III. Darstellung verschiedener N-substituierter Alaninderivate.

1. Äthyl-alanin.

5 g *d,l*-α-Brompropionsäure wurden mit 10 cm³ 50-proz. wässeriger Äthylaminlösung unter Eis-Kochsalz-Kühlung versetzt und nach der ersten lebhaften Reaktion bei Zimmertemperatur 2 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde im Vakuum zur Entfernung überschüssigen Amins eingeengt, wieder mit etwas Wasser verdünnt, das Halogen mit Silbercarbonat ausgefällt, abgenutscht, Silberion mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, Silbersulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Die Substanz krystallisierte man aus 96-proz. Alkohol um.

$C_5H_{11}O_2N$ Ber. C 51,29 H 9,40%
Gef. „ 51,58 „ 9,21%

Ninhydrinreaktion war negativ und die Bestimmung nach *van Slyke* ergab keinen Aminostickstoff.

2. N-Dimethyl-*d,l*-alanin.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte aus α-Brompropionsäure und Dimethylaminlösung in analoger Weise wie die vorbeschriebene Gewinnung des *d,l*-N-Äthyl-alanins. Die Substanz gab keine Ninhydrinreaktion.

3. N-Acetyl-*d,l*-alanin.

Das Präparat wurde nach der Vorschrift von *E. Fischer* und *E. Otto*[1]) erhalten. Smp. 137—138°. Ninhydrinreaktion und *van Slyke*-Test negativ.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

---

85. Über Hydrazoverbindungen des Dis-(benzol-azo)-diphenyls

(24. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte[2]))

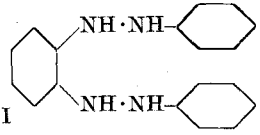
von **Paul Ruggli** und **Kurt Hölzle.**

(19. III. 43.)

Vor kurzer Zeit haben *P. Ruggli* und *J. Rohner*[2]) durch vorsichtige Reduktion des o-Disazo-benzols das o-Dis-hydrazobenzol (I) dargestellt. Dieser o-Dis-hydrazokörper erwies sich als äusserst labil und zeigte neben der leichten Dehydrierbarkeit vor allem grosse Säureempfindlichkeit, indem er auch durch schwache Säuren — sogar durch Kohlendioxyd — zu o-Amino-azobenzol und Anilin dispropor-

[1]) B. **36**, 2115 (1903).
[2]) Letzte Mitteilung, Helv. **25**, 1533 (1942).

tioniert wurde. Wir hatten daher das Bestreben, womöglich einen beständigeren Dis-hydrazokörper darzustellen und zu untersuchen, ob auch hier Disproportionierungen auftreten oder ob andere Umlagerungen, etwa die Diphenylin- oder Semidinumlagerung, eine Rolle spielen.



I

II

Wir wählten für unsere Versuche denjenigen (auxochromlosen) Disazokörper, der nach unseren Erfahrungen auf dem Gebiet der Nitrosobenzol-Anilin-Kondensationen am leichtesten in grösserer Menge erhältlich ist, das 4,4′-Dis-(benzol-azo)-diphenyl[1]) (II). Es wurde schon von *E. Bamberger* und *H. Büsdorf*[2]) erhalten und lässt sich aus Benzidin und 2 Mol Nitrosobenzol unter günstigen Kondensationsbedingungen mit 93% Ausbeute darstellen. Die sehr stabile, aber auch schwerlösliche Substanz bildet rotbraune Blättchen. Wir haben sie verschiedenen Reduktionsversuchen unterworfen.

Da die katalytische Hydrierung als milde Methode gilt, haben wir sie zuerst angewandt und mit *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur gearbeitet. Bricht man den Versuch nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen ab, so findet man zur Hälfte unangegriffenen Dis-azokörper (II) vor; die andere Hälfte ist total aufgespalten zu Benzidin und Anilin. Dies beruht u. a. darauf, dass die schwerlösliche Substanz in Suspension hydriert werden muss, wobei jeweils nur ein Teil in Lösung geht und der vollständigen hydrierenden Spaltung anheimfällt. Die andere Möglichkeit, dass zunächst Dis-hydrazokörper (III) entstände und in Gegenwart des Katalysators disproportioniert würde, konnte weiterhin durch einen Versuch ausgeschlossen werden; der Dis-hydrazokörper ist in Gegenwart von *Raney*-Nickel stabil.

Wir kehrten daher zu chemischen Reduktionen zurück und fanden die beste Methode in der Verwendung von Zinkstaub in Pyridin, dem wenig Eisessig zugesetzt war[3]). Alle Operationen wurden unter Kohlendioxyd oder Stickstoff vorgenommen. Dabei erhielt man das schön krystallisierte farblose 4,4′-Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyl (III) mit 90% Reinausbeute. Es ist leichter löslich als der Dis-azokörper, am besten in Aceton.

[1]) Wir wählen die Vorsilbe Dis- und nicht Bis-, wie sie in der Literatur bisweilen gebraucht wird, um diese Körper alphabetisch nicht von dem längst bekannten und festgelegten p-Disazobenzol zu trennen.

[2]) B. **29**, 103 (1896). Dieselbe Substanz wurde später von *F. Ullmann* und *E. Gilli* aus 4-Jod-azobenzol durch Erhitzen mit Kupferpulver erhalten, A. **332**, 81 (1904). Neuerdings haben *A. H. Cook*, *D. G. Jones* und *J. B. Polya* die stereoisomeren Formen dargestellt und spektroskopisch untersucht, Soc. **1939**, 1309, 1315.

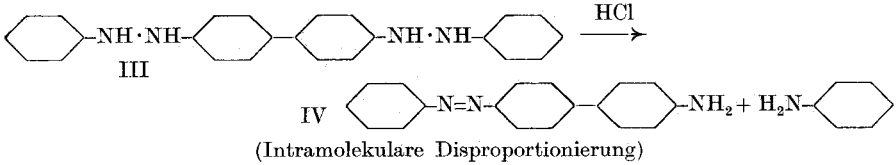
[3]) Vgl. *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, B. **65**, 650, 1737 (1932).

Im Gegensatz zu dem höchstens einige Stunden haltbaren o-Dishydrazobenzol (I) ist das neue 4,4'-Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyl(III) im Hochvakuum etwa 4 Tage ohne Verfärbung oder sonstige Veränderung haltbar. Es lässt sich auch unter Stickstoff aus Aceton-Alkohol-Wasser unverändert umkrystallisieren. Im gewöhnlichen Vakuum färbt es sich in einigen Stunden oberflächlich gelb, beim Stehen an der Luft schon in wenigen Minuten.

In Lösung ist die Substanz empfindlicher. Saugt man Luft durch die kalte Pyridinlösung, so wird sie quantitativ zum Dis-azokörper (II) dehydriert, was für 1 g einige Stunden erfordert. Immerhin hat die Substanz den Vorteil, dass sie nur sauerstoffempfindlich ist und wenigstens nicht ohne weiteres der Disproportionierung anheimfällt, wie das beim o-Dis-hydrazo-benzol (I) der Fall war.

Wir haben den Dis-hydrazokörper (III) auf die Möglichkeit einer Diphenylin- oder Semidinumlagerung geprüft, da eine Benzidinumlagerung wegen der p-Substitution nicht in Frage kommt und eine o,o'-diphenyloide Umlagerung nur in der Naphthalinreihe bekannt ist[1]). Die Einwirkung von Säuren ergab aber ausschliesslich eine Disproportionierung, die der „Spaltungsneigung" nach *P. Jacobson* entspricht[2]); sie wurde bei gewöhnlichen substituierten Hydrazobenzolen immer als Nebenreaktion, in einigen Fällen[3]) als Hauptreaktion festgestellt.

Dass wir beim 4,4'-Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyl (III) keine Anzeichen für eine Umlagerung fanden, ist bemerkenswert, da z. B. 4-Benzol-hydrazo-diphenyl $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ eine Diphenylin- und Semidin-Umlagerung zeigt[4]). Hingegen beobachteten wir beim Dishydrazokörper (III) zwei verschiedene Arten der Disproportionierung. Bei Einwirkung von Säuren erfolgt als Hauptreaktion die intramolekulare Disproportionierung, indem 1 Mol Dis-hydrazokörper (III) an einer Hydrazogruppe reduktiv aufgespalten, an der andern zur Azogruppe dehydriert wird. Hierbei entsteht Anilin und 4-(Amino-diphenyl)-4'-azobenzol (IV). Eine Hydrazogruppe wirkt als Wasserstoffdonator, die andere als Wasserstoffakzeptor.



(Intramolekulare Disproportionierung)

[1]) Wichtigste Literatur über Umlagerungen von Hydrazokörpern: *P. Jacobson*, A. **428**, 76 (1922); *R. Robinson*, Soc. **1941**, 220; *A. Pongratz, H. Wüstner* und *K. Scholtis*, B. **73**, 423 (1940); **75**, 138 (1942).

[2]) Vgl. besonders seine Tabelle, A. **428**, 92—97 (1922).

[3]) Bei 2- oder 4-Oxy-, 4,4'-Diäthoxy-, 2-Amino-, 4,4'-Bis-dimethylamino-, 4-Amino-4'-dimethylamino-, 4-Dimethylamino-4'-acetamino- und 4-Methyl-4'-acetamino-hydrazobenzol. [4]) *M. Dzwczinski*, C. **1908**, II, 948.

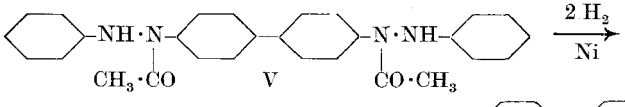
Neben dieser Reaktionsform findet in geringem Masse noch eine extramolekulare Disproportionierung statt, bei der auf zwei Molekeln des Dis-hydrazokörpers (III) eine Molekel Dis-azokörper (II) und anderseits eine Molekel Benzidin nebst zwei Molekeln Anilin gefunden werden. Die Reaktion ist auch als Kettenreaktion denkbar.

$$2\,C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\cdot C_6H_5 + H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + 2\,H_2N\cdot C_6H_5$$

(Extramolekulare Disproportionierung)

Aus Gründen der Löslichkeit haben wir Pyridinlösungen des Dis-hydrazokörpers (III) unter Kohlendioxyd mit Säuren versetzt. Bei Verwendung von 2-n. Salzsäure erhielten wir in der Kälte zu 88 % die intramolekulare Disproportionierung, die extramolekulare war zu 4 % nachweisbar. Versetzt man die Pyridinlösung jedoch mit einem geringen Überschuss an Eisessig — wir verwendeten 1,55 Mol Eisessig auf 1 Mol Pyridin —, so liess sich in unsern Versuchen zu 65 % die intramolekulare, zu 15 % die extramolekulare Disproportionierung nachweisen. Letztere war also gegenüber der Salzsäurebehandlung etwas gestiegen. Vielleicht ist dies nur auf die Verlangsamung der Reaktion zurückzuführen.

Auch Thioessigsäure, die zum Versuch einer Acetylierung[1]) des Hydrazokörpers verwendet wurde, ergab nach wenigen Minuten 58 % intramolekulare Disproportionierung zu 4-(Amino-diphenyl)-4′-azobenzol (IV) und Anilin; beide waren durch die Thioessigsäure acetyliert. Das wahre Diacetylderivat (V) konnte auf anderem Wege gewonnen werden, nämlich durch längeres Stehen mit wenig Essigsäure-anhydrid in kaltem Aceton-Pyridin. Die Reaktion verlief sehr langsam und ergab — wohl infolge von Nebenreaktionen — nur 31 % Rohausbeute. Die Stellung der Acetylgruppen an den „inneren" Stickstoffatomen geht aus der — übrigens sehr langsam verlaufenden — hydrierenden Spaltung zu Diacetyl-benzidin und Anilin hervor.



V

VI $CH_3\cdot CO\cdot NH$–⟨⟩–⟨⟩–$NH\cdot COCH_3$ + 2 Anilin

Vorsichtige Behandlung des Dis-hydrazokörpers (III) mit gekühlter konz. Schwefelsäure ergab starke Zersetzung; bei der acetylierenden Aufarbeitung wurde nur 4-Acetamino-diphenyl-4′-azobenzol (X) gefunden.

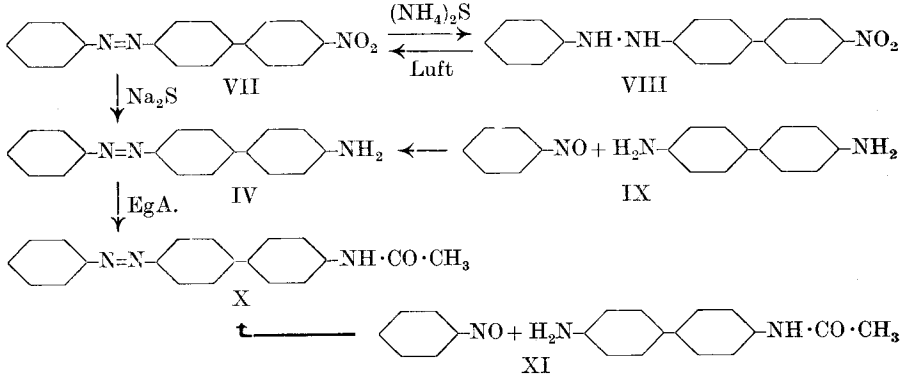
Die Einwirkung von salzsaurem Zinn(II)-chlorid, das nach *P. Jacobson*[2]) als „Täuber's Bedingungen" die Umlagerung p-sub-

[1]) *Br. Pawlewski*, B. **31**, 661 (1898).

[2]) *P. Jacobson* empfiehlt in seiner Zusammenfassung (S. 86) *Täuber*'s Arbeitsbedingungen; vgl. *E. Täuber*, B. **25**, 1022 (1892).

stituierter Hydrazoverbindungen im Gegensatz zur Spaltung (Disproportionierung) am meisten begünstigt, führte in unserem Falle nur zur Totalreduktion unter Bildung von 1 Mol Benzidin und 2 Mol Anilin.

Die Disproportionierung des 4,4′-Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyls (III) ist auch durch trockenes Erhitzen über den Schmelzpunkt (177°) durchführbar. Hierbei konnten nur die Produkte der extramolekularen Disproportionierung (Disazokörper II, Benzidin und Anilin) gefasst werden und zwar zu etwa 50% d. Th., während der Rest einer völligen Zersetzung anheimfiel. Nach allgemeinen Erfahrungen[1]) disproportionieren sich einfache Hydrazokörper beim Erhitzen auf 120—130° bzw. bei Temperaturen, die etwa 20° über dem Schmelzpunkt liegen. Dies dürfte durch den relativ niedrigen Schmelzpunkt der untersuchten Hydrazokörper (Hydrazobenzol 126°) bedingt sein und auch von der Dauer des Erhitzens abhängen.



Das bei unsern Disproportionierungsversuchen erhaltene 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV) vom Smp. 151° ist noch nicht bekannt. Wohl aber ist eine Substanz dieser Formel vom Smp. „gegen 178°“ von *D. Vorländer* und *H. Hoffmann*[2]) beschrieben worden, die aus 4-Nitro-diphenyl-4′-azobenzol (VII) durch zweistündiges Erwärmen mit Ammoniumsulfid und nachfolgendes Durchleiten von Luft entstehen soll. Wir haben daher diesen Nitro-azokörper (VII) nach Angabe der Autoren aus 4-Nitro-4′-amino-diphenyl und Nitrosobenzol dargestellt und reduziert, erhielten aber unter den vorgeschriebenen Bedingungen nur das gleichfalls noch unbekannte 4-Nitro-diphenyl-4′-hydrazo-benzol (VIII) und daneben den durch das vorgeschriebene Einleiten von Luft zurückgebildeten Nitroazokörper (VII). Wir können also die Angaben nicht bestätigen.

[1]) Die Literatur über Disproportionierung ist von *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie **4**, 949 (1941) zusammengefasst.

[2]) B. **58**, 1913 (1925).

Unterlässt man übrigens das nachträgliche Durchleiten von Luft, so erhält man mit Ammoniumsulfid ausschliesslich, d. h. mit 95% Ausbeute die prachtvoll goldgelben Nadeln des Nitro-hydrazokörpers (VIII). Auch andere Erfahrungen[1]) weisen ja darauf hin, dass Nitro-azo-körper normalerweise durch Ammoniumsulfid zu Nitro-hydrazo-Verbindungen reduziert werden.

Um unser 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV) noch durch weitere Synthesen sicherzustellen, haben wir das 4-Nitro-diphenyl-4′-azobenzol (VII) der etwas stärkeren Reduktion mit Natriumsulfid unterworfen und erhielten mit 95% Ausbeute das oben beschriebene 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV) vom Smp. 151°, womit dessen Konstitution gesichert ist. Nach unserer Auffassung findet in der stärker alkalischen Lösung eine Wasserstoffübertragung von der Hydrazogruppe als „Zwischen-Akzeptor" auf die Nitrogruppe statt.

Der Vollständigkeit halber haben wir die Substanz IV noch auf einem dritten Wege dargestellt, nämlich durch einseitige Kondensation von Benzidin (IX) mit einer Molekel Nitrosobenzol. Obwohl hierbei als Nebenprodukt etwas Dis-azokörper (II) entsteht, ist diese Methode wegen der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien präparativ die beste.

Die Acetylierung aller unserer Produkte vom Smp. 151° ergab dasselbe 4-Acetamino-diphenyl-4′-azobenzol (X), das auch aus Monoacetyl-benzidin (XI) und Nitrosobenzol mit 80% Ausbeute erhältlich und mithin durch drei Synthesen gesichert ist.

Ferner wurde der Amino-azokörper (IV) durch ein Benzalderivat (XII) und ein Anisalderivat (XIII) gekennzeichnet.

XII $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N=CH \cdot C_6H_5$

XIII $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N=CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

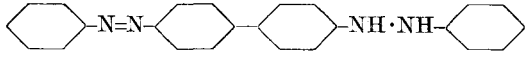
Vom 4-Nitro-diphenyl-4′-hydrazobenzol (VIII) wurde das Acetylderivat XIV dargestellt; die Stellung der Acetylgruppe wird durch die hydrierende Spaltung zu Acetanilid und Benzidin bewiesen.

XIV $C_6H_5—N(CO \cdot CH_3)—NH—C_6H_4 \cdot C_6H_4—NO_2$

Der freie gelbe Nitro-hydrazokörper (VIII) löst sich nicht in Natronlauge, wohl aber in wenig Pyridin mit braunroter Farbe, die auf teilweise Bildung eines aci-Nitrokörpers als Pyridinsalz hinweist. Durch wenig Äther oder Aceton wird die normale gelbe Lösungsfarbe zurückerhalten. Besser kann man die rote aci-Nitroform als Piperidinsalz beobachten. Die konz. Lösung in Piperidin scheidet beim Kühlen rote Krystalle einer Piperidinverbindung ab, die aber nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten wurden, da sie schon auf Ton unter Abgabe von Piperidin wieder in den Nitro-hydrazokörper (VIII) übergehen. Rascher erfolgt dies natürlich mit Essigsäure.

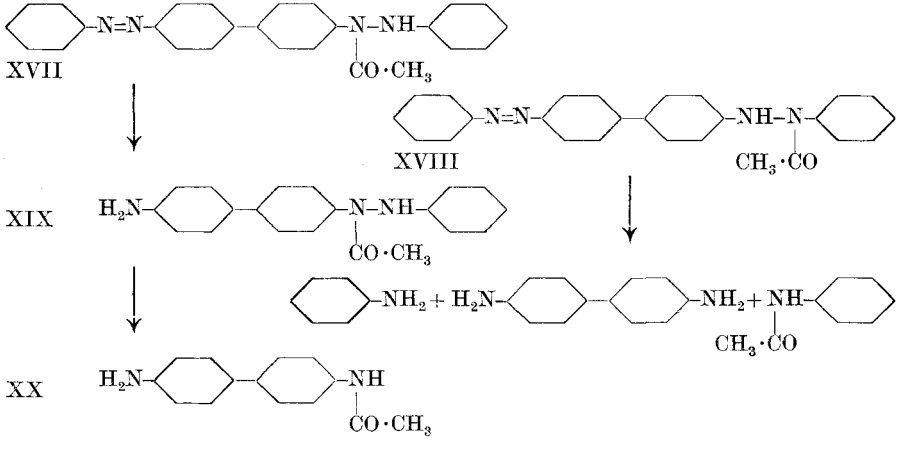
[1]) *A. G. Green* und *E. A. Bearder*, Soc. **99**, 1960 (1911); *O. N. Witt* und *E. Kopetschni*, B. **45**, 1138 (1912); *D. N. Mukerji*, Soc. **121**, 2879 (1922).

Zur Vervollständigung der Reihe der Reduktionsprodukte des Dis-(benzol-azo)-diphenyls (II) war noch die Darstellung des Hydrazo-azokörpers (XV) erwünscht. Dieser liess sich ebenfalls durch Reduktion des Disazo-körpers (II) in Pyridinlösung mit Zinkstaub und wenig Eisessig unter entsprechend milderen Bedingungen in orange-bräunlichen Blättchen oder orangefarbenen Nadeln vom Smp. 172° gewinnen. Die Substanz ist an sich beständig, wird aber durch Salzsäure schon bei Zimmertemperatur in glatter Weise disproportioniert, indem von zwei Molekeln die eine zum Disazo-körper (II) dehydriert wird, während die andere in 4-(Amino-diphenyl)-4′-azobenzol (IV) und Anilin zerfällt.

XV 

XVI

Um für den Hydrazo-azokörper (XV) die gleichfalls noch denkbare Formel XVI eines Diphenochinon-di-phenylhydrazons auszuschliessen, haben wir seine Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid durchgeführt und die beiden isomeren Monoacetylderivate XVII und XVIII erhalten, welche für die Hydrazo-azoformel (XV) sprechen, doch ist auch eine Tautomerie zwischen XV und XVI denkbar.



Das schwerer lösliche Acetylderivat vom Smp. 244° trägt die Acetylgruppe am „inneren“ Stickstoffatom und entspricht der Formel XVII. Dies wird durch die katalytische Hydrierung bewiesen. Hierbei wird die Azogruppe leicht unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen aufgespalten zu Anilin und N-Acetyl-4-(benzolhydrazo)-4′-aminodiphenyl (XIX). Dieses ist isolierbar und kann in Gegenwart von *Raney*-Nickel nur äusserst langsam weiterhydriert werden zu Monoacetyl-benzidin (XX) und Anilin.

Das leichter lösliche Acetylderivat (XVIII) vom Smp. 194° enthält die Acetylgruppe am „äusseren" Stickstoffatom. Es fällt bei der katalytischen Hydrierung viel leichter der totalen Spaltung anheim und ergibt in guter Ausbeute die Spaltprodukte Benzidin, Anilin und Acetanilid.

Beim gewöhnlichen Hydrazobenzol hat *O. Diels*[1]) die Feststellung gemacht, dass es mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester ein Additionsprodukt liefert. Auch wir konnten eine Molekel dieses Esters an unsern Dis-hydrazokörper (III) addieren, doch verlief die Reaktion nicht besonders glatt und die Substanz ist schwer rein zu erhalten. Wir verweisen im übrigen auf die von *Diels* für die Formulierung solcher Addukte diskutierten Möglichkeiten. Ein Versuch, aus unserm Hydrazo-azokörper (XV) ein ähnliches Addukt darzustellen, führte zur Verharzung.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichen Dank aus.

Experimenteller Teil.

4,4'-Bis-(benzolazo)-diphenyl (II).

Die Darstellung nach *E. Bamberger* und *H. Büsdorf*[2]) wurde etwas verbessert, sodass sie 93% Ausbeute ergab.

18,41 g reinstes Benzidin (0,1 Mol) werden in 125 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad durch Erwärmen auf 60° gelöst und auf einmal mit einer ebenfalls 60° warmen Lösung von 21,41 g Nitrosobenzol (0,2 Mol) in 75 cm³ Alkohol versetzt. Unter mechanischem Rühren lässt man in 3 Minuten 75 cm³ Eisessig von Zimmertemperatur einlaufen, wobei die Temperatur auf 65° steigt. Die grünlichbraune Lösung wird rotbraun und scheidet nach 2 Minuten braune Krystalle aus. Unter weiterem Rühren auf schwach siedendem Wasserbad hält man die Temperatur 1 Stunde zwischen 60—70° und lässt dann erkalten.

Am andern Tag wird der Krystallbrei abgesaugt und zweimal mit je 50 cm³ Äther gewaschen. Nach Trocknen auf dem Wasserbad beträgt die Ausbeute 33,7 g oder 93% d. Th. Rotbraune Krystalle vom Smp. 200—210°. Man krystallisiert aus der 25-fachen Menge siedendem Dioxan, dann aus Pyridin um, wäscht nach Absaugen mit Äther und erhält rotbraune metallglänzende Blättchen vom Smp. 229—230°. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, mässig in Amylalkohol, Essigester, Ligroin und Benzoesäure-ester, sehr gut in siedendem Nitrobenzol oder Anisol. 1 g braucht zum Lösen 14 cm³ kochendes Pyridin, 24 cm³ kochendes Dioxan oder 300 cm³ siedenden Eisessig.

[1]) *O. Diels* und *J. Reese*, A. **511**, 168 (1934).

[2]) B. **29**, 103 (1896); Diss. *H. Büsdorf*, Basel 1896, S. 54.

Reduktive Spaltung mit Wasserstoff und Nickel. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur mit einer Suspension mit Alkohol oder Dioxan in Gegenwart von *Raney*-Nickel ausgeführt. Nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen wurde abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab zur Hälfte unangegriffenes Ausgangsmaterial, zur andern Hälfte totale Spaltung in Benzidin und 2 Mol Anilin.

4, 4'-Bis-(benzol-hydrazo)-diphenyl (III).

In einem Zweihalskolben von 250 cm³, der mit einem Rührer, Tropftrichter und Gaszuleitung sowie -ableitung verbunden ist, suspendierte man 3,62 g Bis-benzolazo-diphenyl (0,01 Mol) in 50 cm³ Pyridin und versetzte mit 2,5 g Zinkstaub. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurde mechanisch gerührt und auf einmal 2,5 cm³ Eisessig zugegeben. Die Substanz ging in 5 Minuten in Lösung, wobei die Temperatur auf 28° stieg. Nach 15 Minuten war die Lösung hellgelb geworden und die Temperatur auf 20° gesunken. Die Lösung wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre vom Zinkstaub abgesaugt und das Filtrat sofort mit 250 cm³ kaltem ausgekochtem Wasser gefällt. Die gelbgrauen bis weissen Blättchen wurden sofort unter Kohlendioxyd abgesaugt und im Exsikkator im Kohlendioxydvakuum 4 Stunden im Dunkeln getrocknet. Smp. 169° bis 171° unter Dunkelfärbung, Rohausbeute fast quantitativ.

Bei längerem Stehen im Exsikkator tritt Gelbfärbung ein, an der Luft schon in wenigen Minuten, besonders in feuchtem Zustande. Unter den niedrig siedenden Lösungsmitteln zeigt Aceton das beste Lösungsvermögen. 1 g löst sich in der Kälte in 7,5 cm³ Aceton, 11 cm³ Pyridin oder 35 cm³ Essigsäure-anhydrid. In Äther sowie in kochendem Alkohol ist die Substanz schwer löslich (1 g : 280 cm³ Alkohol).

Zur Reinigung wird 1 g trockener Dis-hydrazokörper in Kohlendioxydatmosphäre in 10 cm³ kaltem Aceton gelöst, mit 10 cm³ Alkohol versetzt und darauf auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nun tropft man durch den Kühler langsam 20 cm³ Wasser hinzu; die Krystallisation der Substanz wird nach Erkalten durch 15 Minuten lange Kühlung mit Eiswasser vervollständigt. Die silberweissen glänzenden Blättchen werden unter Kohlendioxyd abgesaugt, mit 5 cm³ Alkohol und schliesslich mit 5 cm³ Äther gewaschen. Sie zeigen nach halbstündigem Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd den Smp. 177—178° (rotbraune Schmelze, vorher bereits Gelbfärbung). Ausbeute beim Umkrystallisieren 91%. Die Substanz ist im Hochvakuum tagelang unverändert haltbar; erst nach 4 Tagen war eine ganz schwache Gelbfärbung zu bemerken.

4,919; 3,291 mg Subst. gaben 14,158; 9,462 mg CO_2 und 2,772; 1,800 mg H_2O
3,359 mg Subst. gaben 0,452 cm³ N_2 (14,5°, 737 mm)

$C_{24}H_{22}N_4$	Ber. C 78,64	H 6,05	N 15,30%
	Gef. „ 78,49; 78,41	„ 6,30; 6,12	„ 15,49%

Dehydrierung an der Luft. 1 g Dis-hydrazokörper wurde in 15 cm³ Pyridin kalt gelöst. Beim Durchsaugen von Luft schieden sich schon nach 15 Minuten rotbraune Blättchen aus, die nach 8 Stunden abgesaugt und mit Äther gewaschen wurden; 0,15 g vom Smp. 227—228°. Die Mischprobe mit reinem Dis-(benzol-azo)-diphenyl vom Smp. 229° ergab keine Schmelzpunktserniedrigung. Der Rest wurde durch Zusatz von 50 cm³ Wasser gefällt und nach Trocknen aus 20 cm³ siedendem Dioxan umgelöst. So erhielt man weitere 0,65 g rotbraune Blättchen derselben Substanz vom Smp. 227° bis 229° und beim Verdunsten noch weitere 0,2 g vom Smp. 210—220°. Die Ausbeute an Disazokörper (II) war also quantitativ.

Di-acetylderivat des 4,4'-Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyls (V). 2 g Dis-hydrazokörper wurden unter Stickstoff in 20 cm³ kaltem Aceton gelöst. Darauf gab man 5 cm³ über Kaliumhydroxyd getrocknetes Pyridin und 2,5 cm³ frisch destilliertes Essigsäure-anhydrid (5 Mol) hinzu. Man liess unter Stickstoff verschlossen im Dunkeln stehen. Nach 4 Tagen begann die Ausscheidung von gelblichweissen verwachsenen Nädelchen. Sie wurden nach 15 Tagen abgesaugt und mit 20 cm³ Äther gewaschen. Ausbeute 0,8 g oder 31% d. Th. an Diacetylderivat vom Rohsmp. 220—225°. Zur Reinigung eignet sich Umkrystallisieren aus der 60-fachen Menge Eisessig[1]) unter Zusatz von Tierkohle; anschliessend wurde noch aus Eisessig-Essigester umkrystallisiert. Die Substanz ist nun rein weiss und bildet einen Filz von sehr kleinen Nädelchen, Smp. 235° unter Verkohlung.

3,433; 3,479; 3,014; 2,734; 2,739; 3,267 mg Subst. gaben 9,022; 9,132; 7,897; 7,170; 7,202; 8,584 mg CO_2 und 1,741; 1,920; 1,572; 1,536; 1,425; 1,757 mg H_2O
4,938; 3,754; 3,188 mg Subst. gaben 0,503; 0,394; 0,334 cm³ N_2 (14,5°, 752 mm; 19,5°, 743 mm; 21°, 741 mm)

$C_{28}H_{26}O_2N_4$, $1\,H_2O$[2])	Ber. C 71,76	H 6,03	N 11,97%
	Gef. „ 71,66; 71,59; 71,46; 71,52; 71,71; 71,66	„ 5,67; 6,18; 5,84; 6,28; 5,82; 6,01	„ 11,97; 11,97; 11,88%

Die Aceton-Pyridin-Mutterlauge hinterliess nach Abdestillieren im Vakuum eine gelbliche Schmiere, die nach Digerieren mit warmem Wasser 1,5 g gelbes Pulver vom Smp. 165—195° gab. Es war nicht einheitlich und zeigte beim Behandeln mit Lösungsmitteln wenig Neigung zur Krystallisation, doch scheint es neben andern Substanzen noch weiteres Diacetylderivat zu enthalten.

Die reduktive Spaltung verlief sehr träge. 0,75 g reines Diacetylderivat wurden in 50 cm³ Alkohol und 30 cm³ Dioxan bei 60—65° mit viel *Raney*-Nickel erst in 8 Stunden vollständig hydriert. Das warme Filtrat wurde bis auf 5 cm³ abdestilliert; auf Zusatz von 30 cm³ Wasser erhielt man 0,35 g weisse Krystalle von Diacetyl-benzidin (82% der Theorie), die nach Umlösen aus Eisessig bei 322° schmolzen und durch die Mischprobe identifiziert wurden. Das Filtrat ergab bei der Aufarbeitung 0,2 g Benzanilid (40% der Theorie); der Rest des Anilins ging bei der erwähnten Destillation verloren.

[1]) Die Substanz löst sich zwar in der Hitze gut (1 g: 4 cm³ Eisessig), krystallisiert aber aus konz. Lösung weniger schön.

[2]) Die zahlreichen Analysen sind durch die unerklärte Anwesenheit von einer Molekel Wasser bedingt; als eigentlichen Strukturbeweis betrachten wir die reduktive Spaltung.

Verhalten des Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyls (III) gegen Säuren (Disproportionierung).

a) Verhalten gegen kalte verd. Salzsäure mit Pyridin als Lösungsmittel[1]). In einer Kohlendioxydatmosphäre wurden 1,83 g (0,005 Mol) Dis-hydrazokörper (III) in 25 cm³ Pyridin gelöst und auf 0° gekühlt, worauf man innert 8 Minuten unter Kühlung mit Eiswasser 50 cm³ 2-n. Salzsäure[2]) derart zutropfte, dass die Innentemperatur nie über 20° stieg. Hierbei wurde die anfangs gelbliche Lösung braungelb und schied einen reichlichen schmutzig grünbraunen Salzniederschlag aus, der offenbar aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzols (IV) oder dessen Chlorwasserstoff-Addukt besteht.

Zur Aufarbeitung wurde die ganze Suspension in eine Lösung von 20 g Kaliumcarbonat in 100 cm³ Wasser eingetragen und 2 Stunden gerührt, worauf man den ockerfarbigen Niederschlag absaugte und nach gründlichem Waschen mit Wasser auf dem Wasserbad trocknete; Ausbeute 3,0 g. Der Niederschlag, der immer noch als Salz vorlag, wurde nun 10 Minuten lang mit 50 cm³ 35-proz. Ammoniak verrieben, wieder abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Er wog nunmehr 1,3 g und zeigte den ungefähren Rohsmp. 133—136°. Beim Auskochen mit 50 cm³ Alkohol blieben 0,05 g Dis-azokörper (II) ungelöst. Aus der rotbraunen Lösung krystallisierten beim Erkalten 1,25 g grosse Blättchen von 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV).

Die Aufarbeitung der wässrigen Kaliumcarbonatlösung erfolgte durch Sättigen mit festem Kaliumcarbonat, Abtrennen des Pyridins und Ausäthern. Die Pyridin-Äther-Lösungen wurden nach Trocknen mit festem Kaliumhydroxyd 20 Minuten mit 2 cm³ Essigsäureanhydrid erwärmt und ergaben 0,02 g Diacetyl-benzidin (VI) und aus dem Filtrat nach Abdestillieren der Lösungsmittel 0,5 g Acetanilid.

Die Ausbeute bei der Disproportionierung ergibt 69% vom Gewicht des Ausgangsmaterials an 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol und 19% Anilin, daneben durch extramolekulare Disproportionierung 3% Dis-azokörper (II) und 0,7% Benzidin.

b) Mit konz. Schwefelsäure. Eintragen in gekühlte konz. Schwefelsäure, Aufgiessen auf Eis und acetylierende Aufarbeitung ergab ähnliche Substanzen neben pechartigen Zersetzungsprodukten. Isolierbar war hier nur das (acetylierte) 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV).

c) Verhalten gegen Eisessig (und Pyridin). Eine auf 0° gekühlte Lösung von 1,85 g Dis-hydrazokörper in 25 cm³ Pyridin wurde unter Rühren innert 20 Minuten tropfenweise mit 30 cm³

[1]) Ein anderer Versuch, bei dem Chlorwasserstoff in die Acetonlösung eingeleitet wurde, ergab im wesentlichen dasselbe Resultat.

[2]) Ein Versuch mit weniger, aber konz. Säure verlief ähnlich.

Eisessig versetzt, sodass die Temperatur unter 20° blieb. Hier schieden sich erst nach Stehen über Nacht — immer unter Kohlendioxyd — 0,1 g Dis-azokörper (II) ab. Das Filtrat wurde wie oben aufgearbeitet und ergab weitere 0,07 g Dis-azokörper, 1,13 g 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV), 0,07 g Benzidin und 0,27 g Anilin[1]).

Die Ausbeute bei der Spaltung des Dis-hydrazokörpers (III) ergab also durch intramolekulare Disproportionierung 62% vom Gewicht des Ausgangsmaterials an 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV) und 15% Anilin, durch extramolekulare Disproportionierung 9% Dis-azokörper (II) und 4% Benzidin.

d) Verhalten gegen Thioessigsäure. 3,62 g (0,01 Mol) Dis-hydrazokörper (III) wurden mit 5 cm³ Thioessigsäure (*Siegfried*, Zofingen) übergossen. Beim Verrühren stieg die Temperatur ein wenig und es entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Nach kurzem Stehen wurde noch eine Viertelstunde unter öfterem Verrühren ins Wasserbad von 60° gestellt. Dabei schieden sich reichlich braune Krystallflitter ab, die nach Verrühren der Masse mit 20 cm³ Äther abgesaugt und mit 30 cm³ Alkohol ausgewaschen wurden. Ausbeute 2 g orange-bräunliche Blättchen vom Rohsmp. 234—236°, die nach Umlösen aus Toluol, Dioxan oder Eisessig grosse orange Blättchen vom Smp. 236—237° bildeten. Sie wurden durch die Mischprobe mit dem weiter unten beschriebenen 4-Acetamino-diphenyl-4′-azobenzol (X) identifiziert.

Das braune Filtrat der Reaktionslösung wurde durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung und Wasser von Thioessigsäure befreit und die filtrierte Ätherlösung getrocknet und verdunstet. Es hinterblieb ein rotbrauner verschmierter Krystallbrei, der nach Anreiben mit Methanol weitere 0,2 g derselben Substanz ergab, während aus dem Filtrat neben Harz 0,2 g Acetanilid gefasst werden konnten.

Ausbeute: 61% des Ausgangsmaterials an 4-Acetamino-diphenyl-4′-azobenzol (X), entsprechend 53% an nicht acetyliertem Amino-azokörper (IV), ferner 9% des Ausgangsmaterials an Acetanilid entsprechend 5% Anilin. Die Ausbeute beträgt also 58% d. Th., der Rest war verharzt.

e) Verhalten gegen Zinn(II)-chlorid. Es wurde nach den Bedingungen von *E. Täuber*[2]) gearbeitet. 5 g Dis-hydrazokörper (III) wurden in einem Dreihalskolben in Stickstoffatmosphäre in 50 cm³ Alkohol suspendiert und mit Eis-Kochsalz gekühlt. Dann wurde unter Rühren eine Lösung von 7 g Zinn(II)-chloriddihydrat in 20 cm³ 25-proz. Salzsäure innert 12 Minuten zugetropft, wobei die Temperatur zwischen −5 und +5° blieb. Nach 24 Stunden war die anfangs hellgelbe Suspension rein weiss geworden. Sie wurde durch Zusatz von 50 cm³ Wasser in Lösung gebracht und durch halbstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff bei 70° entzinnt. Nach Auswaschen des Niederschlags wurde das Filtrat mit 12 cm³ 50-proz. Natronlauge alkalisch gemacht, wobei ein weisser Niederschlag von Benzidin ausfiel. Das gleichzeitig gebildete Anilin wurde mit Wasser-

[1]) Die Einzelheiten sind in der Diss. *K. Hölzle*, Basel 1943, beschrieben.

[2]) B. **25**, 1022 (1892).

dampf destilliert und das Destillat nach Ansäuern mit Salzsäure eingedampft, wobei 3,1 g Anilin-hydrochlorid zurückblieben; berechnet für totale Spaltung 3,5 g. Die heisse Benzidinlösung im Kolben wurde von wenig Schwefel abfiltriert; sie schied beim Erkalten 2,2 g weisse Blättchen von Benzidin ab, berechnet für totale Spaltung 2,5 g. Smp. 123°, die Mischprobe mit Benzidin ergab Identität.

Disproportionierung des Dis-hydrazokörpers (III) durch Erhitzen.

Erhitzt man eine Probe des Dis-hydrazokörpers (III) im Kohlendioxydstrom innert 40 Minuten auf 180°, so wird sie bei etwa 155° hell bräunlichgelb, bei 165° ockerbraun, bei 177° entsteht eine dunkelbraune Schmelze. Eine andere Probe von 1,83 g, die im Ölbad eine Stunde auf 180° erhitzt wurde, ergab bei der Aufarbeitung 0,6 g Disazokörper (II), 0,21 g Anilin (als Benzanilid bestimmt), 0,10 g Benzidin (in freier Form und als Diacetyl-benzidin bestimmt); der Rest (0,8 g) war eine verkohlte Schmiere.

4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV).

a) Darstellung aus Benzidin und 1 Mol Nitrosobenzol. Diese Darstellung ist wegen der leichten Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien die einfachste, obwohl die Ausbeute nach Methode b) besser ist. 3,68 g Benzidin (0,02 Mol) werden in 25 cm³ heissem Alkohol gelöst und bei 60° mit einer Lösung von 2,14 g Nitrosobenzol (0,02 Mol) in 10 cm³ Alkohol von gleicher Temperatur vermischt. Unter Rühren tropft man 10 cm³ Eisessig hinzu, wobei die Temperatur in 2 Minuten von selbst auf 75° steigt. Man lässt unter Rühren erkalten, saugt die Krystallmasse nach Stehen im Eisschrank ab und trocknet sie auf Ton. Rohausbeute 3,8 g vom Smp. 133—140° (Gemisch). Das Rohprodukt wird mit 75 cm³, dann noch zweimal mit 25 cm³ Alkohol ausgekocht, wobei 0,61 g (17% d. Th.) Dis-azokörper (II) zurückbleiben, die nach Umlösen aus Dioxan bei 225—226° schmelzen, Mischprobe.

Die alkoholische Lösung hinterlässt nach Abdestillieren 3,1 g (57% d. Th.) rohes 4-Amino-diphenyl-4′-azobenzol (IV), das nach wiederholtem Umlösen aus der 10-fachen Menge siedenden Alkohols unter Zusatz von Tierkohle helle bräunlichgelbe metallglänzende Blättchen vom Smp. 146—148° ergibt. Sie enthalten etwas Krystallalkohol (gef. 3,36%), der nicht im Exsikkator, wohl aber beim Trocknen auf dem Wasserbad abgegeben wird. So erhält man rotorange, etwas weniger glänzende Blättchen vom Smp. 151—152°, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol oder Toluol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Sie sind nicht im Vakuum sublimierbar, wohl aber mit Alkohol etwas flüchtig; diese Dämpfe färben die Haut braungelb.

3,458 mg Subst. gaben 9,998 mg CO_2 und 1,713 mg H_2O
2,041 mg Subst. gaben 0,279 cm³ N_2 (24°, 735 mm)
$C_{18}H_{15}N_3$ Ber. C 79,08 H 5,53 N 15,39%
Gef. „ 78,85 „ 5,54 „ 15,20%

b) Darstellung aus 4-Nitro-diphenyl-4'-azobenzol (VII) mit Natriumsulfid. 1 g Nitro-azokörper (VII) wurde in einer Mischung von 10 cm³ Alkohol und 10 cm³ Dioxan suspendiert und mit einer Lösung von 1,2 g krystallisiertem Natriumsulfid in 10 cm³ Wasser versetzt. Die Suspension wurde zum Sieden erhitzt und löste sich in einer halben Stunde. Nach 4-stündigem Kochen wurde heiss filtriert und der geringe Schwefelrückstand mit wenig heissem Alkohol ausgewaschen. Beim Erkalten schieden sich 0,73 g des oben beschriebenen 4-Amino-diphenyl-4'-azobenzols (IV) ab, die nach Umlösen aus Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad bei 151—152° schmolzen und durch die Mischprobe mit dem nach Methode a) dargestellten Produkt identifiziert wurden; auch die Acetyl- und Benzalverbindungen waren identisch. Die Mutterlauge ergab nach erneutem Aufkochen und Versetzen mit heissem Wasser bis zur Trübung beim Erkalten weitere 0,12 g derselben Substanz. Gesamtausbeute 0,85 g oder 95 % d. Th.

c) Reduktive Spaltung. 0,55 g 4-Amino-diphenyl-4'-azobenzol (IV) wurden in 30 cm³ Alkohol suspendiert und bei Zimmertemperatur mit *Raney*-Nickel in 20 Minuten hydriert. Verbraucht wurden 99 cm³ Wasserstoff (korr.), ber. 90 cm³. Aus dem Filtrat wurde mit einer *Widmer*-Kolonne (um Verluste an Anilin zu vermeiden) der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit 50 cm³ Äther und 20 cm³ Essigsäure-anhydrid kurz erwärmt. Nach Stehen über Nacht wurden 0,48 g Diacetyl-benzidin (ber. 0,49 g) abgesaugt. Nach Umlösen aus Eisessig lag der Smp. bei 320—322°, ebenso der Schmelzpunkt einer Mischprobe mit Diacetyl-benzidin. Das ätherische Filtrat wurde nach Abdestillieren des Äthers und Zerlegen des Anhydrids mit Wasser zur Trockne eingedampft; es hinterblieben 0,23 g (ber. 0,25 g) Acetanilid, Smp. 114—115° aus Wasser.

Derivate des 4-Amino-diphenyl-4'-azobenzols (IV).

Benzalderivat (XII). 0,15 g Amino-azokörper (IV) wurden in 5 cm³ heissem Alkohol mit 0,1 g Benzaldehyd versetzt, wobei sofort Krystallisation eintrat. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbad liess man erkalten und wusch die abgesaugten Krystalle mit Äther; Ausbeute 0,2 g, also quantitativ. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol ockergelbe Blättchen vom Smp. 226°.

4,708 mg Subst. gaben 14,334 mg CO_2 und 2,372 mg H_2O
3,694 mg Subst. gaben 0,383 cm³ N_2 (22°, 735 mm)
$C_{25}H_{19}N_3$ Ber. C 83,07 H 5,30 N 11,63%
Gef. „ 83,03 „ 5,64 „ 11,60%

Das Anisalderivat (XIII) wurde analog aus 0,27 g Amino-azokörper (IV) und 0,15 cm³ Anisaldehyd dargestellt; Ausbeute fast quantitativ. Aus Xylol stark glänzende hellorange Blättchen vom Smp. 214—215°.

3,884; 3,868 mg Subst. gaben 11,331; 11,318 mg CO_2 und 1,956; 1,944 mg H_2O
$C_{26}H_{21}ON_3$ Ber. C 79,74 H 5,41%
Gef. „ 79,57; 79,80 „ 5,63; 5,62%

Acetylderivat (X). a) Durch direkte Acetylierung des Amino-azokörpers (IV) mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid, wobei starke Selbsterwärmung eintritt. Die Substanz krystallisiert direkt aus, der Rest wird durch Zerlegen mit Wasser gewonnen.

b) Aus Monoacetyl-benzidin und Nitrosobenzol. 0,90 g Monoacetyl-benzidin (XI)[1]) werden in 10 cm³ Alkohol und 7,5 cm³ Eisessig gelöst und bei 65° mit 0,43 g Nitrosobenzol in 2 cm³ Alkohol versetzt. Die Farbe schlägt bald von Grün nach Braun um. Man erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, wobei die bald abgeschiedenen Krystalle ein starkes Stossen bewirken. Sie werden nach Erkalten abgesaugt und zweimal mit je 10 cm³ Äther gewaschen; Ausbeute 1,0 g oder 80% der Theorie. Der Rohsmp. 230—234° steigt beim Umkrystallisieren aus Eisessig auf 236—237°. Hellorange glänzende Blättchen, im Aussehen dem Anisalderivat sehr ähnlich.

3,439; 3,186 mg Subst. gaben 9,750; 8,908 mg CO_2 und 1,715; 1,526 mg H_2O
4,483 mg Subst. gaben 0,528 cm³ N_2 (17°, 733 mm)

$C_{20}H_{17}ON_3$	Ber. C 76,15	H 5,44	N 13,33%
	Gef. „ 76,08; 76,25	„ 5,59; 5,35	„ 13,77%

4-Nitro-diphenyl-4′-hydrazobenzol (VIII).

1 g 4-Nitro-diphenyl-4′-azobenzol (VII) wurde in 250 cm³ Alkohol suspendiert und nach Zugabe von 25 cm³ konz. Ammoniak Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei die Temperatur auf 34° stieg. Da nach einer Stunde nur ein Teil in Lösung gegangen war, wurde auf dem Wasserbad erwärmt und das Einleiten eine weitere Stunde fortgesetzt, wobei man die sublimierenden Ammoniumsulfidkrystalle mit wenig Wasser aus dem Kühler zurückspülte. Die rotbraune klare Lösung wurde noch heiss mit 200 cm³ Wasser von 80° versetzt (Trübung) und unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff erkalten gelassen. Die goldgelben Nadeln wurden abgesaugt und mit 100 cm³ 20-proz. Alkohol gewaschen, Ausbeute 0,95 g. Das Rohprodukt schmolz bei 154—155° (bei 152° Sintern), nach zweimaligem Umlösen aus der 10-fachen Menge Alkohol zeigten die prachtvollen goldgelben Nadeln den scharfen und konstanten Smp. 164—165°.

3,894; 3,693 mg Subst. gaben 10,106; 9,588 mg CO_2 und 1,890; 1,794 mg H_2O
2,847; 3,027 mg Subst. gaben 0,355; 0,376 cm³ N_2 (24°, 743 mm; 24°, 743 mm)

$C_{18}H_{15}O_2N_3$	Ber. C 70,79	H 4,96	N 13,78%
	Gef. „ 70,81; 70,81	„ 5,43; 5,43[2])	„ 14,01; 13,95%

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton oder Äther mit gelber Farbe, in Pyridin mit rotbrauner Farbe. In kochendem Alkohol ist sie schwerer löslich (1 g:60 cm³). In konz. Schwefelsäure löst sie sich rotbraun, beim Verdünnen entsteht ein grüngrauer amorpher Niederschlag. — Eine Additionsverbindung mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester, wie sie beim Hydrazobenzol bekannt ist, wurde nicht beobachtet.

Über die Versuche, nach Literaturangaben[3]) durch zweistündige Einwirkung von Ammoniumsulfid und nachfolgendes Durchleiten von Luft den dort als 4-Amino-diphenyl-

[1]) Beste Darstellung nach *I. G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 523 519, Frdl. **17**, I, 437.

[2]) Wegen schlechter Qualität des Magnesiumperchlorats wurde die Bestimmung (bei feuchter Witterung) mit Phosphorpentoxyd ausgeführt.

[3]) B. **58**, 1913 (1925).

4'-azobenzol beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt „gegen 178°" zu erhalten, sei nur bemerkt, dass auch wir beim Durchleiten von Luft Fraktionen von ähnlichem Schmelzpunkt z. B. 172—176° (Sintern bei 170°) erhielten, doch erwiesen sie sich als nicht ganz reiner Nitro-azokörper (VII). Da die Autoren aber auf Amino-azokörper stimmende Analysen mitteilen, bleibt die Frage nach der Struktur ihres Präparates noch offen.

Dehydrierung zum Nitro-azokörper (VII). Der trockene Nitro-hydrazokörper (VIII) zeigte nach 4-tägigem Stehen an der Luft keine sichtbare Veränderung, jedoch war der Smp. von 164—165° auf 160—163° gefallen (Sintern bei 158°). In kalter Pyridinlösung tritt an der Luft eine recht langsame Dehydrierung ein. Eine mit zwei Tropfen konz. Natronlauge versetzte methanolische Suspension ging bei 6-stündigem Einleiten von Sauerstoff in den Nitro-azokörper (VII) über. Am glattesten verläuft die Dehydrierung bei kurzem Kochen der alkoholischen Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd; aus dem Filtrat krystallisieren die hellbraunen Prismen des Nitro-azokörpers (VII).

Acetylderivat des 4-Nitro-diphenyl-4'-hydrazobenzols (XIV).

0,35 g Nitro-hydrazokörper (VIII) wurden mit 2 cm³ Essigsäureanhydrid 3 Stunden im Wasserbad erwärmt und der Anhydridüberschuss mit 10 cm³ heissem Wasser zerlegt. Nach dem Erkalten wurde der Bodenkörper in 10 cm³ heissem Alkohol aufgenommen, mit etwas Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich im Eisschrank 0,18 g Monoacetylderivat (XIV) in gelben Nadeln ab. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,03 g gewonnen. Citronengelbe prismatische Nädelchen vom Smp. 161° nach zweimaligem Umlösen.

4,436 mg Subst. gaben 11,288 mg CO_2 und 1,892 mg H_2O
3,120 mg Subst. gaben 0,327 cm³ N_2 (14°, 749 mm)
$C_{20}H_{17}O_5N_3$ Ber. C 69,13 H 4,94 N 12,10%
Gef. „ 69,40 „ 4,77 „ 12,28%

Die katalytische Hydrierung ergab Acetanilid und Benzidin, aber kein Anilin.

4-Benzol-hydrazo-4'-benzol-azo-diphenyl (XV).

3 g 4,4'-Bis-(benzolazo)-diphenyl (II) werden in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Einleitungsrohr für Kohlendioxyd versehen ist, in 130 cm³ Pyridin suspendiert. Nachdem die Substanz durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst ist, gibt man unter starkem Rühren 3 g Zinkstaub hinzu, worauf man die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Nun tropft man in 8 Minuten eine Mischung von 1 cm³ Eisessig und 20 cm³ Pyridin hinzu, wobei sich die rotbraune Lösung nur ganz wenig aufhellt. Nach weiteren 7 Minuten wird die klare Lösung im Kohlendioxydstrom vom Zinkschlamm in einen *Erlenmeyer*-Kolben abdekantiert und mit 150 cm³ siedendem Wasser versetzt. Nach Erkalten (immer unter Kohlendioxyd) und mehrstündigem Stehen im Eisschrank krystallisieren orange-bräun-

liche Kryställchen, die abgesaugt, mit 50 cm³ Wasser gewaschen und auf Ton im Exsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 2,9 g. Das trockene Produkt wird mit 50 cm³ kaltem Aceton digeriert, von einer kleinen Menge Disazokörper (II) durch Absaugen befreit und der Niederschlag mit wenig Aceton ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden mit 75 cm³ Wasser von 70° versetzt; nach Stehen über Nacht werden die orange-bräunlichen Nadeln abgesaugt und im Vakuum auf Ton getrocknet, Ausbeute 2,7 g oder 90 % d. Th. vom Smp. 160—165°. Nach zweimaligem Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser liegt der Schmelzpunkt konstant bei 172—173°. Die Substanz bildet aus heisser Lösung orange Nädelchen, aus kalter orange-bräunliche Plättchen.

4,293 mg Subst. gaben 12,407 mg CO_2 und 2,155 mg H_2O
2,476 mg Subst. gaben 0,330 cm³ N_2 (16°, 748 mm)
$C_{24}H_{20}N_4$ Ber. C 79,08 H 5,53 N 15,39%
Gef. „ 78,78 „ 5,62 „ 15,48%

Acetylderivate (XVII und XVIII) des 4-Benzol-hydrazo-4′-(benzol-azo)-diphenyls.

5 g Hydrazo-azokörper (XV) wurden in einer Stickstoffatmosphäre mit 20 cm³ Pyridin und 10 cm³ Essigsäure-anhydrid 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wurden die abgesaugten Krystalle mit Äther gewaschen und das Gemisch der beiden isomeren Acetylderivate (4,12 g) 5mal mit je 50 cm³ Aceton ausgekocht.

Die verbleibenden hellbraunen Blättchen (0,88 g) zeigten bereits roh den definitiven Smp. 244°, wurden aber noch aus Dioxan oder viel Eisessig umkrystallisiert; sie entsprechen der Formel XVII.

3,344 mg Subst. gaben 9,392 mg CO_2 und 1,695 mg H_2O
2,908 mg Subst. gaben 0,340 cm³ N_2 (16°, 748 mm)
$C_{26}H_{22}ON_4$ Ber. C 76,81 H 5,47 N 13,79%
Gef. „ 76,60 „ 5,67 „ 13,59%

Die Acetonlösungen hinterliessen nach Abdestillieren 3,15 g gelbe Nadeln, die nach zweimaligem Umlösen aus Aceton-Wasser (2:1) den konstanten Smp. 194—195° zeigten. Sie entsprechen der Formel XVIII.

3,618 mg Subst. gaben 10,244 mg CO_2 und 1,785 mg H_2O
2,394 mg Subst. gaben 0,288 cm³ N_2 (14°, 735 mm)
$C_{26}H_{22}ON_4$ Ber. C 76,81 H 5,47 N 13,79%
Gef. „ 77,22 „ 5,52 „ 13,83%

Hydrierende Spaltung des Acetylderivates XVII vom Smp. 244°.

Die Hydrierung von 0,4 g in 20 cm³ Dioxan kam nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen zum Stillstand. Nach Auswaschen des Katalysators mit Alkohol wurde mit Wasserdampf destilliert und aus dem Destillat durch Benzoylierung 0,18 g Benzanilid (ber. 0,185 g) ge-

wonnen. Im Destillationskolben fiel eine weisse Substanz aus, die nach Absaugen, Waschen und Trocknen 0,25 g weisse Blättchen ergab, die nach Umkrystallisieren aus wenig Dioxan oder viel Alkohol den Smp. 220° zeigten. Es liegt das N-Acetylderivat des 4-Benzolhydrazo-4′-amino-diphenyls (XIX) vor.

3,830 mg Subst. gaben 10,600 mg CO_2 und 2,078 mg H_2O
3,954 mg Subst. gaben 0,460 cm³ N_2 (16°, 737 mm)

$C_{20}H_{19}ON_3$ Ber. C 75,67 H 6,04 N 13,25%
Gef. „ 75,48 „ 6,07 „ 13,32%

0,15 g dieser Substanz wurden auch in heisser Dioxanlösung (70—80°) durch Wasserstoff und *Raney*-Nickel erst in 8 Stunden gespalten. Nach Abdestillieren des Anilin-Anteiles mit Wasserdampf hinterblieb Monoacetyl-benzidin vom Smp. 199°, das auch durch weitere Acetylierung zu Diacetyl-benzidin identifiziert wurde.

Hydrierende Spaltung des Acetylderivates (XVIII) vom Smp. 194°.

0,5 g Acetylderivat wurden in 50 cm³ Alkohol bei Zimmertemperatur hydriert und das Filtrat vom Katalysator mit Wasserdampf behandelt, bis kein Anilin mehr überging. Nach Eindampfen des Destillats mit Salzsäure wurden 0,14 g Anilin-hydrochlorid (ber. 0,16 g) isoliert. Im Destillationskolben zeigten sich weisse Krystalle, die nach Ansäuern ausgeäthert und nach Trocknen und Abdestillieren isoliert wurden. Ausbeute 0,12 g Acetanilid (ber. 0,17 g); Smp. 117—118° aus Wasser. Die ausgeätherte wässrige Lösung wurde schliesslich mit Ammoniak versetzt, worauf man durch Ausäthern 0,22 g (ber. 0,23 g) Benzidin in etwas verschmierter Form isolieren konnte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 122°. Das Präparat wurde auch als Dibenzoyl-benzidin identifiziert; Smp. 350° aus Nitrobenzol.

Diproportionierung von 4-(Benzol-hydrazo)-4′-(benzol-azo)-diphenyl (XV) durch Salzsäure.

Zu einer Lösung von 3 g Hydrazo-azokörper (XV) in 75 cm³ Aceton von Zimmertemperatur tropfte man unter mechanischem Rühren innert 5 Minuten 25 cm³ 32-proz. Salzsäure, wobei die Temperatur durch Einstellen in Leitungswasser zwischen 20—30° gehalten wurde. Jeder Tropfen erzeugte einen graugrünen Niederschlag. Nach 2-stündigem Stehen wurde der Brei mit 100 cm³ Wasser verdünnt, abgesaugt und mit weiteren 100 cm³ Wasser gewaschen.

Das Filtrat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und das Anilin mit Wasser übergetrieben, worauf man das Destillat mit Salzsäure eindampfte. Erhalten wurden 0,43 g Anilin-hydrochlorid, entsprechend 0,31 g Anilin, identifiziert als Benzanilid vom Smp. 157°.

Der Niederschlag wurde noch feucht mit 30 cm³ konz. Ammoniak verrieben, abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen im Exsikkator hinterblieben 2,50 g rotbraunes Pulver, die wiederholt mit insgesamt 150 cm³ kochendem Alkohol ausgezogen wurden. Ungelöst blieben 0,98 g Disazokörper (II), braune Blättchen vom Smp. 228° aus Dioxan. Die Lösung hinterliess nach Abdestillieren braune Krystalle, die in 25 cm³ kochendem Alkohol gelöst wurden, wobei weitere 0,33 g Disazokörper (II) zurückblieben. Aus dem Alkohol krystallisierten beim Verdunsten 1,05 g rotbraune Blättchen von 4-Aminodiphenyl-4'-azobenzol (IV), die nach weiterem Umlösen bei 150—151° schmolzen und auch als Acetylderivat (X) vom Smp. 266—237° identifiziert wurden. Im Sinne der Disproportionierungsgleichung („äussere Disproportionierung") betrug also die Ausbeute an Disazokörper (II) 89%, an Amino-azokörper (IV) 94% und an Anilin 82% d. Th.

Umsetzung des Dis-hydrazokörpers (III) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

1 g Dis-hydrazokörper (III) wurde in 60 cm³ siedendem Chloroform gelöst und unter Kohlendioxyd tropfenweise mit 1 cm³ Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester versetzt. Nach halbstündigem Erwärmen wurde bis auf 20 cm³ abdestilliert und verdunsten gelassen. Die schmierige Masse hinterliess nach Verreiben mit 20 cm³ Essigester 0,10 g Disazokörper (II). Aus dem Essigester erhielt man durch teilweises Eindunsten und Kühlen auf −10° 0,37 g orange Kryställchen, die durch Umlösen aus wenig Alkohol gereinigt wurden. Die Substanz krystallisiert aus heissen konz. Lösungen in gelben orangestichigen Nädelchen vom Smp. 124—125°, aus verdünnten kälteren Lösungen in orangen prismatischen Blättchen vom Smp. 118—120°, die offenbar Krystallalkohol enthalten.

Zur Analyse diente das höher schmelzende Präparat; es erwies sich als sehr schwer verbrennlich. Im folgenden sind die gefundenen Mittelwerte aus 8 C—H-Bestimmungen und 2 N-Bestimmungen angegeben. Sie stimmen nur annähernd auf ein Addukt $C_{30}H_{28}O_4N_4$ von 1 Mol Acetylen-ester an 1 Mol Dis-hydrazokörper (III); in Anbetracht der orangen Farbe dürfte die unbeteiligte Hydrazogruppe zur Azogruppe dehydriert sein ($C_{30}H_{26}O_4N_4$). Zum Vergleich sind noch die Werte mit einer Molekel Krystallalkohol hinzugefügt. Wegen der bescheidenen Ausbeute wurde die Substanz nicht weiter untersucht.

$C_{30}H_{28}O_4N_4$	Ber. C 70,8	H 5,5	N 11,0%
$C_{30}H_{26}O_4N_4$	Ber. „ 71,1	„ 5,2	„ 11,1%
$C_{30}H_{28}O_4N_4$, C_2H_6O	Ber. „ 69,3	„ 6,2	„ 10,1%
$C_{30}H_{26}O_4N_4$, C_2H_6O	Ber. „ 69,53	„ 5,8	„ 10,15%
	Gef. (Mittel) „ 69,8	„ 5,3	„ 10,3%

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.