

häufigem Umschütteln portionenweise eine Auflösung von etwas mehr als der berechneten Menge Kupfervitriol zugefügt. Nachdem die Stickstoffentwicklung beendet war, wurde vom ausgeschiedenen Kupferoxydul abfiltrirt, das in Lösung befindliche Kupfer mit Schwefelwasserstoff und die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Barytwasser ausgefällt.

Es wurde auf diese Weise eine Lösung von freier Naphtolsulfosäure, die noch eine kleine Menge Schwefelsäure enthielt, gewonnen. Dieselbe wurde stark concentrirt, mit Soda neutralisirt und zur Abspaltung der Sulfogruppe in der von Friedländer und Lucht<sup>1)</sup> angegebenen Weise mit Natriumamalgam behandelt. Die Abspaltung der Sulfogruppe vollzog sich, wie zu erwarten war, äusserst schwer, aber es gelang doch,  $\alpha$ -Naphtol in Substanz zu isoliren und es durch Destillation im Vacuum in absolut reiner Form zu gewinnen, womit der Constitutionsbeweis für die  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure mit aller Sicherheit erbracht ist.

#### 423 Ernst Täuber: Ueber das Di-*o*-Diamidodiphenyl.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

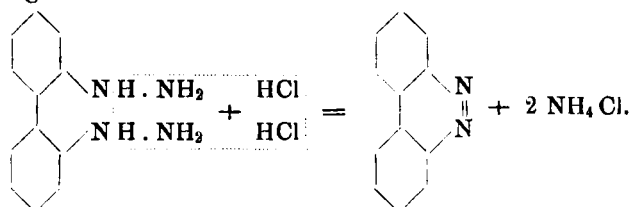
In einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> über das Di-*o*-Diamidodiphenyl wurde erwähnt, dass die aus dieser Base dargestellte Tetrazoverbindung durch Zinnchlorürlösung zum Theil in Carbazol, zum Theil in Diphenylen-*o*-Dihydrazin umgewandelt werde. Es erschien nun möglich, dass das hier erhaltene Carbazol secundär aus dem Hydrazin entstanden war, und dass man deshalb durch ein näheres Studium dieses Hydrazins einen Aufschluss über die in der citirten Mittheilung beschriebene Carbazolsynthese gewinnen könnte.

Ich habe deshalb das Diphenylen-*o*-Dihydrazin in grösserer Menge dargestellt und es nach verschiedenen Richtungen hin untersucht. Eine Umwandlung des Hydrazins in Carbazol ist indessen nicht gelungen, so dass der ursprüngliche Zweck der Untersuchung nicht erreicht wurde. Dagegen zeigte sich, dass das Hydrazin grosse Neigung besitzt, in Diphenylenazon überzugehen. Die Umwandlung vollzieht sich leicht und glatt beim Erhitzen des Hydrazins mit wässriger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 3031.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1703 ff.

Salzsäure unter Druck auf Temperaturen von ca. 150° nach der Gleichung:



Das Verhalten des Hydrazins gegen *o*-Diketone bietet nichts Auffallendes. Bei Gegenwart von freier Salzsäure condensirt sich das Diphenylenhydrazin mit Dioxyweinsäure zu einem ziegelrothen krystallinischen Product, welches noch eine freie Hydrazingruppe und eine Ketogruppe enthält. Bei Abwesenheit freier Mineralsäure, etwa in essigsaurer Lösung, erhält man eine Substanz von gleichfalls gelbrother Farbe, die aber nicht krystallinisch ist und deren Zusammensetzung zu wechseln scheint, je nachdem man überschüssiges Hydrazin oder überschüssiges Keton verwendet. Beim Zusammenschmelzen des freien Hydrazins mit Benzil in molekularem Verhältniss wurde eine gelbrothe, amorphe Schmelze gewonnen, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Zur Darstellung des Hydrazins verfährt man wie folgt: 3.6 g Di-*o*-Diamidodiphenyl werden in wenig Wasser und 8 ccm 38procentiger Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der gerade erforderlichen Menge (ca. 2.8 g) Natriumnitrit diazotirt<sup>1)</sup>. Die erhaltene Tetrazolösung lässt man unter Eiskühlung in eine Natriumsulfitlösung, die durch Neutralisiren von 25 ccm 40procentiger (käuflicher) Bisulfitlösung mit Natronlauge hergestellt wurde, einfließen. Die so gewonnene klare, gelbe Lösung erwärmt man bis auf 60°, versetzt sie nun mit 60 ccm 50procentiger Essigsäure und trägt unter kräftigem, beständigen Umrühren Zinkstaub ein bis zur Entfärbung. Die filtrirte Lösung wird sodann rasch bis auf 100 ccm eingedampft und nach dem Abkühlen mit 100 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Sollte hierbei sofort ein feinkrystallinischer Niederschlag, der aus Kochsalz besteht, ausfallen, so ist die Flüssigkeit noch einmal zu filtriren. Nach kürzerem oder längerem Stehen scheidet sich das salzsaure Hydrazin in glänzenden Blättchen ab. Die Ausbeute ist gut (75 pCt. der Theorie). Die Base fällt auf Zusatz von Alkalien zu der Lösung des salzsauren Salzes zunächst harzig aus. Sie lässt sich aus Benzol

<sup>1)</sup> Als Indicator für freie salpetrige Säure neben Diazoverbindungen verwende ich in neuerer Zeit stets, mit bestem Erfolge, das salzsaure *p*-Diamidodiphenylmethansulfon (diese Berichte 27, 2806 f.). Ich halte dasselbe, zu Tüpfelproben verwendet, für einen weit bequemerem Indicator als Jodkaliumstärkepapier.

krystallisirt erhalten, und zwar in schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei  $110^{\circ}$  schmelzen. Sie ist wenig beständig und färbt sich bei längerem Stehen, selbst in geschlossenen Gefässen, dunkel. Das Hydrazin ist in Chloroform, in Alkohol und in heissem Benzol sehr leicht, in siedendem Wasser und in Aether ziemlich leicht, in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_4$ .

Procente: N 26.17.

Gef. » » 25.91.

Das schwefelsaure Salz bildet schwer lösliche, tafelförmige Krystalle, denen die Formel  $C_{12}H_{14}N_4, H_2SO_4 + 2 H_2O$  zukommt.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{14}N_4, H_2SO_4 + 2 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  10.34,  $H_2SO_4$  28.16.

Gef. » » 10.39, » 27.99.

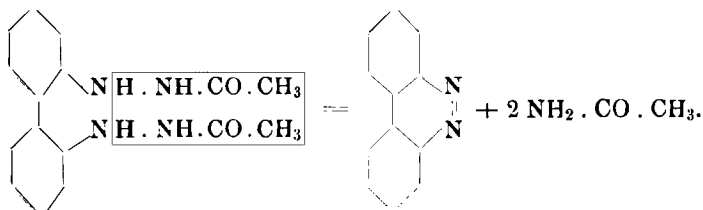
Erhitzt man das Hydrazin im Rohr mit etwa 20 procentiger Salzsäure einige Stunden auf  $150^{\circ}$ , so verwandelt es sich quantitativ in Phenazon. Durch Kochen mit Eisessig geht das Diphenylen-*o*-Dihydrazin sehr rasch in eine krystallinische, fast farblose Diacetylverbindung über. Dieselbe ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Aus sehr viel heissem Eisessig lässt sie sich indessen umkrystallisiren.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{18}N_4O_2$ .

Procente: C 64.4, H 6.04.

Gef. » » 64.04, » 6.37.

Beim Erhitzen sintert die Substanz oberhalb  $240^{\circ}$  und schmilzt bei  $250-260^{\circ}$  allmählich vollständig. Dabei entsteht wiederum Phenazon, und, wie durch den Geruch erkennbar ist, Acetamid. Es findet also höchst wahrscheinlich folgende Reaction statt:



Die Ausbeute an Phenazon scheint der Gleichung vollkommen zu entsprechen. Auch hier zeigt sich also, dass eine grosse Neigung zum Zustandekommen des Phenazonringes besteht.