

sein. Ihr  $p_K$ -Wert liegt sicher unter 13. Da sich aber die Substanz in Natronlauge löst, kann der  $p_K$ -Wert auch wiederum nicht viel über 14 liegen.

Auch die Substanz 17 wurde in Natronlauge gelöst und die Lösung dann mit HCl titriert, wobei der grosse Potentialabfall an derjenigen Stelle auftrat, welcher der überschüssig zugegebenen Menge  $\{NaOH\}$  entspricht. Tris-methylsulfonyl-methan verhält sich dabei wie eine starke Säure, so dass auch hier kein  $p_K$ -Wert gemessen werden kann. Dieser liegt sicher unter 1, aber wohl kaum viel unterhalb 0, da man ja die Substanz mit Säure ausfällen kann.

Substanz 4, Brom-acetylaceton, wird an der Wasserstoffelektrode rasch reduziert. Wegen der leicht eintretenden Hydrolyse würde auch die Titration mit einer andern Elektrode kaum zum Ziel führen, genaue  $p_K$ -Werte zu erhalten. Mit Hilfe eines Indikators kann aber gezeigt werden, dass die Substanz in der Gegend von  $p_H = 7$  stark puffert, so dass der  $p_K$ -Wert in der Nähe von 7 liegen muss.

Methylsulfonyl-acetylaceton (Substanz 5) zeigt bei der Titration ein Puffergebiet genau an der Stelle, an welcher auch Essigsäure puffert. Wir waren aber erstaunt, bei langsamer Titration noch ein zweites Puffergebiet bei  $p_H = 10$  zu finden, bei welchem um so weniger Lauge verbraucht wird, je rascher die Neutralisation der ersten Stufe vollzogen wird. Offenbar wird die Substanz leicht in Essigsäure und Methylsulfonyl-aceton hydrolysiert. Das Puffergebiet dieser letzteren Substanz liegt ja eben bei  $p_H = 10$ . Da sich die Lage und das Aussehen des ersten Puffergebietes während der Hydrolyse nicht verändern, muss angenommen werden, dass Methylsulfonyl-acetylaceton dieselbe Acidität besitzt wie Essigsäure. Auf eine genauere Auswertung der Kurven wurde jedoch vorläufig verzichtet.

Herrn Dr. H. Fritzsche danken wir auch hier bestens für seine Mitarbeit bei der Darstellung einiger Sulfone.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 203. Über die Hydrazo-Verbindungen aus p-Disazo-benzol

(27. Mitteilung über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli und Ernst Iselin.

(20. X. 44.)

Im Laufe unserer Studien über auxochromlose Poly-azoverbindungen<sup>2)</sup> war es u. a. gelungen, das o-Disazo-benzol darzustellen und durch seine Reduktion einen Hydrazo-azokörper sowie den Dis-hydrazokörper<sup>3)</sup> darzustellen. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, das schon länger bekannte p-Disazo-benzol (I) zu hydrieren bzw. anderweitig zu reduzieren, um festzustellen,

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung Helv. **27**, 1371 (1944).

<sup>2)</sup> P. Ruggli und M. Hinovker, Helv. **17**, 982 (1934); P. Ruggli und Ch. Petitjean, Helv. **21**, 711 (1938); P. Ruggli und M. Stäuble, Helv. **24**, 1080 (1941); P. Ruggli und J. Rohner, Helv. **25**, 1533 (1942); P. Ruggli und K. Hölzle, Helv. **25**, 814 (1943); P. Ruggli und G. Bartusch, Helv. **27**, 1371 (1944).

<sup>3)</sup> P. Ruggli und J. Rohner, Helv. **25**, 1533 (1942).

welche Stufen sich hierbei isolieren lassen. Obwohl das p-Disazobenzol in Anbetracht seiner leichten Darstellung aus p-Amino-azobenzol und Nitroso-benzol in reichlicher Menge zur Verfügung stand, war die Aufgabe hier schwieriger als in der o-Reihe, weil die p-Verbindung (I) recht schwer löslich ist und beim Arbeiten mit Suspensionen die Gefahr einer totalen reduktiven Spaltung grösser ist als beim leichtlöslichen o-Disazo-benzol.

Schon in einer früheren Arbeit von *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*<sup>1)</sup> wurde die katalytische Hydrierung des p-Disazo-benzols (I) unter Anwendung von 2 bis 4 Wasserstoffatomen ausgeführt. Bei acetylierender Aufarbeitung wurde Acetyl-hydrazo-azobenzol (III, IV) neben reduktiven Spaltstücken und unverändertem Disazo-benzol isoliert. Aus manchen Erfahrungen, die wir inzwischen gemacht haben, müssen wir aber den Schluss ziehen, dass die vermeintlich rettende Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid mehr schädlich als nützlich sein kann, da auch schwache Säuren wie Essigsäure und gelegentlich sogar Kohlendioxyd in einzelnen Fällen eine Disproportionierung von Hydrazokörpern bewirken. Viele Hydrazokörper sind wesentlich besser ohne diese „Vorsichtsmassregel“ darzustellen.

Wir haben die Reduktion des orange-braunen p-Disazo-benzols (I) in warmer Pyridinlösung mit Zinkstab unter Zusatz von wenig Eisessig vorgenommen und das freie p-Hydrazo-azobenzol (II) in kupferrot glänzenden braunen Blättchen erhalten, die sich durch ihre bessere Löslichkeit leicht von unverändertem Disazo-benzol abtrennen lassen. Die Darstellung und Aufarbeitung wird unter Kohlendioxyd vorgenommen, da die Substanz namentlich in Gegenwart von Pyridin leicht zu Disazo-benzol dehydriert wird. In reinem, trockenem Zustande ist sie im Vakuum einige Wochen haltbar, an der Luft geht sie in etwa vier Tagen fast vollständig in Disazo-benzol über. In neutralen Medien wie Alkohol ist sie gegenüber Luft beständiger als in Pyridin.

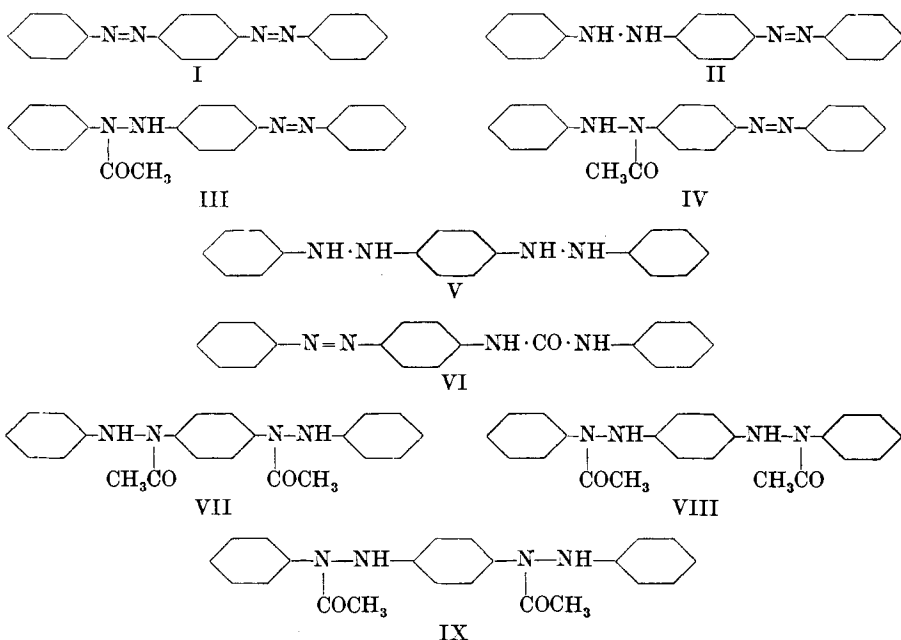
Die Einwirkung von Säuren bewirkt beim p-Hydrazo-azobenzol keine Diphenylin- oder Semidinumlagerung, sondern – ähnlich wie in andern in unserem Laboratorium beobachteten Fällen<sup>2)</sup> – eine Disproportionierung. Die Hälfte wird beispielsweise beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure zu Disazo-benzol dehydriert, der Rest zu Amino-azobenzol und Anilin hydriert.

Wohl aber gelang es, durch Übergiessen des Hydrazo-azobenzols (II) mit heissem Essigsäure-anhydrid das Mono-acetyl-hydrazo-azobenzol zu isolieren. Dieses stimmt nach seinem Smp. 183–185° mit dem früher von *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean* dargestellten Produkt (Smp. 185°) überein und besteht wie jenes aus den beiden mög-

<sup>1)</sup> Helv. **21**, 711 (1938).

<sup>2)</sup> Vgl. Helv. **25**, 1535 (1942); **26**, 816, 817, 820 (1943).

lichen Isomeren III und IV, was durch die hydrierende Spaltung bestätigt wird.



Unterwirft man Dis-azobenzol (I) einer stärkeren Reduktion mit viel Zinkstaub in warmem Pyridin, so wird die dunkelbraune Lösung bei allmählicher Zugabe von Ammoniak schliesslich farblos. Das gebildete p-Dis-hydrazobenzol (V) kann wegen seiner Empfindlichkeit nur durch Arbeiten in Stickstoffatmosphäre unter Anwendung einiger Kunstgriffe in krystallisierter Form isoliert werden, doch erhält man bei richtiger Ausführung farblose silberglänzende Blättchen mit 60% Ausbeute. Der Dis-hydrazokörper<sup>1)</sup> konnte analysiert werden und ist im Vakuum einige Tage, im Hochvakuum eingeschmolzen einige Wochen haltbar. An der Luft wird die Substanz bald rot; die Lösung in Pyridin wird ebenfalls rasch dehydriert, während die Lösungen in neutralen Medien wie Aceton etwas beständiger sind.

Die Empfindlichkeit äussert sich – ähnlich wie in den früher beschriebenen Fällen – namentlich in der leichten Disproportionierung. Verläuft diese extramolekular<sup>2)</sup>, d. h. zwischen zwei Molekeln, so entsteht Dis-azobenzol (I) neben Spaltungsprodukten.

<sup>1)</sup> Bisher wurden in unserem Laboratorium zwei Dis-hydrazokörper dargestellt, das o-Dis-hydrazobenzol und das 4,4'-Dis-(benzol-hydrazo)-diphenyl, *Helv.* **25**, 1535, 1541 (1942); **26**, 816, 822 (1943).

<sup>2)</sup> Über extra- und intramolekulare Disproportionierung vgl. *P. Ruggli* und *K. Hölzle*, *Helv.* **26**, 816, 817 (1943).

Verläuft sie intramolekular, so wird die eine Hydrazogruppe zur Azogruppe dehydriert, während die andere Hydrazogruppe zu zwei Aminogruppen aufgespalten wird; in diesem Falle entstehen also p-Amino-azobenzol und Anilin.

Diese Disproportionierung tritt bereits beim Erhitzen ein, sodass der Schmelzpunkt ( $125-130^{\circ}$ ) unscharf und nicht charakteristisch ist. Ein präparativer Erhitzungsversuch in Stickstoffatmosphäre, bei dem die Temperatur schliesslich auf  $180^{\circ}$  gesteigert wurde, ergab beide Arten der Disproportionierung; es wurden neben Dis-azobenzol (I) Anilin und Amino-azobenzol erhalten. Sehr empfindlich ist die Substanz auch gegen Säuren, sogar gegen Kohlendioxyd. Präparativ wurden Versuche mit Salzsäure und mit Essigsäure-anhydrid durchgeführt. Gekühlte Salzsäure bewirkt vorwiegend intramolekulare Disproportionierung zu Anilin und Amino-azobenzol; daneben wurden 13 % Dis-azobenzol gefasst. Der Versuch mit Essigsäure-anhydrid wurde vorgenommen, um die Acetylierbarkeit des Dis-hydrazobenzols (V) zu prüfen. Während das oben beschriebene Hydrazo-azobenzol (II) auf diesem Wege noch acetylierbar ist, erfolgt beim Dis-hydrazobenzol (V) ausschliesslich intramolekulare Disproportionierung. In diesem Falle konnten nahezu quantitativ die Spaltprodukte Amino-azobenzol und Anilin in acetylierter Form gewonnen werden. Auch Phenylisocyanat, das mit gewöhnlichem Hydrazobenzol in normaler Reaktion ein Phenylharnstoffderivat gibt, wirkte beim Dis-hydrazobenzol (V) disproportionierend. Gefasst wurde das Phenylharnstoffderivat des Amino-azobenzols, der 4-Benzol-azo-N, N'-diphenylharnstoff (VI).

Eine Möglichkeit zur Acetylierung des Dis-hydrazobenzols (V) ergab sich schliesslich durch die Verwendung von Keten. Leitet man dieses in eine benzolische Suspension des Dis-hydrazokörpers (V), so bildet sich fast quantitativ ein krystallisiertes Di-acetylderivat, dessen unscharfer Smp.  $165-175^{\circ}$  auf ein Gemisch hindeutet. Die fraktionierte Krystallisation ergibt zunächst etwa 25 % einer schwerer löslichen Form vom Smp.  $206^{\circ}$ , dann etwa 75 % einer leichter löslichen Form vom Smp.  $200-201^{\circ}$ .

Die Substanz vom Smp.  $206^{\circ}$  erwies sich als das Di-acetyl-p-dis-hydrazobenzol mit reiner „Innenstellung“ der Acetylgruppen (VII), da die hydrierende Spaltung nahezu quantitativ Di-acetyl-p-phenylen-diamin neben (nicht quantitativ isoliertem) Anilin ergab.

Die Substanz vom Smp.  $200-201^{\circ}$  wurde ebenfalls hydriert, am besten unter Hochdruck bei Zimmertemperatur. Die Spaltungsprodukte weisen darauf hin, dass sie ein Gemisch von zwei Isomeren ist, wobei teils die Aussenstellungen acetyliert sind (VIII), teils eine Aussen- und eine Innenstellung (IX). Erstere Form ist in grösserer Menge vorhanden.

## Experimenteller Teil.

### p-Disazo-benzol (I).

Die Substanz wurde nach den Angaben von *P. Ruggli* und *Ch. Petitjean*<sup>1)</sup> aus p-Amino-azobenzol und Nitroso-benzol dargestellt und ergab die dort genannte Ausbeute von 87% d. Th. Zur Ersparnis verwendeten wir beim Umkrystallisieren die 20-fache Menge Benzol an Stelle des früher benutzten Dioxans; Smp. 167°.

### p-Hydrazo-azobenzol (II).

In einem Dreihalskolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt, der mit Rührer, Tropftrichter sowie Gaszuleitung und -ableitung versehen ist, werden 2 g p-Disazo-benzol in 40 cm<sup>3</sup> Pyridin im Wasserbad von 50° gelöst. Nach Verdrängung der Luft durch Kohlendioxyd setzt man 1 g Zinkstaub zu und tropft unter kräftigem Rühren innert 5 Min. eine Mischung von 0,8 cm<sup>3</sup> Eisessig und 3 cm<sup>3</sup> Pyridin hinzu. Nach weiteren 2 Min. kann man das Rühren unterbrechen und vom Zinkstaub in 150 cm<sup>3</sup> frisch ausgekochtes kaltes Wasser abdekantieren. Dabei fällt das rohe Hydrazo-azobenzol (II) als körniger Niederschlag aus. Beim Stehen im Kühlschrank scheidet sich eine weitere Menge in Form von braunen krystallinen Blättchen ab. Nach drei Stunden wird unter Kohlendioxyd abgesaugt, der Niederschlag auf Ton gepresst und im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure getrocknet, Rohausbeute 1,65 g.

Der Niederschlag wird nun in Kohlendioxydatmosphäre mit 15 cm<sup>3</sup> heissem Methylalkohol übergossen, nochmals aufgeköcht und unter Kohlendioxyd rasch durch ein Faltenfilter filtriert, wobei 0,45 g Disazo-benzol ungelöst zurückbleiben. Aus dem Filtrat krystallisieren 1,2 g fast reines p-Hydrazo-azobenzol (II) in kupferrot glänzenden braunen Blättchen; Ausbeute 60% d. Th. unter Berücksichtigung des zurückerhaltenen Disazo-benzols. Zur völligen Reinigung wird das Präparat nochmals aus der 25-fachen Menge Methylalkohol umkrystallisiert, Smp. 138°. Der Hydrazo-azokörper ist bedeutend leichter löslich als Disazo-benzol; im Vakuum ist er einige Wochen haltbar.

4,885 mg Subst. gaben 13,451 mg CO<sub>2</sub> und 2,513 mg H<sub>2</sub>O

2,668 mg Subst. gaben 0,451 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,5°, 747 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 75,00 H 5,55 N 19,44%

Gef. „ 75,10 „ 5,75 „ 19,73%

Dehydrierung. Trockene Präparate oxydieren sich an der Luft in vier Tagen fast vollständig. 0,2 g wurden in 10 cm<sup>3</sup> kaltem Pyridin an der Luft stehen gelassen. Nach zwei Tagen wurde mit Wasser ausgespritzt und der abgesaugte Niederschlag mit 3 cm<sup>3</sup> warmem Methanol behandelt. Es blieben 0,15 g Disazokörper (75%) ungelöst. Ein analoger Versuch in kaltem Alkohol ergab nach drei Tagen nur 20% Disazo-benzol.

Disproportionierung. In eine Lösung von 0,5 g p-Hydrazo-azobenzol (II) in 70 cm<sup>3</sup> Alkohol von 40° wurde eine Stunde Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung färbte sich sofort blutrot und sohied nach 10 Min. 0,15 g rotgelbes Disazo-benzol (I) ab. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft und mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht, wobei die Farbe nach Grüngelb umschlug und ein Niederschlag ausfiel. Dieser hinterliess beim Anreiben mit wenig Alkohol nochmals 0,1 g ungelöstes Disazo-benzol. Aus dem Filtrat wurde beim Kühlen ein zunächst noch unreiner Niederschlag gewonnen, der nach Zusatz von Essigsäure-anhydrid 0,2 g gelbe Krystalle von p-Acetamino-azobenzol ergab.

Acetylierung. 1 g Hydrazo-azobenzol (II) wurde mit 10 cm<sup>3</sup> siedendem Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei es sich vollständig löste. Nach halbstündigem Erwärmen fielen beim Erkalten gelbe Nadeln vom Rohsmp. 168—173° aus, die sich nach Zerlegung des Essigsäure-anhydrids weiter vermehrten, Ausbeute insgesamt 0,95 g. Nach Kochen des abgesaugten Niederschlags mit 30 cm<sup>3</sup> Alkohol liessen sich 0,05 g ungelöstes Disazo-benzol abfiltrieren. Aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten weitere 0,15 g

<sup>1)</sup> Helv. 21, 720 (1938); dort ist auch die frühere Literatur referiert.

derselben Substanz. Das Filtrat gab beim Ausspritzen mit kaltem Wasser und anschließender starker Kühlung 0,75 g Monoacetyl-p-hydrazo-azobenzol (III und IV), dessen Rohsmp. 170—175° nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol auf 183—185° stieg.

4,137 mg Subst. gaben 11,065 mg CO<sub>2</sub> und 2,162 mg H<sub>2</sub>O

2,748 mg Subst. gaben 0,395 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14,3°, 747 mm)

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub> Ber. C 72,72 H 5,45 N 16,96%

Gef. „ 72,88 „ 5,84 „ 16,78%

Hydrierende Spaltung des Acetylderivates. 1 g Acetyl-hydrazo-azobenzol wurde in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol suspendiert und bei 50° mit Raney-Nickel hydriert. Die bei Acetyl-hydrazokörpern ziemlich langsam verlaufende hydrierende Spaltung kam nach sechs Stunden und einer Aufnahme von 215 cm<sup>3</sup> Wasserstoff zum Stillstand; für 6 H-Atome berechnen sich 204 cm<sup>3</sup>. Nach Absaugen des Katalysators wurden Anilin und Alkohol durch Destillation mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat nach Zusatz von Salzsäure eingedampft. Es hinterblieben 0,5 g Anilin-hydrochlorid entsprechend 0,36 g Anilin. Die im Destillationskolben verbliebene wässrige Lösung wurde bis zur Ausscheidung einer festen Substanz eingeeengt und mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol und 1,5 cm<sup>3</sup> Benzaldehyd eine halbe Stunde gekocht. Nach Ausspritzen mit Wasser und Erkalten fielen 0,6 g Dibenzal-p-phenyldiamin vom Smp. 135—138° aus, entsprechend 0,24 g p-Phenylendiamin oder 74% der Menge, die bei totaler „Aussenstellung“ der Acetylgruppe (III) zu erwarten wäre. Von der gefundenen Anilinenmenge (0,36 g) stammen 0,28 g von der reduktiven Spaltung der Azo-Seite, der Rest von 0,08 g rührt von der Hydrazo-Seite her und zeigt, dass ein Teil des Acetyls am „inneren“ Stickstoffatom (IV) stand.

#### p-Dis-hydrazobenzol (V).

2 g p-Disazo-benzol (I) werden in einem weiten Reagensglas, das mit einem schnell laufenden Rührer versehen ist, in einer Mischung von 40 cm<sup>3</sup> Pyridin und 10 cm<sup>3</sup> Alkohol gelinde erwärmt, bis bei etwa 50° alles gelöst ist. Man trägt 15 g Zinkstaub auf einmal oder in Portionen ein und setzt das Rührwerk in Gang. Darauf gibt man mit der Pipette 3 cm<sup>3</sup> 30-proz. wässriges Ammoniak zu, steigert die Temperatur innert 15 Min. auf 70° und setzt nochmals 2 cm<sup>3</sup> Ammoniak zu. In Abständen von 5 Min. versetzt man noch fünfmal mit je 1 cm<sup>3</sup> Ammoniak, worauf die anfänglich dunkelbraune Lösung rasch farblos wird.

Wenn dieser Punkt erreicht ist, wird mit Eis-Kochsalz rasch auf 0° gekühlt und unter weiterem Rühren 50 cm<sup>3</sup> frisch ausgekochtes, mit Eis gekühltes Wasser zugegeben. Das Dis-hydrazobenzol (V) fällt dabei als farbloser Niederschlag aus und wird durch Rühren gut mit dem Zinkstaub vermischt. Nach zweistündigem Kühlen auf -15° wird die Mischung von Substanz und Zinkstaub abgesaugt und mit 10 cm<sup>3</sup> gekühltem Alkohol gewaschen, in dem der Hydrazokörper wenig löslich ist. Nach Trocknen im evakuierten Exsikkator wird das Gemisch mit 50 cm<sup>3</sup> Aceton ausgekocht, wobei sich die Lösung an der Luft durch Dehydrierung meist dunkel färbt. Sie wird durch Zugabe von 1 cm<sup>3</sup> Ammoniak und Kochen wieder farblos. Nun wird in Stickstoffatmosphäre heiss vom Zinkstaub abgesaugt und das Filtrat mit ausgekochtem Wasser bis zum Beginn der Krystallisation ausgespritzt, wobei man — immer unter Stickstoff — auf -15° kühlt.

Das p-Dis-hydrazobenzol (V) fällt in farblosen silberglänzenden quadratischen Tafeln aus; eine Dunkelfärbung der überstehenden Lösung ist nicht zu vermeiden. Der rasch abgesaugte Niederschlag wird mit einigen Tropfen Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1,2 g oder 60% d. Th. Die Substanz färbt sich bei 110° allmählich rot und schmilzt unscharf bei etwa 125°.

3,930 mg Subst. gaben 10,756 mg CO<sub>2</sub> und 2,290 mg H<sub>2</sub>O

2,210 mg Subst. gaben 0,389 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18,3°, 737 mm)

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> Ber. C 74,48 H 6,22 N 19,32%

Gef. „ 74,64 „ 6,52 „ 19,53%

Über die Haltbarkeit des reinen p-Dis-hydrazobenzols (V) siehe im theoretischen Teil.

Die Lösung wird schon durch Kohlendioxyd disproportioniert; deshalb darf nur in Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden.

#### Disproportionierung des p-Dis-hydrazobenzols (V).

a) Durch Erhitzen. 1 g Dis-hydrazobenzol (V) wurde unter Stickstoff im Ölbad allmählich erwärmt. Bei einer Badtemperatur von 110° zeigte sich die erste Rotfärbung, bei 125° trat Schmelzen ein und bei 135° war die Substanz vollständig geschmolzen. Nachdem noch eine Stunde auf 180° Badtemperatur gehalten worden war, liess man erkalten. Beim Aufkochen mit 50 cm<sup>3</sup> Alkohol blieben 0,30 g p-Disazobenzol (I) ungelöst. Aus der alkoholischen Lösung wurde mit Wasserdampf das Anilin überdestilliert; das mit Salzsäure angesäuerte Destillat hinterliess nach Eindampfung 0,29 g Anilin-hydrochlorid, entsprechend 0,22 g Anilin. Aus dem Destillationskolben liessen sich durch Aufnehmen der festen Substanz mit 10 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und Eindunsten 0,35 g einer braunen schmierigen Substanz erhalten, aus der sich einige Krystalle vom Smp. 110—115° isolieren und als p-Amino-azobenzol nachweisen liessen. Daraus geht hervor, dass die Disproportionierung sowohl intramolekular (unter Bildung von Amino-azobenzol und Anilin) wie auch extramolekular (Entstehung von Dis-azobenzol) vor sich geht.

b) Durch Salzsäure. 1,2 g Dis-hydrazobenzol (V) wurden in 40 cm<sup>3</sup> Aceton bei 40° gelöst und innert 10 Min. in 40 cm<sup>3</sup> 7-n. Salzsäure von 0° eingetropft, wobei die Temperatur nicht über 5° stieg. Beim Eintropfen entstand eine blutrote Färbung und allmählich schied sich ein rotbrauner Niederschlag ab, der nach Absaugen und Trocknen auf dem Wasserbad 1,0 g wog. Dieses Hydrochlorid wurde mit 30-proz. Ammoniak verrieben, worauf der Stoff gelbbraun wurde und trocken 0,85 g wog. Beim Aufkochen mit 10 cm<sup>3</sup> Alkohol hinterblieben 0,15 g ungelöstes Dis-azobenzol (I), während die alkoholische Lösung beim Eindunsten 0,70 g kryst. Amino-azobenzol ergab. — Das salzsauer-acetonische Filtrat der ursprünglichen Reaktionslösung wurde mit Sodalösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der ölige Ätherrückstand roch nach Anilin und wurde durch Destillation mit Wasserdampf und saures Eindampfen als Anilin-hydrochlorid isoliert; Ausbeute 0,32 g, entsprechend 0,23 g Anilin. Aus der Gesamtausbeute von 0,70 g Amino-azobenzol, 0,28 g Anilin und 0,15 g Dis-azobenzol geht hervor, dass hier die intramolekulare Disproportionierung überwiegt.

c) Durch Essigsäure-anhydrid. Beim Übergiessen von 1,8 g Dis-hydrazobenzol (V) mit 10 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid stieg die Temperatur auf 35°. Aus der rotgelben Lösung schieden sich nach 4 Stunden 0,50 g rotgelbe Nadeln vom Smp. 135—140° ab; durch Zerlegung des Anhydrids mit Wasser erhielt man weitere 0,85 g derselben Substanz. Beim Umlösen der Niederschläge aus 20 cm<sup>3</sup> Methanol krystallisierten 1,25 g Substanz vom Smp. 147—149°, die durch die Mischprobe als p-Acetamino-azobenzol erkannt wurden. Aus dem essigsauren Filtrat konnten durch Eindunsten im Vakuum und Aufkochen mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser und etwas Tierkohle 0,50 g Acetanilid vom Smp. 112—114° krystallisiert erhalten werden. Es war also vollständige intramolekulare Disproportionierung zu Amino-azobenzol und Anilin eingetreten.

d) Durch Phenyl-isocyanat. Anschliessend an die bekannte Vorschrift zur Darstellung eines Phenyl-harnstoffderivates aus Hydrazobenzol haben wir 1 g p-Dis-hydrazobenzol (V) mit einer Lösung von 1,5 g Phenyl-isocyanat in 40 cm<sup>3</sup> Benzol im Einschmelzrohr 10 Stunden auf 100° und weitere 2 Stunden auf 170° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich 0,55 g und beim Einengen weitere 0,40 g eines körnigen gelb-orangen Niederschlags ab. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 212—215°. Die Substanz bestand aus 4-Benzol-azo-N,N'-diphenyl-harnstoff (VI), der durch die Einwirkung des Phenyl-isocyanats auf das bei der Spaltung entstandene Amino-azobenzol entstanden war.

#### Acetylierung des p-Dis-hydrazobenzols (V) mit Keten.

Durch thermische Zersetzung von Aceton in einer Ketenlampe dargestelltes Keten wurde während einer Stunde in eine Suspension von 1,35 g Dis-hydrazobenzol in 40 cm<sup>3</sup>

Benzol eingeleitet, wobei die Temperatur um 6° stieg. Die suspendierten Krystalle verwandelten sich dabei langsam in einen voluminösen Niederschlag von äusserst feinen Nadelchen. Als die Temperatur nach einer Stunde zu sinken begann, wurde die Aufschlämmung mit 20 cm<sup>3</sup> Petroläther versetzt und zwei Stunden bei -15° aufbewahrt. Der abgesaugte und getrocknete Niederschlag zeigte den Smp. 165—175° und wog 1,45 g. Man löste ihn in 50 cm<sup>3</sup> heissem Methanol und erhielt bei langsamem Erkalten farblose Prismen, die nach nochmaligem Umlösen aus 30 cm<sup>3</sup> Methanol den Smp. 206° zeigten; Ausbeute 0,35 g der Formel VII.

3,717 mg Subst.	gaben 9,598 mg CO <sub>2</sub> und 1,985 mg H <sub>2</sub> O
3,096 mg Subst.	gaben 0,418 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (24,8°, 743 mm)
C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 70,55    H 5,93    N 14,97%
	Gef. „ 70,42    „ 5,97    „ 15,12%

Die ursprüngliche Mutterlauge (Benzol-Petroläther) wurde 12 Stunden im Kühlschrank belassen. Dabei schieden sich äusserst feine verfilzte Nadelchen aus, die nach nochmaligem Umlösen aus 50 cm<sup>3</sup> Methanol 1,0 g eines krystallinen Niederschlags gaben; Smp. 200—201° unter Braunfärbung (Formel VIII und IX).

3,274 mg Subst.	gaben 1,739 mg H <sub>2</sub> O und 8,480 mg CO <sub>2</sub>
2,000 mg Subst.	gaben 0,268 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (23,8°, 738 mm)
C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C 70,55    H 5,93    N 14,97%
	Gef. „ 70,64    „ 5,95    „ 14,96%

#### Hydrierung des Diacetylderivats vom Smp. 206° (VII).

0,2 g Substanz wurden in 20 cm<sup>3</sup> warmem Alkohol gelöst und dann bei Zimmertemperatur in Gegenwart von *Raney*-Nickel hydriert. In 8 Stunden wurden 26 cm<sup>3</sup> Wasserstoff aufgenommen, während sich für 4 H-Atome 24 cm<sup>3</sup> berechnen. Die eingengte Lösung schied weisse Krystalle ab, die nach Kühlung auf -15° abgesaugt wurden. Sie schmolzen bei 300—304° und wurden durch die Mischprobe als Di-acetyl-p-phenylen-diamin identifiziert (Lit. Smp. 304° bzw. 306°). Die Ausbeute betrug 95 mg, während sich für eine quantitative Aufspaltung der Formel VII 103 mg Diacetyl-p-phenylen-diamin berechnen.

#### Hydrierung des Diacetylderivats vom Smp. 200—201° (VIII und IX).

1 g Substanz wurde in 60 cm<sup>3</sup> warmem Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur unter 100 Atm. Druck hydriert, da die Reaktion bei gewöhnlichem Druck sehr langsam verläuft. Nach 5 Stunden wurde das Filtrat auf 5 cm<sup>3</sup> eingengt und zunächst das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert und nach Ansäuern und Eindampfen des Destillats in Form von 0,15 g Anilin-hydrochlorid gewogen.

Im Destillationskolben befand sich ein fester Rückstand, der vom Wasser getrennt wurde. Aus letzterem wurden durch Ausäthern 0,23 g Acetanilid erhalten. Der feste Rückstand wurde in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit 1 g Benzaldehyd eine Stunde gekocht. Beim Kühlen auf -15° schieden sich 0,65 g Niederschlag aus, die nach Umlösen aus wenig Methanol den Smp. 137—138° zeigten und durch die Mischprobe als Dibenzal-p-phenylen-diamin erwiesen wurden.

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.