf Hydrazobenzol.

Gleiche Molekulargewichte von Benzoesäureanhydrid und Hydrazobenzol wurden im Kolben erhitzt. Es entstand eine rote ölige Flüssigkeit am Boden des Kolbens, deren Farbe sich von 130° an immer mehr vertiefte. Bei 140° war es schwarzrot. Bei höherem Erhitzen wurde es ganz schwarz. Über der öligen Flüssigkeit blieben Reste der unveränderten Ausgangsstoffe. Die Ausbeute betrug kaum 20%. Ein gutes Resultat bekam ich erst, als ich die Masse im Rohr erhitze und zwar nicht nur in verschiedenen Mengen, sondern auch bei verschiedenen Temperaturen (130—190°) und wechselnder Dauer (1/2—3 Stunden).

Das beste Resultat erhielt ich, wenn ich (1 Mol.-Gew.) 9.2 g Hydrazobenzol mit (1 Mol.-Gew.) 11.3 g Benzoesäure-anhydrid zwei Stunden so kondensierte, daß das Thermometer bis 140° stieg.

Die entstandene rotbraune Masse reinigte ich mit verdünntem Alkohol, dann durch Waschen mit Natriumcarbonatlösung. Die zurückgebliebene rote, harzartige Masse, die sich in Äther sehr leicht, in Alkohol leicht löste, wurde aus Alkohol und Petroleum-Äther oder aus Äther und Petroleumäther-Gemisch krystallisiert.

Die roten Krystalle werden beim Erhitzen immer dunkler, dann schwarz und geben eine harzartige Masse, welche sich in Äther schwer, in Alkohol gut löst, aber daraus nicht krystallisiert. Noch weiter erhitzt zersetzen sie sich ohne zu sublimieren. Die Farbe der Krystalle schwankt zwischen goldgelb und dunkelrot je nach der Temperatur, bei welcher die Kondensation erfolgte.

Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung mit einer helleren Farbe. Schmp. 55°. In verdünnter Essig- oder Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

0.1459 g Sbst.: 0.0425 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1984 g Sbst.: 0.0578 g CO₂, 0.0951 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 9.5 ccm N (22°, 747 mm). — 0.1676 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 747 mm).

(C₂₆H₂₀N₂O₂). Ber. C 79.56, H 5.18, N 7.14.

Gef. > 79.50, > 5.30, > 7.00.

Gleichzeitig kondensierte ich entsprechende Mengen Benzoesäureanhydrid und Benzidin zwei Stunden lang im Rohr bei 250°. Die erhaltenen, mit Alkohol gereinigten weißen Krystalle, aus Nitrobenzol krystallisiert, gaben einen Schmp. 352°.

Dieser Versuch, dann die Erfahrung, daß die Ausbeute am besten ist, wenn die Stoffe in gleichen Molekularmengen genommen werden, zeigen, daß die oben erhaltene Verbindung vom Schmp. 55° die Formel des Dibenzoyl-diphenyl-hydrazins, $C_6H_5.N.CO.C_6H_5$, besitzt, womit auch Analyse, physikalische Eigenschaften und Derivate übereinstimmen.

Nitrierung.

Beim Nitrieren mit Eisessig und konzentrierter, rauchender Salpetersäure (eine Viertelstunde lang bis 90°) erwärmt, entstand eine braunrote Verbindung, die in viel siedendem Alkohol sich gut löste und krystallisierte. Schmp. 140° . Säure und Basen lösen mit gelber Farbe. Die zinnoberroten Krystalle sind leicht sublimierbar.

0.1246 g Sbst.: 0.2945 g CO_2 , 0.0381 g H_2O . — 0.1844 g Sbst.: 14.2 ccm N (22° , 749 mm). — 0.2064 g Sbst.: 21.7 ccm N (22° , 748 mm).

($C_{26}H_{18}N_4O_6$). Ber. C 64.73, H 3.50, N 11.61.

Gef. » 64.50, » 3.35, » 11.80.

Die Nitroverbindung hat daher folgende Formel:



Chlor-Derivat.

Aus der Verbindung $C_{26}H_{20}N_2O_2$, mit Phosphorpentachlorid im Rohr (fünf Stunden lang bis 138°) erhitzt, entstand eine grüne Masse, welche mit Wasser, Alkohol gewaschen und aus Essigsäure oder siedendem Alkohol krystallisiert wurde. Äther löst mit dunkelroter, Alkohol mit tiefgrüner Farbe. Aus Äther und Petroleumäther-Gemisch krystallisierten dunkel olivenfarbige Krystalle. Schmp. 85° .

0.1626 g Sbst.: 0.3700 g CO_2 , 0.0555 g H_2O . — 0.1420 g Sbst.: 0.1625 g AgCl. — 0.1268 g Sbst.: 0.1452 g AgCl.

Ber. C 62.15, H 3.98, Cl 28.28.

Gef. » 62.04, » 3.78, » 28.40.

Die Verbindung ist daher ein Tetrachlor-Derivat von der Formel: $(C_6H_5.N.CCl_2.C_6H_5)_2$.