

309. Rudolf Pummerer und Joseph Binapfl: Über den Umsatz von Azoverbindungen und ihren Salzen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumchlorid.

[Mitteilung aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. September 1921.)

Theoretischer Teil.

I. Hydrierende Wirkung von Benzol-Aluminiumchlorid.

In der Anthracen- und Naphthalin-Reihe hat R. Scholl mit Erfolg Kernkondensation durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid herbeizuführen vermocht (Naphthodianthron, Violanthron, Perylen). Ist schon in der Naphthalinreihe die Ausbeute eine sehr bescheidene, so war eine Übertragung der Reaktion auf die Benzolreihe bisher überhaupt nicht möglich, wenn man von der viel älteren Literaturangabe absieht, nach der Dimethyl-anilin, mit wasserfreiem Aluminiumchlorid erhitzt, Tetramethyl-benzidin liefert.

Für den Mechanismus der Schollischen Reaktion, die man als Polymerisation mit folgender Wasserstoffabspaltung auffassen kann, war es von Interesse zu untersuchen, ob sie durch die Anwesenheit von Wasserstoff-Acceptoren erleichtert und so vielleicht auf die Benzolreihe anwendbar würde. Wir haben daher in Gegenwart von hydrierbaren Stoffen Benzol mit Aluminiumchlorid behandelt in der Erwartung, dabei Biphenyl zu erhalten und haben, zunächst aus Zweckmäßigkeitgründen, farbige hydrierbare Verbindungen gewählt, um die Wasserstoff-Aufnahme besser beobachten zu können.

Während wir über die Bildung von Biphenyl noch keine Sicherheit erhalten haben, da der reagierende Anteil des Benzols größtenteils in höhermolekulare, schmierige Kondensationsprodukte verwandelt wird, lassen unsere Versuche bereits deutlich die hydrierende Wirkung von Benzol-Aluminiumchlorid auf zweierlei Acceptoren erkennen. Über weitere Fälle wird später berichtet werden. Ohne Acceptor beginnt Benzol mit Aluminiumchlorid bereits bei 40° zu reagieren, doch treten nur Spuren von Wasserstoffgas auf.

Di-biphenylen-äthen (IX) wird von Aluminiumchlorid (5 Äquivalente) in Benzol-Lösung bei 15° im Laufe von 3 Tagen — rascher bei 30° — in Di-biphenylen-äthan (X) verwandelt. Xylol bewirkt dasselbe bei 15° in 36 Std., bei 35—40° in 12 Std. Die Ausbeute an gereinigtem Äthan betrug beim Benzol-Versuch 45 0/0, beim Xylol-Versuch 67 0/0 d. Th. (Versuche A).

Azobenzol wird durch Aluminiumchlorid in scharf getrocknetem, thiophen-freiem Benzol bei 60° schon in $\frac{3}{4}$ -stündiger Versuchsdauer zu 18⁰/₀ in Hydrazobenzol verwandelt, das als Benzidin isoliert wurde. Die gleiche hydrierende Wirkung ließ sich bei den Phenyl-Homologen des Azobenzols nachweisen (Versuche B).

II. Kondensation von Azobenzol-Chlorhydrat mit Benzol.

Die Phenyl-Homologen des Azobenzols entstehen in eigenartiger Reaktion, wenn man bei dem eben beschriebenen Azobenzol-Versuch nicht aufs peinlichste jede Spur von Feuchtigkeit ausschließt. In Gegenwart von Chlorwasserstoff wird nämlich Azobenzol von Benzol und Aluminiumchlorid phenyliert. Die rotbraune Farbe der Azobenzol-Chlorhydrat und Aluminiumchlorid enthaltenden Benzol-Lösung schlägt sehr bald in das reine, intensive Rot des entsprechenden Phenyl-azobiphenyl-Komplexes um, dieses nach mehreren Stunden — je nach den Arbeitsbedingungen — in das Violett des Azobiphenyl-Komplexes, bis schließlich Entfärbung unter Bildung von Amino-biphenyl eintritt. Diese bisher ziemlich schwer zugängliche Base läßt sich so leicht in einem Arbeitsgang aus Azobenzol gewinnen; die besten Versuche lieferten sie in einer Ausbeute von 70—80⁰/₀ d. Th.¹⁾. Daneben traten etwa 10⁰/₀ Benzidin, einige Prozente Anilin und 7—10⁰/₀ einer oxydablen, noch nicht näher untersuchten (Semidin-?) Base auf. Es kommt dabei sehr auf die Einhaltung der unten angegebenen (Versuche C, 1) Versuchsbedingungen an. Man sättigt die Azobenzol-Lösung in Benzol mit Chlorwasserstoffgas, gibt $1\frac{1}{2}$ —2 Äquivalente Aluminiumchlorid von sehr guter Qualität zu und schüttelt einige Stunden bei einer 30—40° nicht übersteigenden Temperatur. Licht beschleunigt die Reaktion. Die entfärbte Lösung scheidet beim Zersetzen mit Eis-Salzsäure das Amino-biphenyl-Chlorhydrat ab.

Das hier beschriebene Verfahren ist nicht auf die Verwendung von Azobenzol und Benzol beschränkt, vielmehr lassen sich beide Komponenten weitgehend variieren. Noch leichter als Benzol treten Toluol und Xylol mit Azobenzol in Reaktion, ebenso Biphenyl, Naphthalin und Anthracen.

¹⁾ Berechnet auf beiderseitige Phenylierung des Azobenzols.

Chlorwasserstoff-Zusatz befördert werden müssen. Dies ist jedoch bei 60° und zweistündiger Versuchsdauer nicht der Fall (Versuch E). So muß man also oben das Azobenzol-Chlorhydrat als die aktive, das Benzol als die passive Komponente der Friedel-Crafts-Reaktion betrachten, wie es von vornherein wahrscheinlich war.

Für das Vorliegen einer Friedel-Craftsschen Reaktion spricht auch die Möglichkeit, als Katalysator statt Aluminiumchlorid Phosphorpentoxyd zu verwenden¹⁾, das, mit Azobenzol-chlorhydrat und Benzol im Einschlußrohr erhitzt, ebenfalls Aminobiphenyl entstehen läßt.

Ohne Hypothese über die Konstitution des Azobenzol-Chlorhydrats könnte man die vorliegende Reaktion im Sinne Kekulé's so auslegen, daß Azobenzol-Chlorhydrat, Aluminiumchlorid und Benzol zu einem labilen Komplex zusammentreten, der allmählich unter Kernkondensation Chlorwasserstoff abspaltet. In manchen Fällen wird man bei einer derartigen, etwas resignierten Betrachtungsweise stehen bleiben müssen²⁾. Im allgemeinen halten wir es jedoch für förderlicher, eine präzise, wenn auch gewagte, Formulierung der Zwischenprodukte mit Hauptvalenzen oder, wo dies unmöglich ist, mit Nebervalenzen im Sinne Werners zu versuchen. Dieses Vorgehen fordert Beweis oder Widerlegung der Formel heraus und regt somit zu Versuchen an.

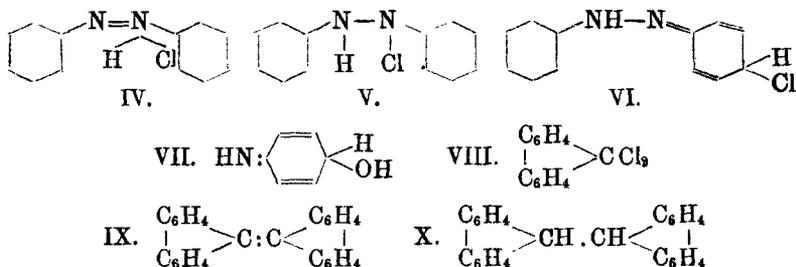
Die für unsere Reaktion wichtigste Frage ist die nach der Konstitution des Azobenzol-Chlorhydrats, für das man bisher nur die Formel mit einem 5-wertigen Stickstoffatom (IV) aufgestellt hat³⁾. Diesem Ammoniumsalz eine Reaktionsfähigkeit nach Friedel-Crafts zuzuschreiben und nachherige Phenyl-Wanderung in die *p*-Stellung anzunehmen, erscheint sehr gezwungen⁴⁾. Hier wie bei Annahme einer Formel V könnte man eher Zwischenbildung von Triphenyl-hydrazin erwarten.

¹⁾ Über die Durchführung Friedel-Craftsscher Reaktionen mit Phosphorpentoxyd statt Aluminiumchlorid vergl. H. Lecher, B. 46, 2664 [1913].

²⁾ Vergl. z. B. die interessante Umsetzung des Acet-bromamids mit Tetramethyl-äthylen zu Acetamid und Brom-tetramethyl-äthylen, A. Wohl, B. 52, 51 [1919].

³⁾ Über Azobenzol-Salze vgl. R. F. Weinland u. F. Reischke, B. 41, 3678 [1908]; A. Korczyński, ebenda 4379; A. Hantzsch, B. 41, 1171 [1908]; 42, 2129 [1909] u. 48, 1933 [1915]; F. Kehrman, B. 48, 1933 [1915] u. St. Hempel, B. 50, 856 [1917]. Bei unserer Konstitutionsbetrachtung ist die Haftstelle des zweiten Chlorwasserstoff-Moleküls offen gelassen.

⁴⁾ Auch verliefen gemeinsam mit Hrn. E. Prell unternommene vorläufige Versuche, die Reaktion auf eine Azomethin-Verbindung, das Benzophenon-anil, zu übertragen, negativ. P.



Aus dieser Base bildet sich jedoch unter unseren Versuchsbedingungen kein Amino-biphenyl, wie besonders festgestellt wurde. Es bleibt noch die weitere Annahme übrig, daß Azobenzol-Chlorhydrat ganz oder zum Teil als Chinocarbiumsalz (VI) existenzfähig ist¹⁾. Diese Auffassung erklärt den Vorgang der Phenylierung, auch seine Wiederholung in Phase c, aufs beste. Sie läßt sich — in sinngemäßer Änderung — auch zur Deutung älterer, verwandter Beobachtungen am Azoxybenzol und Phenyl-hydroxylamin heranziehen (vgl. Kap. III). In der *p*-chinoiden Formel des Azobenzol-Chlorhydrats sehen wir keinen derartig schroffen Gegensatz zu der bisherigen Auffassung, als es äußerlich bei der Formulierung mit Hauptvalenzen erscheinen mag. Denn auch hier muß man sich der ionogenen Bindung des Chlors in einer äußeren Sphäre bewußt bleiben.

Wir behalten uns vor, diese Konstitutionsfrage auch auf spektroskopischem Weg zu prüfen, wozu noch eine andere Beobachtung herausfordert. Es ist bei der Beschreibung des gelborangen Azobiphenyls in der Literatur nirgends erwähnt, daß diese Verbindung violette Salze (auch in Lösung violett) bildet. Während also die Farbe der freien Azokörper durch den Eintritt einer oder zweier Phenylgruppen in die *p*-Stellungen des Azobenzols eher aufgehellt, jedenfalls nicht vertieft wird, haben wir bei den Salzen der drei Azokörper den Übergang von rein gelb zu rot bezw. violett, der sich z. B. in konzentriert-schwefelsaurer Lösung sehr schön zeigt.

Die weiteren Reaktionsphasen (b, c, d).

Phase b: Wir dürfen annehmen, daß das Primärprodukt der Umsetzung von Azobenzol-Chlorhydrat mit Benzol ein dihydriertes Phenylazo-biphenyl ist, das sich wahrscheinlich sofort in die Hydrazoverbindung I umlagert. Diese

¹⁾ Das Halogen wäre in dieser Verbindung als ionogen gebunden anzunehmen.

läßt sich aber auch bei früher Unterbrechung des Versuchs nicht fassen, da sie gegen Aluminiumchlorid sehr unbeständig ist. Verreibt man sie in Substanz oder in konzentrierter Benzol-Lösung mit bestem, feingepulvertem Aluminiumchlorid, so tritt augenblicklich die intensiv rote Farbe der Aluminiumchlorid-Verbindung des Phenylazo-biphenyls auf. Dieses könnte aus dem Hydrazokörper auf zweierlei Art entstehen: 1. durch direkte Dehydrierung unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids, wobei der abgespaltene Wasserstoff im Falle unserer Hauptreaktion (Phase b) in untergeordnetem Maße vom Azobenzol, hauptsächlich von schon gebildetem Azobiphenyl und Hydrazobiphenyl aufgenommen werden dürfte (vgl. d). 2. Wirft sich der abgespaltene Wasserstoff auf ein zweites Molekül Phenylhydrazo-biphenyl, so haben wir den bekannten Fall der dimolekularen Disproportionierung von Hydrazokörpern; wobei aus zwei Molen Hydrazoverbindung in unserem Fall 1 Mol. Phenylazo-biphenyl, 1 Mol. Anilin und 1 Mol. Amino-biphenyl entstehen müßten. Nach 2. würde also $\frac{1}{4}$ des Azobenzol-Gewichts als Anilin für die Phenylierungsreaktion ausscheiden, was mit unseren Erfahrungen nicht übereinstimmt.

Phenylhydrazo-biphenyl wird jedoch nicht restlos dehydriert, sondern gibt Anlaß zu einer unerwünschten Nebenreaktion, die bei höherer Temperatur als $30-40^{\circ}$ und wenig aktivem Aluminiumchlorid bedeutenden Umfang erreicht (Versuche C, 1, Schluß) und wahrscheinlich als Semidin-Umlagerung unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs aufzufassen ist. Sie führt zur Entstehung einer noch nicht näher untersuchten, sehr oxydablen Base, die sich an der Luft unter Verschmieren braun bis violett färbt. Sie ist immer in der öligen Bodenphase unseres Reaktionsgemisches enthalten, fällt mit dem Amino-biphenyl als Chlorhydrat aus, läßt sich aber durch Wasserdampf- oder Vakuum-Destillation vom übergehenden Amino-biphenyl trennen.

Phase c: Phenylazo-biphenyl reagiert in analoger Weise wie Azobenzol mit Benzol, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid, wie durch einen besonderen Versuch (C, 3) festgestellt wurde, unter intermediärer Violettfärbung und schließlich Bildung von Amino-biphenyl. Auch hier ist für die weitere Phenylierung Chlorwasserstoff unentbehrlich, sonst tritt nur Hydrierung ein (B, 2). Die Friedel-Craftssche Reaktion führt in Phase c vermutlich zum Hydrazobiphenyl.

Phase d: Das nach c gebildete Hydrazobiphenyl kann durch direkte Reduktion in Amino-biphenyl übergehen (d).

Aber auch auf einem Umweg ist dies möglich. Nach G. Friebel und B. Rassow¹⁾ wird es durch Chlorwasserstoff in der Wärme sehr leicht dimolekular zu Azobiphenyl und 2 Molen Amino-biphenyl disproportioniert. Dieser Reaktion verdankt vermutlich das auftretende Azobiphenyl seine Entstehung, das aber zum Teil durch den nach b entwickelten, zum Teil durch den im Benzol-Aluminiumchlorid disponiblen (B, 3) Wasserstoff wieder zum Hydrazokörper reduziert wird. Die fast entfärbten Endlösungen sind luftempfindlich und enthalten Hydrazobiphenyl, da sie sich bei der Aufarbeitung an der Luft unter Azobiphenyl-Bildung wieder gelbfärben.

III. Verwandte Phenylierungsreaktionen beim Azoxybenzol und Phenyl-hydroxylamin.

Schon vor 17 Jahren haben E. Bandrowski und Al. Prokopciczko²⁾ beobachtet, daß Azoxybenzol, in sehr konzentrierter Benzol-Lösung unter Kühlung mit einem großen Überschuß von Aluminiumchlorid (7 Äquiv.) behandelt, neben amorphen Substanzen Phenylazo-biphenyl und Azobiphenyl gibt. Über die Ausbeute fanden wir auch in der Originalarbeit keine Angaben. Im Zusammenhang mit unserer Reaktion haben wir den etwas abgeänderten Versuch unter Verwendung von scharf getrocknetem Benzol und 4 Äquiv. Aluminiumchlorid — ohne Chlorwasserstoff — nachgemacht und fast kein Phenylazo-biphenyl, dagegen in ca. 50 % Ausbeute d. Th. Azobiphenyl erhalten, das sich so bequem gewinnen läßt. In Gegenwart von Chlorwasserstoff kann man auch aus Azoxybenzol direkt Amino-biphenyl gewinnen.

Die Phenylierungsreaktion des Azoxybenzols geht nicht über das Azobenzol-Chlorhydrat, da sie schon ohne Chlorwasserstoff sehr leicht eintritt und man nach A. Kliegl und K. Haas³⁾ sogar mit konz. Schwefelsäure aus Azoxybenzol und Benzol Phenylazo-biphenyl erhalten kann. Oxy-azobenzol reagiert in keinem Falle analog wie Azoxybenzol, spielt also keine Rolle beim Reaktionsmechanismus. Dagegen könnten wir uns sehr wohl denken, daß auch hier ein Chinocarboniumsalz — etwa ein der Formel VI entsprechendes *N*-Oxyd — im Spiele ist.

Das Gleiche läßt sich von der durch M. Freund⁴⁾ entdeckten, neuerdings von A. Kliegl und H. Huber⁵⁾ bearbeiteten Reaktion vermuten, nach der aromatische Nitrokörper beim

¹⁾ G. Friebel und B. Rassow, J. pr. [2] 63, 449.

²⁾ Anzeigen der Krak. Akad. d. Wiss. 1904, 158; C. 1904, I 1491.

³⁾ B. 53, 1649 Anm. 3 [1920].

⁴⁾ M. 17, 399 [1896].

⁵⁾ B. 53, 1646 [1920].

Kochen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und viel Aluminiumchlorid Amino-biphenyl oder seine Homologen ergeben. Die Ausbeuten bei dieser Bildungsweise erreichen allerdings nicht einmal 7% d. Th., berechnet auf Nitrokörper. Kliegl und Huber haben die Ansicht begründet, daß Phenylhydroxylamin bei dieser Reaktion Zwischenprodukt sei, und konnten bei der Reaktion dieser Base mit Benzol und Aluminiumchlorid ebenfalls die Bildung von Amino-biphenyl nachweisen. Sie glauben, daß dabei das Benzol in dem Augenblick eingreift, »wo das *p*-ständige Wasserstoffatom und das Hydroxyl des Hydroxylamins ihre Plätze verlassen«, wobei vorübergehend zwei freie Valenzen auftreten müßten. Wir bevorzugen auch hier die verwandte, aber bestimmtere Auffassung, daß vielleicht ein bei der Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu Amino-phenol anzunehmendes Zwischenprodukt, ein Chinolimin der Formel VII oder ein entsprechendes Chlorderivat für die Reaktion verantwortlich zu machen sei.

Wie die Reduktion des Nitro-benzols zu Phenylhydroxylamin zustande kommt, darüber äußern Kliegl und Huber keine Meinung, sondern stellen nur fest, »daß aromatische Nitro-kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid eine Reduktion erleiden können«. Aus den einleitend (unter I) mitgeteilten Versuchen dürfen wir schließen, daß auch in diesem Fall Benzol-Aluminiumchlorid reduzierend gewirkt hat.

Versuche.

A. Hydrierung von Di-biphenylen-äthen (IX).

1. Hydrierung mit Xylol-Aluminiumchlorid:

0.84 g Di-biphenylen-äthen¹⁾ werden in 40 ccm trockenem Xylol (Sdp. 135—138°) aufgelöst und in die dunkelrote Lösung bei gewöhnlicher Temperatur die doppelte Gewichtsmenge (= 5 Äquiv.) an frischem, feingepulvertem Aluminiumchlorid eingetragen. Man läßt in verschlossener Flasche bei 15° 36 Stdn. stehen, wobei die zunächst auftretende dunkelbraune Farbe über orange, violett und grün schließlich in weinrot übergeht, was das Ende der Hydrierung

¹⁾ Die Darstellung des Di-biphenylen-äthens erfolgte nach dem Verfahren von J. Schmidt und H. Wagner, B. 43, 1796 [1910], aus Fluorenon-dichlorid (VIII) mittels Kupferpulvers im indifferenten Solvens. Dieses Ketochlorid bildet nach den Literaturangaben strohgelbe Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°. Wir haben es durch Umkrystallisieren aus Petroläther in weißen, kaum gelbstichigen Nadeln vom Schmp. 102—102.5° (unkorr.) erhalten.

anzeigt. Die Flüssigkeit teilt sich in zwei Schichten, die getrennt aufgearbeitet werden. Die vom öligen Bodenkörper abge-gossene Xylol-Lösung wird in Eis + 20-proz. Salzsäure gegossen, nach eingetretener Entfärbung wiederholt mit 15-proz. Sodalösung durchgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Hauptmenge des Xylols wird im Vakuum abdestilliert, wobei man Kohlensäure durch die Capillare streichen läßt, die konzentrierte Lösung im Vakuum in einer Krystallisierschale zur Trockne gebracht. Das als weiße Krystallmasse hinterbleibende rohe Di-biphenylen-äthan (X) wird im Schälchen 10—12-mal mit ca. 3 ccm gekühltem Äther, der die Substanz sehr schwer löst, zur Entfernung von gelben harzigen Produkten ausgewaschen. Nun wird das Äthan (Schmp. 235—236°) in einem lauwarmen Gemisch gleicher Tle. Benzol und absol. Alkohol aufgelöst und sehr langsam erkalten gelassen, wobei es sich in langen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 238.5—239° (unkorr.) ab-scheidet (Staudinger: 239—239.5°).

Die Reinheit des Äthans wurde auch durch Mischprobe und durch folgende Elementaranalyse dargetan:

0.2497 g Subst.: 0.8634 g CO₂, 0.1282 g H₂O.

C₂₈H₁₈. Ber. C 94.47, H 5.53.

Gef. „ 94.31, „ 5.74.

Der ölige Bodenkörper liefert bei analoger Aufarbeitung noch einen weiteren geringen Anteil an Äthan, namentlich enthält er auch noch Spuren von Äthen. Die Gesamtausbeute an Äthan vom Schmp. 235—236° beträgt 0.567 g (= 67% d. Th.). Das Auswaschen mit Äther muß beim Bodenkörper 15—20-mal erfolgen.

Die vereinigten Waschäther beider Portionen hinterließen beim Verdunsten außer wenigen, aus Äthan bestehenden Krystallnadeln noch ein weißes Nebenprodukt, das in permutterglänzenden Schuppen vom Schmp. 233° krystallisiert. Seine Mischprobe mit reinem Äthan schmolz bei 237°. Außer durch seine Krystallform ist der Körper auch chemisch deutlich vom Äthan unterscheidbar. Dieses gibt beim Kochen der Xylol-Lösung mit Bleidioxid sehr rasch intensive Gelbfärbung (Äthen-Bildung), die Xylol-Lösung des Nebenprodukts tut dies nicht. Zur Analyse reichte die Substanzmenge nicht aus. Auch bei dem unten beschriebenen Benzol-Versuch tritt in geringer Menge ein analoger Körper auf. Vielleicht handelt es sich um *meso*-Phenyl- bzw. -Xylyl-dibiphenylen-äthan:

2. *Hydrierung mit Benzol und Aluminiumchlorid*: Die Hydrierung des Di-biphenylen-äthens mit Benzol-Aluminiumchlorid verläuft merklich träger als die mit Xylol. Bei Anwendung von 7—8 Äquiv. Aluminiumchlorid und ähnlichem Ansatz wie oben dauert die Umsetzung bei 15° 3 Tage, bei 30° etwa 1/3 dieser Zeit. Bei 30° wurde 1 g Di-biphenylen-äthen in 40 ccm trockenem

Benzol mit dem doppelten Gewicht wasserfreien Aluminiumchlorids in genau gleicher Weise angesetzt und verarbeitet wie beim Xylol-Versuch. Die Äther-Waschung des Äthan-Rohprodukts wurde 15-mal vorgenommen; die Ausbeute an Äthan vom Schmp. 235—236° betrug 0.45 g (45 0/0 d. Th.). Einmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol führte auch hier zu ganz reinem Produkt vom Schmp. 238.5—239.5°.

B. Hydrierung von Azoverbindungen mit Benzol-Aluminiumchlorid.

Bei allen Hydrierungsversuchen an Azokörpern würde das Benzol scharf über Natriumdraht getrocknet und kurz vor der Benutzung nochmals über Natrium destilliert. Die unbedingte Vermeidung von Feuchtigkeit bezw. Chlorwasserstoff ist nötig, um die Phenylierungsreaktion auszuschließen.

1. *Azobenzol*: Eine Lösung von 10 g Azobenzol in 250 g thiophen-freiem¹⁾, trockenem Benzol wird in einer fest verschlossenen Standflasche auf dem Wasserbad auf 60—65° angewärmt. Man nimmt vom Wasserbad weg, öffnet rasch den Stopfen und gibt, während der innere Überdruck sich ausgleicht, rasch 27 g frisches, fein gepulvertes Aluminiumchlorid in einer Portion zu. Die wieder verschlossene Flasche wird noch $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 60° gehalten. Der Flascheninhalt färbt sich ziemlich rasch braunrot und bildet eine homogene Masse, deren Farbe sich nicht mehr ändert. Bei längerem Stehen beobachtet man gelegentlich lange braunrote Nadeln einer Additionsverbindung, die durch Feuchtigkeit sofort zerstört werden. Zur Aufarbeitung gießt man den Flascheninhalt auf Eis + 15-proz. Salzsäure, wobei sich bereits geringe Mengen von Benzidin-Chlorhydrat abscheiden. Zur möglichst vollständigen Umlagerung des gebildeten Anteils an Hydrazobenzol wird in die getrocknete, tief orangegelbe Azobenzol-Lösung Chlorwasserstoffgas unter gelindem Erwärmen eingeleitet, wobei der Rest des Benzidins als Chlorhydrat gefällt und abgetrennt wird. Die salzsaure, farblose, wäßrige Lösung enthält die Hauptmenge des Benzidins, das nach Abstumpfen der Salzsäure und Zugabe der anderen Chlorhydrat-Portionen als Sulfat gefällt wird. Zerlegung dieses Salzes mit Ammoniak liefert reines Benzidin vom Schmp. 122°; Ausbeute 1.8 g (= 18 0/0 d. Th.).

Die orangefarbene Benzol-Lösung, die das der Hauptmenge nach nicht umgesetzte Azobenzol enthält, liefert nach dem Abdestil-

¹⁾ In Anwesenheit von Thiophen ist der Reaktionsverlauf derselbe, jedoch sollte jede etwaige Thiophen-Wirkung ausgeschlossen werden.

lieren des Benzols im Vakuum 9 g Azobenzol vom Schmp. 62° zurück, das noch etwas durch Harze verunreinigt ist, jedoch kein Phenylazo-biphenyl enthält, wie aus der rein gelben Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure hervorgeht. Zur Prüfung auf etwa durch weitere Reduktion entstandenes Anilin werden die Filtrate vom Benzidin-Sulfat unter Zusatz von Natronlauge ausgedampft. Die Chlorkalk-Probe im Destillat war negativ.

Der Versuch zeigt, daß schon in relativ kurzer Zeit ein erheblicher Anteil des Azobenzols von Benzol-Aluminiumchlorid hydriert worden ist.

2. *Phenylazo-biphenyl (II)*: 3.2 g Phenylazo-biphenyl (Schmp. 150°) werden in 60 g scharf getrocknetem, gekühltem Benzol gelöst, dann 2 Äquiv. (= 2 g) Aluminiumchlorid zugegeben und 1 Stde. auf $50-60^{\circ}$ erwärmt. Sofort bei Zugabe des Aluminiumchlorids tritt intensive Rotfärbung ein, die sich beim Erwärmen noch vertieft. Violettfärbung als Anzeichen weiterer Phenylierung war auch nach einer Stde. noch nicht zu beobachten. Zur Aufarbeitung wird nach 1 Stde. auf Eis-Salzsäure gegossen, wobei sich nur wenig Amino-biphenyl-Chlorhydrat (0.12 g) abscheidet. Diese Suspension wird auf einem trockenen Filter vorsichtig abgesaugt, nachdem vorher die salzsaure Lösung im Scheidetrichter abgetrennt ist. Die trockene, gelborange Benzol-Lösung hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum 2.8 g Rückstand vom Schmp. $147-148^{\circ}$, der sich nach Herauslösen geringer Harzmengen mit kaltem Äther als unverändertes Phenylazo-biphenyl (II) vom Schmp. $148-149^{\circ}$ erweist. Ausbeute 2.7 g (= 82% d. Th.). Die Lösung des Azokörpers in konz. Schwefelsäure ist rein kirschrot, die geringsten Mengen von entstandenem Azobiphenyl würden sich durch intensive Violettfärbung bemerkbar machen.

Die salzsaure Lösung (s. oben) wird halbiert. Teil 1 wird zur Abtrennung einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen, sehr oxydablen Base ausgedampft, wobei Anilin + Amino-biphenyl übergehen. Durch Auskrystallisieren aus dem Destillat wurden 0.046 g der letzteren Base erhalten, daneben 0.044 g Anilin als Azofarbstoff nach dem Diazotieren und Kuppeln mit R.-Salz (gef. 0.215 g) nachgewiesen. Diese Zahlen sind, da sie nur aus der halben Lösung stammen, zu verdoppeln, die Amino-biphenyl-Zahl noch um 0.1 g (entspr. 0.12 g Chlorhydrat, s. oben) zu vermehren, so daß 0.192 g Amino-biphenyl (= 9.14% d. Th.) und 0.088 g Anilin (= 7.65% d. Th.) resultieren, wenn man als Theorie die reduktive Spaltung von Phenylhydrazo-biphenyl zugrunde legt. Jedemfalls entstehen also die beiden Basen in annähernd äquimolarer

Menge. Dies könnte aber auch — und zwar wahrscheinlicher — auf der dimolaren Disproportionierung des Hydrazokörpers beruhen. In dem Fall wären die Prozentzahlen d. Th. doppelt so groß anzugeben.

Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation stellt eine braunviolette Masse dar (0.16 g, verdoppelt 0.32 g = 10 % des Ausgangsmaterials) und dürfte durch (Sedimin?-)Umlagerung aus Phenylhydrazo-biphenyl entstanden sein. Die gebildete Menge an unbekannter Base wurde durch Alkalischemachen der zweiten Hälfte der salzsauren Lösung kontrolliert. Dabei schied sich die unbekannte Base — Amino-biphenyl ab, das Gemisch färbte sich bei Luftzutritt rasch violett und verschmierte. Das Gesamtgemisch — Aminobiphenyl (aus erster Hälfte ermittelt) lieferte wieder die Zahl 0.16 g für die unbekannte Base.

Bei der Reaktion von Azobenzol oder von Azobiphenyl mit Benzol-Aluminiumchlorid tritt diese oxydable Base nicht auf, wohl aber bei der Einwirkung von Azobenzol-Chlorhydrat auf Benzol-Aluminiumchlorid.

3. *Azobiphenyl*: Reagensglas-Versuche zeigten, daß die violette Lösung von Azobiphenyl-Benzol-Aluminiumchlorid allmählich verblaßt unter Bildung von Amino-biphenyl. Zur Aufklärung der von uns gefundenen Phenylierungsreaktion haben wir auch die Einwirkung von Benzol-Chlorwasserstoff-Aluminiumchlorid auf Azobiphenyl untersucht. 0.36 g Azobiphenyl werden in 60 g trockenem Benzol gelöst und diese Lösung unter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Die ursprünglich gelborange Lösung färbt sich dabei rotviolett. Nun werden auf einmal 2 g frisches, feingepulvertes Aluminiumchlorid zugegeben, worauf Farbvertiefung zu blauviolett erfolgt. Nun wird $\frac{1}{2}$ Stde. auf 40—50° erwärmt und dann die Lösung 14 Stdn. bei 25° stehen gelassen. Die nunmehr fast entfärbte Lösung wird in der üblichen Weise mit Eis-Salzsäure zersetzt und liefert über das Chlorhydrat 0.2 g (= 55 % d. Th.) Amino-biphenyl vom Schmp. 46—47°. Das Amino-biphenyl ist nicht durch die oxydable Base verunreinigt, es ist kein Anilin entstanden und alles Azobiphenyl verbraucht worden.

C. Darstellung von Amino-biphenyl aus Azobenzol und Benzol mit Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff¹⁾.

1. *Hauptversuch*: 10 g Azobenzol werden in einer druckfesten Flasche in 250 ccm trockenem Benzol gelöst, und diese Lösung in einer Kältemischung bei 2° mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bis dieses aus dem Ableitungsrohr entweicht. Das Zuleitungsrohr wählt man nicht zu eng, damit keine Verstopfung durch abgeschlie-

¹⁾ Das Verfahren ist zum D. R. P. angemeldet.

denes Benzol und braunes Azobenzol-Chlorhydrat stattfindet. Nach erfolgter Sättigung läßt man noch 10 Min. unter einem Chlorwasserstoff-Druck von ca. 70 mm Hg stehen, entfernt dann den doppelt durchbohrten Stopfen, fügt auf einmal 16 g (= ca. 2 Äquiv.) möglichst frisches, rasch gepulvertes Aluminiumchlorid zu und verschließt. Man erwärmt, ohne den entstehenden starken Druck abzulassen auf ca. 40° und schüttelt bei $30-40^{\circ}$ $2\frac{1}{2}$ Stdn. In dieser Zeit geht die ursprünglich braunrote Lösungsfarbe durch kirschrot (Phenylazo-biphenyl- AlCl_3) nach blauviolett (Azobiphenyl- AlCl_3). Man läßt dann noch einige Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Benzol-Lösung blaß grünlichgelb geworden ist (Amino-biphenyl) und sich unter ihr eine braunschwarze ölige Phase abgeschieden hat.

Sollte die Entfärbung nicht eintreten, so kann dies an zu geringer Chlorwasserstoff-Konzentration oder an schlechter Beschaffenheit des Aluminiumchlorids liegen. Von diesem Reagens ist in solchem Falle nach vorherigem Einleiten von Chlorwasserstoff noch $\frac{1}{2}$ Äquiv. nachzugeben, doch beeinträchtigt eine derartige Störung den Reaktionsverlauf und die Ausbeute.

Beim Öffnen der Flasche ist kaum mehr Chlorwasserstoff-Druck vorhanden. Die beiden Schichten werden getrennt durch Eingießen in Eis + 15-proz. Salzsäure aufgearbeitet. Die Benzol-Lösung scheidet dabei farbloses Amino-biphenyl-Chlorhydrat ab (4—5 g), das in der Benzol-Lösung suspendiert bleibt und durch Absaugen davon getrennt wird. Die salzsaure Lösung hat man schon vorher im Scheidetrichter abgelassen. Sie enthält nur Spuren von Amino-biphenyl und ganz geringe Mengen Anilin. Zur Isolierung des freien Amino-biphenyls wird das Chlorhydrat in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak die schon sehr reine Base vom Schmp. 51° gefällt. Nach der Vakuum-Destillation ist sie vollkommen rein und zeigt den Schmp. 53° . Das Präparat wurde analysiert.

0.2463 g Sbst.: 18.4 ccm N (17.5° , 727 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.39.

Beim Eingießen der öligen Phase in Eis-Salzsäure setzt man dieser zweckmäßig 5 ccm einer kaltgesättigten Zinnchlorür-Lösung zu, um die oxydierende Wirkung des im Aluminiumchlorid enthaltenen Eisenchlorids zu verhindern. Man erhält so ein fast weißes, nur schwach bräunlich gefärbtes Chlorhydrat. Im Filtrat davon, das leicht abgestumpft werden muß, wird mit verd. Schwefelsäure Benzidin-Sulfat gefällt. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base (ca. 1 g, entsprechend 10% vom angewandten Azobenzol) schmilzt bei 122° und wurde durch Mischprobe und Farbenreaktionen identifiziert. Es empfiehlt sich nicht, das obige

bräunliche Chlorhydrat zur Abscheidung von Amino-biphenyl mit Ammoniak zu zerlegen, da in wechselnder Menge die oxydable Base (vergl. B, 2) aus Benzolhydrazo-biphenyl beigemischt ist, die an der Luft verschmiert. Man löst daher am besten das Chlorhydrat in Wasser und treibt nach Zusatz von Natronlauge das Amino-biphenyl mit Wasserdampf über, wozu ca. 8 Stdn. nötig sind. Es krystallisiert meist schon im Kühler, der Rest wird beim Abkühlen des Destillats auf 0° in glänzenden Blättern vom Schmp. 50° abgeschieden. Eine kleine Menge wird noch durch Ausäthern des ausgesalzenen Filtrats erhalten, die Gesamtausbeute aus der Bodenphase beträgt 8–10 g.

Die beste Gesamtausbeute an Amino-biphenyl betrug 14.3 g ($=79\%$ d. Th.), von der oxydablen Base war dabei 1 g, ferner 1.2 g Benzidin und mehrere Prozente Anilin entstanden. Für unsere Versuche wurde ein technisches, möglichst frisch bereitetes Aluminiumchlorid benutzt, für dessen Überlassung wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auch hier unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Die Qualität des Aluminiumchlorids und die Temperatur der Reaktionsmasse sind von großer Wichtigkeit für das Gelingen des Versuchs. Doch blieb unsere Ausbeute manchmal auch ohne erkennbaren Grund hinter der obigen ziemlich weit zurück. Wie schon geringfügige Temperatursteigerung die Ausbeute beeinträchtigt, zeigt folgender Versuch, bei dem das Aluminiumchlorid zwar 1 Monat älter, aber noch in gutem Zustand war.

25 g Azobenzol wurden in 500 g trockenem Benzol gelöst, dann wurde wie oben mit Chlorwasserstoff gesättigt und 2 Äquiv. ($=37$ g) Aluminiumchlorid zugegeben. Dann wurde in ein Wasserbad von 60° gebracht, dessen Temperatur nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 65 – 70° gesteigert wurde. Die nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. entfärbte Flüssigkeit lieferte bei der Aufarbeitung nur 13.1 g Amino-biphenyl, dagegen 11 g oxydable Base, 5 g Benzidin und 1.9 g Anilin.

2. Isolierung von Zwischenprodukten durch Unterbrechung des Hauptversuches: Zur Fassung von Zwischenprodukten wurde der unter 1. beschriebene Hauptversuch vorzeitig unterbrochen und etwas weniger Aluminiumchlorid verwendet. Der Ansatz aus 10 g Azobenzol, 250 g trockenem Benzol und 12 g (ca. 1.5 Äquiv.) Aluminiumchlorid wird nach 2-stündigem Schütteln bei 35 – 40° aufgearbeitet. Die rubinrote Lösung liefert beim Eingießen in Eis-Salzsäure eine noch kräftig orange gefärbte Benzol-Schicht, daneben scheidet sich schon Amino-biphenyl-Chlorhydrat ab.

Die getrocknete Benzol-Lösung liefert nach dem Eindampfen im Vakuum 8 g eines gelbbraunen Rückstandes, der aus viel Phenyl-

azo-biphenyl neben wenig Azobenzol und Azobiphenyl besteht. Azobenzol wird aus der feingepulverten Masse durch zweimalige Extraktion mit wenig kaltem Äther herausgeholt (1.5 g vom Schmp. 58°). Der Rückstand wird der fraktionierten Krystallisation aus absol. Alkohol unterworfen, wobei schließlich 2.3 g Phenylazo-biphenyl vom Schmp. 130—140° und 2 g reineres Produkt vom Schmp. 140—142° erhalten wurden. An rohem Azobiphenyl (Schmp. 220—230°) fanden wir 1 g. Aus diesen Rohfraktionen wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus absol. Alkohol die reinen Azokörper von den Schmp. 150° bezw. 249—250° mit allen in der Literatur angegebenen Eigenschaften erhalten.

3. Weiterverarbeitung von Phenylazo-biphenyl auf Amino-biphenyl mit Benzol, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff: Wie der Hauptversuch C 1 ein Parallelversuch zu B 1 ist, so entspricht der folgende dem Versuch B 2, wo der gemischte Azokörper ohne Chlorwasserstoff von Benzol-Aluminiumchlorid hydriert und dann weiter verändert wird. 3 g Phenylazo-biphenyl werden in 60 g trockenem Benzol gelöst, die Lösung dann wie üblich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Zur Lösung werden auf einmal 2 g (entspr. 2 Äquiv.) Aluminiumchlorid gegeben und das Reaktionsgemisch in fest verschlossener Flasche auf 50—60° erwärmt¹⁾. Die Lösung nimmt schnell violette Farbe an, nach 1 Stde. wird sie auf Eis-Salzsäure gegossen und wie oben aufgearbeitet. An Chlorhydraten (Summe Amino-biphenyl + oxydable Base) wurden 3.53 g erhalten, hieraus durch Wasserdampf 0.6 g reines Amino-biphenyl und 1.8 g oxydable Base isoliert. Die Benzol-Lösung lieferte beim Eindampfen im Vakuum einen harzigen Rückstand, aus dem durch Auskochen mit 15 ccm Sprit noch 0.45 g Phenylazo-biphenyl und 0.23 g Azobiphenyl isoliert wurden. Die letzteren blieben unlöslich, die ersteren wurden aus der heiß mit Tierkohle behandelten Lösung abgeschieden. Die salzsauren wäßrigen Filtrate gaben 0.13 g Anilin (als Azofarbstoff gewogen).

In einem dem eben beschriebenen analogen Versuch wurde auch aus Phenylhydrazo-biphenyl, Benzol, Aluminiumchlorid und Chlorwasserstoff Amino-biphenyl erhalten, daneben entstanden bedeutende Mengen der oxydablen Base und etwas Anilin.

D. Darstellung von Azobiphenyl aus Azoxybenzol nach Bandrowski und Prokopeczko¹⁾.

Bandrowski und Prokopeczko lassen auf 2 g Azoxybenzol 7 g Aluminiumchlorid in 10 g Benzol einwirken, wobei wegen der

¹⁾ In der Zeit der Durchführung dieses Versuchs war uns die schädliche Wirkung der hier zu hoch gewählten Temperatur noch nicht bekannt.

²⁾ C. 1904, I 1491.

starken Wärme-Entwicklung gekühlt wird. Sie lassen dann einige Stdn. im unverschlossenen (! ClH) Gefäß stehen und gewinnen aus dem Reaktionsprodukt Azobiphenyl und Phenylazo-biphenyl in nicht näher angegebener Menge. Wir haben verdünnter und mit weniger Aluminiumchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit gearbeitet, um zu sehen, ob hier auch ohne Chlorwasserstoff Reaktion eintritt. Dies ist zum Unterschied von Azobenzol tatsächlich der Fall.

2 g Azoxybenzol werden in 50 g trockenem Benzol mit 4 Äquiv. Aluminiumchlorid auf einmal versetzt und die Lösung im verschlossenen Gefäß auf 40° angewärmt. Die Lösung wird in der Kälte schon auf Zugabe von Aluminiumchlorid sofort tief rot (Phenylazo-biphenyl-Bildung) und geht dann bald in tiefes Violett über (Azobiphenyl). Nach 12-stündigem Stehen der Reaktionsmischung bei Zimmertemperatur wird in Eis-Salzsäure gegossen. Dabei scheidet sich kein Amino-biphenyl-Chlorhydrat, wohl aber reichlich Azobiphenyl (2 g) ab. Erst aus der salzsauren Lösung ließen sich 0.2 g Amino-biphenyl gewinnen, daneben fast ebensoviel oxydable Base und etwas Anilin.

Ein weiterer Anteil Azobiphenyl läßt sich aus der nach der Zersetzung orange-gelben Benzol-Lösung gewinnen. Der Rückstand hinterläßt beim Auskochen mit Sprit 0.36 g Azobiphenyl ungelöst, während aus der Lösung eine sehr kleine Menge Phenylazo-biphenyl isoliert werden konnte.

Als Hauptprodukt entsteht somit in recht guter Ausbeute Azobiphenyl, das so am bequemsten gewonnen wird. Auch Amino-biphenyl läßt sich direkt aus Azoxybenzol darstellen, wenn man bei obigem Versuch mit Chlorwasserstoff-Zusatz arbeitet.

E. Verhalten von Benzol gegen Aluminiumchlorid und gegen Aluminiumchlorid + Chlorwasserstoff.

Um zu untersuchen, ob etwa ein Chlorwasserstoff-Additionsprodukt des Benzols bei der Reaktion mit Azobenzol eine Rolle spiele, wurden folgende zwei Parallelversuche angestellt in der Meinung, daß ein solches Additionsprodukt auch mit Benzol allein unter Bildung von Kondensationsprodukten reagieren müßte.

Je 50 g tiophen-freies Benzol und 40 g Aluminiumchlorid wurden einmal für sich und einmal nach vorausgegangener Sättigung des gekühlten Benzols mit Chlorwasserstoffgas 2 Stdn. im Wasserbad von 60° gehalten und dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dem Erkalten war die Lösung in beiden Fällen braungelb gefärbt, neben der Hauptmenge des unangegriffen erscheinenden Aluminiumchlorids beobachtete man am Boden des Gefäßes geringe Mengen einer braunen

Schmiere. Die Aufarbeitung erfolgte in beiden Fällen durch Eingießen in Eis-Salzsäure. Die über Chlorcalcium getrockneten Benzol-Lösungen wurden im Vakuum unter Vorlage einer Kältemischung von -10° abgedampft und hinterließen in beiden Fällen nur unwägbar Mengen einer braun-gelben Schmiere. Im Gegensatz zu unseren Versuchen mit Wasserstoff-Acceptoren ist also in diesen Fällen keine Harzbildung nachweisbar, auch Biphenyl wurde nicht aufgefunden.

390 g thiophen-freies Benzol wurde unter trockenem Kohlendioxyd mit 165 g wasserfreiem Aluminiumchlorid zuerst $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf $40-45^{\circ}$, dann ebensolange auf Siedetemperatur erwärmt. In einem angeschlossenen Azotometer wurden nach dem ersten Zeitraum 2 ccm, nach dem zweiten 2.8 ccm Wasserstoff aufgefangen und über Palladium-Asbest verbrannt.

310. Erich Krause und Rudolf Nitsche: Darstellung von organischen Bor-Verbindungen mit Hilfe von Borfluorid¹⁾, I.: Boralkyle und Alkyl-borsäuren.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 6. September 1921.)

Anlässlich einer von uns geplanten umfassenden Untersuchung über die Atomrefraktion des Bors haben wir damit begonnen, die Chemie der im wesentlichen seit ihrer Entdeckung nicht mehr untersuchten organischen Borverbindungen auf breiter Grundlage neu zu bearbeiten.

Organische Borverbindungen wurden bisher dargestellt aus Borhalogeniden²⁾ oder Borsäure-estern³⁾ mit Zinkalkylen oder durch Umsetzung von Borhalogeniden mit Quecksilberalkylen⁴⁾.

Die genannten Verfahren sind zur präparativen Darstellung größerer Mengen wegen ihrer Kostspieligkeit und Umständlichkeit sämtlich ungeeignet. Wir fanden in der Umsetzung von gasförmigem Borfluorid mit organischen Magnesiumverbindungen einen Weg, der die Darstellung größerer Mengen von organischen Borverbindungen mit verhältnismäßig geringen Kosten auf einfache Weise ermöglicht.

Das Borfluorid bietet vor den übrigen Halogenverbindungen den Vorteil, daß es in außerordentlich einfacher Weise in Glasgefäßen durch Erwärmen eines Gemenges von Kaliumborfluorid, Borsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure⁵⁾ dargestellt werden kann, während

¹⁾ D. R. P. angem. ²⁾ Frankland, J. 1876, 469.

³⁾ Frankland, A. 124, 129.

⁴⁾ Michaelis und Becker, B. 13, 59 ff. [1880]. ⁵⁾ Schiff, A. Spl. 5, 172.