

aus der gelben Lösung die Hauptmenge der Substanz in gelblichen Blättchen ab, die mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Chloroform-Alkohol (1 + 3) umkristallisiert wird. Lange, sechs-kantige, gelbliche Täfelchen, die anscheinend Chloroform enthalten und bereits in der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur, sofort aber an der Luft entglasen. Schmp. 148—149°. Schwer löslich in Alkohol, mäßig in Äther, schwer in Petroläther, sonst leicht löslich.

0.1060 g Sbst.: 0.2565 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 10.4 ccm N (21°, 763 mm).

C₂₁H₂₀O₃N₂S (380.4). Ber. C 66.28, H 5.30, N 7.37.

Gef. ▶ 66.01, ▶ 5.44, ▶ 7.55.

Konz. Schwefelsäure löst mit grünlicher Farbe, die sich bei längerem Stehen von der Oberfläche her stark vertieft. Phenol-Schwefelsäure löst sofort tief grün, alsbald tief blau, später, schnell beim Erwärmen, violett.

Durch Behandeln mit Zinkstaub-Essigsäure wird die Nitrosogruppe als Ammoniak abgespalten, das regenerierte Sulfon schmilzt bei 110°, ebenda liegt auch der Misch-Schmp.

Das Nitrosamin löst sich in Äther-Alkohol-Chlorwasserstoff unter Rotfärbung auf. Nach 24-stündigem Stehen wurde nach Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, der Äther mit verd. Natronlauge gewaschen und der Äther-Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. ergaben, daß auch unter diesen Bedingungen die Nitrosogruppe eliminiert und das Sulfon regeneriert worden war.

Hamburg, Chem. Abtlg. d. Instit. für Schiffs- und Tropenkrankheiten.

838. Rudolf Pummerer, Josef Binapfl, Karl Bittner und Karl Schuegraf: Über die Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(II. Mitteilung.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 19. August 1922.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde eine eigenartige Friedel-Craftsche Reaktion zwischen Azobenzol-Chlorhydrat, Benzol und Aluminiumchlorid beschrieben, die über die phenylierten

¹⁾ R. Pummerer und J. Binapfl, B. 54, 2768 [1921]. Die dort beschriebene Reaktion ermöglicht eine sehr einfache und ausführliche Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe: Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit Azoxybenzol und etwas wasserfreiem Aluminiumchlorid. Bei Anwesenheit von aromatischem Kohlenwasserstoff tritt bald (1/2—3 Stdn.) intensive Rotfärbung auf, die von Phenylazo-biphenyl-AlCl₃ herröhrt.

Hydrazo- und Azobenzoyle hinweg schließlich *p*-Amino-biphenyl als Hauptprodukt ergibt. Das Verfahren gestattet mit Hilfe von Azobenzol den *p*-Aminophenyl-Rest $C_6H_4 \cdot NH_2$ in aromatische Verbindungen einzuführen. In der vorliegenden Abhandlung wird die vielseitige Anwendbarkeit der neuen synthetischen Methode für den Aufbau kondensierter Systeme mit Beispielen belegt.

A. Methyl-Homologe des *p*-Amino-biphenyls.

Toluol reagiert noch leichter als Benzol mit Azobenzol-Chlorhydrat und Aluminiumchlorid unter Bildung des schon von A. Kliegl und H. Huber¹⁾ beschriebenen 4-Methyl-4'-amino-biphenyls (I.), das bei dem einen ausgeführten Versuch in einer Ausbeute von 43% der Theorie erhalten wurde. Eine wesentliche Verbesserung der Aufarbeitung der Roh-Chlorhydrate besteht in der fraktionierten Sublimation im Vakuum²⁾, die besonders bei der Bearbeitung der höher kondensierten Basen, wo die Wasserdampf-Destillation versagt, unschätzbare Dienste leistet.

Das isomere 3-Methyl-4-amino-biphenyl (II.), eine ölige ziemlich oxydable Base, wurde aus *o*-Azotoluol und Benzol in 35% der berechneten Ausbeute erhalten. Sie wurde durch ein Acetyl- und Benzyliden-Derivat charakterisiert. *o*-Azotoluol reagiert noch leichter als Azobenzol, was besonders interessant wird im Hinblick auf den Umstand, daß *p*-Azotoluol überhaupt nicht unter Bildung eines Amino-biphenyls reagiert. Unter ähnlichen Bedingungen, wie beim Azobenzol, findet hier überhaupt keine Umsetzung statt. Wenn man die Temperatur über 40° erhöht, so läßt sich eine langsame Reaktion erzwingen. Es wurde aber noch nach 4 Tagen die Hälfte des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen. Aus dem reagierenden Anteil entsteht ein primäres Amin einer anderen Reihe, das noch nicht genauer untersucht ist, aber anscheinend der Anlagerung nur eines Benzol-Moleküls an ein Molekül *p*-Azotoluol seine Entstehung verdankt. Bei Besetzung der *para*-Stellungen mit Alkyl-Gruppen wird also die Reaktionsgeschwindigkeit und die Reaktionsweise des Azobenzol-Chlorhydrats in grundlegender Weise verändert.

B. Azobenzol-Chlorhydrat und Naphthalin.

Auch Naphthalin läßt sich mit Azobenzol-Chlorhydrat in Reaktion bringen, wenn man Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel ver-

¹⁾ B. 53, 1646 [1920].

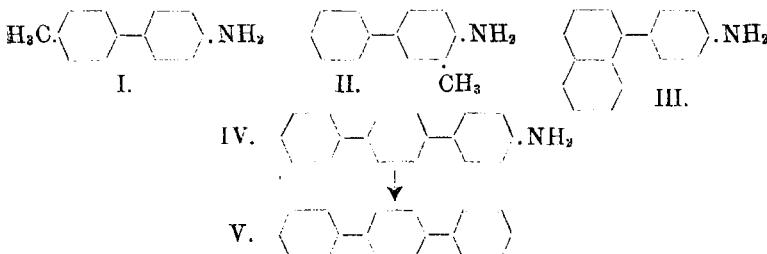
²⁾ Verwendet wurde der Kempfsche Apparat; Houben-Weyl, 2. Aufl. [1921], S. 625.

wendet. Der Unterschied gegen die Benzol-Reaktion besteht vor allem darin, daß hier in bedeutender Menge naphthylierte Azobenzole in der Reaktionsmasse erhalten bleiben.

Der Anteil an *p*-Naphthyl-anilin (III.), der direkt bei der Reaktion entsteht, beträgt daher nur etwa $\frac{1}{2}$ des angewandten Azobenzol-Gewichts. Daß der Naphthalin-Rest in die *para*-Stellung des Azobenzols eintritt, kann nach Obigem nicht zweifelhaft sein. Daß er bei der tiefen Reaktionstemperatur in der α -Stellung reagiert, ist sehr wahrscheinlich, muß aber noch durch Entaminierung erwiesen werden.

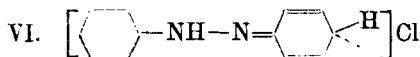
C. Azobenzol-Chlorhydrat und Biphenyl.

Ähnlich wie der Naphthalin-Rest, läßt sich auch der des Biphenyls in das Azobenzol einführen, wobei das endständig aminierte 1.4-Diphenyl-benzol (IV.) entsteht, das zum Aufbau noch längerer Phenylketten einlädt. Die Diazoniumsalze dieser Base sind gelb,



sehr schwer löslich und auffallend beständig. Die Entaminierung mit Natriumstannit führte zu dem schon bekannten 1.4-Diphenyl-benzol (V.). Damit ist bewiesen, daß das Biphenyl in der *para*-Stellung unter Bildung der linearen Phenylkette reagiert hat.

Für das Azobenzol-Chlorhydrat wurde in der ersten Mitteilung auch die Chinocarbonium-Formel VI. diskutiert, in der ein *para*-ständiger Kohlenstoff Zentralatom ist. Die Carbonium-Formel hat



den Vorzug, aus einem chinoliden und einem benzoiden Teil ($-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) zu bestehen, besitzt also eine Gruppierung, die der in vielen Farbstoffen vorliegenden (intramolekular merichinoiden oder nach A. Hantzsch konjugiert chinoiden) nahe verwandt ist. Eine Analogie zwischen Triphenyl-carboniumchlorid und Azobenzol-Chlorhydrat finden wir in der tiefbraunen Lösungsfarbe in Phenol oder *m*-Kresol, die sich beim Einleiten von

Chlorwasserstoff in die Phenol-Lösung von Azobenzol zeigt, während dies in anderen Solvenzien nur eine schwache Farbvertiefung hervorruft. Die dem Azobenzol konstitutiv nahe stehenden Azomethin-Verbindungen *N*-Benzal-anilin und Benzophenon-anil zeigen diese Farbreaktion mit Phenol-Chlorwassersstoff nicht. Ihnen fehlt auch die Fähigkeit zur hier betrachteten Phenylierungsreaktion nach Friedel-Crafts, ein immerhin bemerkenswertes Zusammentreffen.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung von 4-Methyl-4'-amino-biphenyl (I.) aus Azobenzol-Chlorhydrat und Toluol (J. Binapf).

Die Umsetzung zwischen Azobenzol-Chlorhydrat und Toluol erfolgt in Anwesenheit von Aluminiumchlorid noch lebhafter als die mit Benzol (vergl. I. Mitteilung), so daß hier zweckmäßig gekühlt wird, um die Temperatur nicht über 10—15° steigen zu lassen. Andernfalls tritt die hydrierende Wirkung von Toluol-Aluminiumchlorid stark in den Vordergrund, und man erhält mehr Hydrazobenzol bzw. durch Umlagerung dieses primären Hydrierungsproduktes Benzidin.

In einer farblosen, druckfesten Flasche werden 9.1 g Azobenzol in 250 ccm trockenem Toluol gelöst, bei 0° Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und unter Überdruck von Chlorwasserstoff noch kurz stehen gelassen. Nun wird in einer Portion frisch gepulvertes Aluminiumchlorid von möglichst guter Qualität (20 g = ca. 2½ Äquivalente) zugefügt und ein durchbohrter Stopfen mit Stock-Thermometer auf der Flasche mit Draht befestigt. Man hält unter anfänglicher Kühlung und lebhaftem Schütteln auf der Maschine die Temperatur zwischen 10—15°, später steigert man auf 30°, wenn die violette Stufe erreicht ist. Die auftretenden Farberscheinungen sind genau dieselben wie beim Benzol-Versuch, nur infolge der eintretenden Toluol-Reste etwas tiefer. Wenn die Farbe durch violett in helles grünlich-braun übergegangen ist¹⁾, wird ebenfalls durch Eingießen in Eis-Salzsäure aufgearbeitet. Die Ausbeute an Roh-Chlorhydraten beträgt 18.2 g.

Die Aufarbeitung des rohen Chlorhydrats haben wir — auch für die Darstellung des Amino-biphenyls — wesentlich vereinfacht. Die beiden Anteile — aus Benzol-Lösung und Bodenkörper — werden der Vakuum-Sublimation im Kempfschen Apparat unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 190—200° (20 mm)²⁾ geht nur das Chlorhydrat des Amino-biphenyls sehr rein über, während die der Semidinbase, des Benzidins und etwaiger

¹⁾ Manchmal ist noch eine nachherige Zugabe von ½ Äquivalent Aluminiumchlorid nötig, wenn dieses etwas älter ist.

²⁾ Alle Temperaturangaben bei dem Sublimationsverfahren beziehen sich auf das Bad.

sonstiger Verunreinigungen im Sublimationskolben zurückbleiben und sich teilweise zersetzen. Ab 240° sublimiert auch Benzidin-Chlorhydrat, was sich aber gut vermeiden lässt. Die übergehenden Chlorhydrate sind manchmal analysenrein; manchmal, z. B. beim Amino-biphenyl, enthalten sie etwas zu wenig Chlorwasserstoff, der durch Dissoziation abgespalten wurde. Das Sublimat gibt aber an Äther keine Base ab, enthält also wohl basisches Salz. Die Ausbeuten an Amino-biphenyl-Basen, die so erhalten werden, schwanken zwischen 35 und 55% der Theorie. Das mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Amino-biphenyl aus sublimiertem Chlorhydrat schmilzt bei 50—51°.

Die Sublimation des Roh-Chlorhydrates aus dem Toluol-Versuch lieferte bei 210—215° (18 mm) 43% der Theorie an dem Chlorhydrat des 4-Methyl-4'-amino-biphenyls. Die freie Base schmolz bei 95.5—96°, nach nochmaliger Vakuum-Destillation bei 98.5—99° in Übereinstimmung mit den Angaben von A. Kliegl und H. Huber, die die Verbindung aus Nitro-benzol mit Toluol und viel Aluminiumchlorid in 16% Ausbeute erhalten haben. Das Präparat wurde zur Kontrolle analysiert:

0.2145 g Sbst.: 15.15 ccm N (21°, 711 mm).
 $C_{13}H_{13}N$ Ber. N 7.65. Gef. N 7.67.

Außer dieser Base wurden aus dem Toluol-Versuch noch 3.3 g Benzidin (35% der Theorie) und 0.43 g Anilin (4.6% der Theorie) isoliert. Die Benzidin-Menge dürfte sich durch möglichst kaltes Arbeiten im Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion noch herunterdrücken lassen.

II. Darstellung von 3-Methyl-4-amino-biphenyl (II.) aus *o*-Azotoluol-Chlorhydrat und Benzol (J. Binapfl und K. Schuegraf).

10.5 g *o*-Azotoluol vom Schmp. 53—54° wurden in 300 ccm thiophen-freiem Benzol gelöst und nach dem Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 2° in einem Rundkolben mit gasdichtem Rührwerk 16.7 g wasserfreies, feingepulvertes Aluminiumchlorid (2 1/2 Äquivalente) in mehreren Portionen durch einen seitlichen Ansatz eingetragen. Als Gaseinleitungsrohr verwendet man zweckmäßig, um Verstopfung zu vermeiden, ein gerades Chlorcalcium-Rohr, dessen enger Teil von unten durch den Kork gesteckt ist, und setzt das Einleiten von Chlorwasserstoff während der ganzen Reaktionsdauer fort. Die Temperatur steigt anfangs über 30° und wird später auch durch künstliche Wärmezufuhr nicht unter 20° sinken gelassen. Nach ca. 5 Stdn. ist Permanganat-Farbe erreicht, nach 24 Stdn. Entfärbung. Die Aufarbeitung geschieht wie üblich durch Eingießen in 15-proz. Eis-Salzsäure-Mischung. Das Chlorhydrat aus der Benzol-Phase ist besonders rein

und fast restlos sublimierbar. Der ölichen Bodenphase werden zur Aufarbeitung einige ccm Zinnchlorür-Lösung zugesetzt. Ausbeute an Roh-Chlorhydrat 13.5 g, an sublimiertem 6.7 g, entspr. 35.4% der Theorie.

Zur Reindarstellung der Base wurde das sublimierte Chlorhydrat nochmals aus Salzsäure umkristallisiert, dieses in Wasser suspendiert, mit Äther überschichtet und nun das Chlorhydrat mit Ammoniak zersetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt unter Kohlendioxyd, da die Base etwas luft-empfindlich ist und sich leicht bräunt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen ein braunes Öl, das bei 190—191° (15 mm) als klare, gelbliche, viscose Masse destilliert.

0.2291 g Sbst.: 0.7152 g CO₂, 0.1497 g H₂O.

C₁₃H₁₃N. Ber. C 85.25, H 7.10.

Gef. » 85.16, » 7.31.

Ein aus der Äther-Lösung der Rohbase mit Chlorwasserstoff gefälltes Chlorhydrat war auch bereits rein:

0.1681 g Sbst.: 0.4369 g CO₂, 0.1001 g H₂O. — 0.1437 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 713 mm).

C₁₃H₁₃N, HCl. Ber. C 71.07, H 6.38, N 6.37.

Gef. » 70.93, » 6.66, » 6.56.

Eine wässrige Lösung des Chlorhydrats gibt mit Eisenchlorid intensive Grünfärbung. Die freie Base krystallisiert auch in der Kältemischung nicht, mit den üblichen Solvenzien, außer Petroleum-Kohlenwasserstoffen, ist sie mischbar.

Das Acetyl-Derivat entsteht bei kurzem Schütteln mit Essigsäure-anhydrid als weißer Krystallbrei; nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigt es den Schmp. 165.5°. Petroläther löst schwer, kaltes Benzol leicht, heißes sehr leicht, die anderen Solvenzien schon kalt sehr leicht, Eisessig spielend.

0.1800 g Sbst.: 0.5264 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₁₅H₁₅NO. Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 79.78, » 6.75.

Das Benzyliden-Derivat der Base entsteht beim Erwärmen mit der genau berechneten Menge Benzaldehyd; gelbe Blättchen vom Schmp. 108.5° aus Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure übergossen, färben sich die Krystalle gelbbraun. Die Lösungen in organischen Solvenzien sind citronengelb. Ligroin löst schon kalt leicht, Alkohol und Eisessig sehr leicht, Benzol spielend, Äther kalt schwer, heiß sehr leicht.

0.2027 g Subst.: 0.6582 g CO₂, 0.1144 g H₂O.

C₂₀H₁₇N. Ber. C 88.56, H 6.27.

Gef. » 88.56, H 6.32.

III. Darstellung von *p*-Naphthyl-anilin (III.) aus Azobenzol-Chlorhydrat und Naphthalin (J. Binapfl und K. Schuegraf).

Für die Umsetzung von Azobenzol und Naphthalin in Schwefelkohlenstoff müssen alle Reagenzien besonders rein und trocken sein, wenn der Versuch gut gelingen soll. Naphthalin und Azobenzol wurden durch Vakuum-Destillation gereinigt, der Schwefelkohlenstoff wurde zuerst mit rauchender Schwefelsäure, dann noch 3—4-mal mit konz. Schwefelsäure durchgeschüttelt, gewaschen, entsäuert, destilliert und über Chlorcalcium getrocknet.

45.2 g (0.25 Mole) Azobenzol und 320 g Naphthalin (2.5 Mole) werden in 1300 g Schwefelkohlenstoff aufgelöst. Die Lösung bleibt bei Zimmertemperatur klar. Nun wird in einer druckfesten Flasche bei 0° 1 Stde. Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei Farbvertiefung der ursprünglich orangefarbigen Lösung eintritt. Dann werden 100 g Aluminiumchlorid (0.75 g Mole == 3 Äquivalente) fein gepulvert rasch auf einmal eingetragen und die Flasche mit einem durchbohrten Stopfen, der ein Stock-Thermometer trägt, fest verschlossen. Man schüttelt an der Maschine. Die Reaktion tritt in der Kälte (5—8°) sehr langsam ein. Der Flascheninhalt färbt sich dunkelbraunrot, das Aluminiumchlorid zuerst grün; nach 1½—2 Stdn. wird der Inhalt dunkel braunschwarz; man sorgt durch zeitweise Kühlung, daß die Temperatur der Reaktionsmasse 20—25° nicht übersteigt. Nach ca. 15-stündigem Schütteln ist die Umsetzung in der Hauptsache beendet, der schmierige Aluminiumchlorid-Bodenkörper schwarz gefärbt. Beim Öffnen zeigt sich nunmehr sehr wenig Chlorwasserstoff-Druck. Die tiefbraune Schwefelkohlenstoff-Schicht wird mit Eis-Salzsäure fast farblos, — das Azobenzol ist fast verbraucht — daneben enthält das Lösungsmittel etwas Naphthyl-azobenzol, jedoch nur sehr wenig Base.

Der schmierige, schwarze, größtenteils aus festen Bestandteilen bestehende Bodenkörper wird unter Zusatz von etwas Zinnchlorür mit Eis-Salzsäure zersetzt, so daß eine 2-proz. Salzsäure entsteht, die wohl Benzidin-Chlorhydrat in Lösung hält, nicht aber das Chlorhydrat des Naphthyl-anilins, das gemischt mit Naphthyl-azobenzol und Dinaphthyl-azobenzol als dunkelbrauner Niederschlag abgesaugt und am Wasserbad getrocknet wird. Die Extraktion mit Äther entfernt Naphthalin und Spuren von Azobenzol, die mit kochender 5-proz. Salzsäure (1—2 Stdn., bis Erschöpfung des Niederschlages eingetreten ist) gestattet die Trennung der naphthylierten Azokörper vom gesuchten Chlorhydrat, das beim Erkalten der heiß filtrierten, rötlichen Lauge in blättrigen Krystallen ausfällt. Sie sind nach dem Trocknen fast rein weiß und werden von etwa anhaftendem Naphthalin durch Auskochen mit Benzol unter Rückfluß befreit. Die Ausbeute an Naphthyl-anilin-Chlorhydrat beträgt 14 g. Ein weiterer kleiner Anteil kann aus dem Extraktionsrückstand gewonnen werden, wenn man ihn mit einem Gemenge aus Ligroin und Alkohol

(1:1) im Soxhlet-Apparat neuerdings extrahiert. Dabei gehen geringe Anteile des im Bodenkörper enthaltenen Azobenzols, sowie Naphthalin und Chlorhydrat in Lösung. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels werden Azobenzol und Naphthalin mit Wasserdampf entfernt, während das Chlorhydrat im Kolben zurückbleibt und beim Konzentrieren und Erkalten auskristallisiert. Diese zweite Extraktion lohnt sich nicht wegen der Base, wohl aber zur Isolierung der beiden naphthalin-substituierten Azobenzole, des mono- und disubstituierten, die bisher erst qualitativ untersucht sind. Der Rückstand von der (Ligroin- + Alkohol-)Extraktion enthält einen in Benzol, Ligroin und Petroläther ziemlich leicht löslichen, gelbbraunen Azokörper, der sich in konz. Schwefelsäure mit moosgrüner Farbe löst.

Als ziemlich schwer löslich im Benzol hinterbleibt dann ein anderer Azokörper von der Farbe des Bleidioxyds, in dem wir das symmetrische dinaphthylierte Azobenzol vermuten. Sehr verdünnte Lösungen in konz. Schwefelsäure sind rötlichgrau, konzentriertere schwarz. Die bei der Synthese einander ablösenden Färbungen des Aluminiumchlorid-Bodenkörpers sind ebenfalls zuerst grün, dann schwarz und dürften den Doppelverbindungen des mono- und dinaphthylierten Azobenzols entsprechen, wie es analog bei der Phenyllierung (rote und violette Stufe) beobachtet wurde.

Die Reindarstellung des *p*-Naphthyl-anilins.

Versetzt man das oben erhaltene Chlorhydrat in wässriger Lösung mit Ammoniak, so fällt eine scheinbar feste Base aus, die sich aber beim Absaugen als noch nicht frei von einer ölichen Verunreinigung erweist. Bei der Vakuum-Destillation geht sie unter 14 mm bei 234—236° als citronengelbes Öl über, welches allmählich größtenteils kristallinisch erstarrt. Da der Schmelzpunkt auch jetzt noch unscharf ist, wird die Base durch Erwärmen mit der berechneten Menge Benzaldehyd in wenig Alkohol in das Benzyliden-Derivat übergeführt; gelbliche Krystalle, aus Alkohol umkrystallisierbar, Schmp. 164.5°.

0.1325 g Sbst.: 5.8 ccm N (24°, 720 mm).

$C_{23}H_{17}N$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.76.

Zur Gewinnung des reinen Naphthyl-anilins wurde das Benzyliden-Derivat durch Erwärmen mit verd. Salzsäure gespalten, der Benzaldehyd ausgedampft, das abgeschiedene Chlorhydrat aus Wasser umkrystallisiert und daraus mit Ammoniak die freie Base in farblosen Blättchen vom Schmp. 94—95° abgeschieden.

0.1401 g Sbst.: 0.4508 g CO_2 , 0.0751 g H_2O .

$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.67, H 5.94.

Gef. ▶ 87.78, ▶ 6.00.

Die Base ist in Alkohol spielend löslich und läßt sich daraus durch Wasser oder Petroläther wieder abscheiden. Vermutlich liegt das durch den α -Naphthyl-Rest in *para*-Stellung substituierte Anilin vor. Die Entaminierung zum α -Phenyl-naphthalin ist noch nicht ausgeführt worden. Konz. Schwefelsäure löst die Base zunächst farblos, die Lösung wird beim Stehen allmählich rötlich und schließlich braunschwarz.

IV. *p*-Amino-1,4-diphenylbenzol (IV.) aus Azobenzol-Chlorhydrat und Biphenyl (K. Bittner).

Die Reaktion zwischen Azobenzol und Biphenyl wurde sowohl in der Druckflasche wie in der Kühlapparatur (vergl. w. o. Azotoluol) vorgenommen und schließlich dem Rührverfahren der Vorzug gegeben wegen der besseren Durchmischung und Regulierbarkeit der Temperatur, wie wegen der Möglichkeit, bis zum Schluß die Sättigung mit Chlorwasserstoff aufrecht zu erhalten. Vielleicht verdient das Rührverfahren überhaupt allgemein den Vorzug.

27 g Azobenzol (0.15 Mole) und 100 g Biphenyl (0.37 Mole) werden in 640 g Schwefelkohlenstoff gelöst, wie sonst mit Chlorwasserstoff gesättigt und unter lebhaftem Rühren und weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff 40 g (ca. 0.3 Mole) wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Nach 12 Stdn. gibt man nochmals dieselbe Menge zu, die Temperatur wird von Anfang an bei 20–25° gehalten. Bald nach Beginn fallen in der Flüssigkeit braune Flocken aus, die dann allmählich grün und schließlich schwarz werden, was das Ende der Reaktion anzeigt (ca. 2–3 Tage, schwankend nach der Aktivität des Aluminiumchlorids). Beim Zersetzen einer Probe der Mischung muß dann der Schwefelkohlenstoff azobenzol-frei, d. h. farblos sein.

Man zersetzt durch Eingießen in Eis-Salzsäure-Gemisch so, daß ca. 3-proz. Salzsäure entsteht, die Benzidin und eine oxydable Base, die sich leicht grün färbt, in Lösung hält. Hierauf wird der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag im Soxhlet-Apparat mit Benzol ausgekocht, wobei Biphenyl, etwas unverändertes und biphenyliertes Azobenzol in Lösung gehen. Nun digeriert man das hinterbleibende Roh-Chlorhydrat (30 g) innig mit Ammoniak, um die kondensierte Base in Freiheit zu setzen, und diese wird, nach vorhergehender Trocknung, im Soxhlet-Apparat mit Benzol ausgezogen (16 g). Es sind auch geringere Mengen einer benzol-unlöslichen Base entstanden, die noch nicht näher untersucht ist. Der benzol-lösliche Basenanteil kann durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Rascher, wenn auch mit Verlusten durch Zersetzung, führt auch hier die Vakuum-Sublimation bei ca. 260–280° (14 mm) zum Ziel, die aus obiger Menge allerdings nur 5 g Base liefert. Diese ist

nach dem Umnehmen aus Äther, der Spuren von unlöslichem entfernt, vollkommen rein (4.5 g) und krystallisiert aus Alkohol, der heiß mäßig, kalt schwer löst, in perlmutterglänzenden, silberweißen Blättchen vom Schmp. 198° (unter CO_2). Aus Benzol zarte, sechseckige Täfelchen. An der Luft färbt sie sich allmählich gelb.

Die Verbindung verbrennt ziemlich schwer.

0.1373 g bzw. 0.1323 g Sbst.: 0.4399 g bzw. 0.4255 g CO_2 , 0.0084 g bzw. 0.0080 g H_2O . — 0.0931 g Sbst.: 5.1 ccm N (22°, 715.5 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 88.16, H 6.12, N 5.72.

Gef. • 87.53, 87.71, • 6.15, 6.05, • 5.94.

Kalter Äther löst ziemlich schwer, Benzol leicht mit kräftiger violetter Fluorescenz. Die Base liefert beim Diazotieren gelbe, feste Diazoniumsalze, die in Wasser sehr schwer löslich sind und mit R-Salz unter Bildung eines blauroten Farbstoffs kuppeln. Die Diazoniumsalze sind auch beim Kochen ziemlich haltbar und zersetzen sich nur langsam.

Zur Überführung in 1.4-Diphenyl-benzol wurde 1 g der reinen Base in wenig konz. Schwefelsäure aufgeschlämmt, unter Eiskühlung mit 0.4 g Natriumnitrit (0.35 g ber.) versetzt und nach einigem Stehen durch Aufgießen auf Eis das gelbe Diazoniumsulfat abgeschieden. Die konzentriert-schwefelsaure Diazo-Lösung ist bei Verwendung reiner Base gelb, bei älteren Präparaten dunkel gefärbt, was alle Umsetzungen beeinträchtigt. Das abgesaugte Diazoniumsulfat wird mit wenig Wasser gewaschen und in eine Lösung von Natriumstannit (aus 1.5 g kryst. Zinnchlorür) in überschüssiger verd. Natronlauge eingetragen, wobei starke Stickstoff-Entwicklung eintritt. Der braungelbe, getrocknete Niederschlag sublimiert bei 210—250° (14 mm) in weißen Blättchen, die beim Reiben stark elektrisch werden. Sie sind in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich und zeigen nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmp. 209°. Eigenschaften und Analyse stimmen auf das bekannte 1.4-Diphenyl-benzol¹⁾.

0.1288 g Sbst.: 0.4428 g CO_2 , 0.0081 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}$. Ber. C 93.91, H 6.09.

Gef. • 93.71, • 6.29.

¹⁾ Beilstein (3. Aufl.), II 286.