Weitere Experimentalbeiträge zur Kenntnis der Umlagerung von Hydrazoverbindungen;

von *Paul Jacobson*.

[Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses.]

(Eingelaufen am 26. Februar 1921.)

Im Anschluß an die Auffindung der „Semidinumlagerung“ habe ich seit 1892 mit meinen Schülern und Assistenten eine beträchtliche Zahl von Hydrazoverbindungen auf ihr Verhalten bei der Umlagerung geprüft. Eine Reihe von Mitteilungen¹⁾, die in den Jahren 1892 bis 1909 erschienen sind, gibt von den erzielten Ergebnissen Kenntnis. Die hier folgende Abhandlung bildet den Abschluß der Untersuchungsreihe; sie gliedert sich in vier Teile:

- A.** Umlagerung von zweifach parasubstituierten Hydrazoverbindungen (nach Versuchen von D. R. Boyd, M. Freund, H. L. Fulda, F. Heubach, H. Jost, G. Lockemann, A. Loeb, J. Pelzer, W. Sachs, H. Tigges und K. Zaar);
- B.** Nachträge zur Umlagerung von einfach parasubstituierten Hydrazoverbindungen (nach Versuchen von M. Jaenicke und G. Lockemann);
- C.** Zur Umlagerung der nicht parasubstituierten Hydrazoverbindungen (nach Versuchen von F. Höningsberger und L. Huber);
- D.** Versuche, die Hydrazoumlagerung zu verallgemeinern (nach Versuchen von H. Jost, St. Pinkus und P. Schmidt).

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 992 (1892); **26**, 681, 688, 699 (1893); **27**, 2700 (1894); **28**, 2541 (1895); **29**, 2680 (1896); **31**, 890 (1898); **36**, 3841, 3857, 4069, 4086, 4112 (1903). Diese Annalen **287**, 97 (1895); **303**, 290 (1898); **367**, 304 (1909); **369**, 1 (1909).

Die in ihr beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit angestellt worden; aber durch literarische Arbeiten dauernd stark in Anspruch genommen, finde ich erst heute Zeit, sie in zusammenfassender Form mitzuteilen. Teils wurden sie im Heidelberger Chemischen Universitätslaboratorium (1894—1896), teils im I. Chemischen Institut der Universität Berlin (1897 bis 1900), teils im Laboratorium des Hofmannhauses (1903 bis 1909) ausgeführt. Allen Mitarbeitern, die mir halfen, einen Tatsachenbestand herbeizuschaffen, welcher die Vielgestaltigkeit einer der wichtigsten Umlagerungserscheinungen ins Licht stellt, sage ich für ihren Eifer wärmsten Dank.¹⁾

Vorauszuschicken ist, daß die Hydrazoverbindungen bei vielen Versuchen nicht in isolierter Form zur Umlagerung gelangten, sondern im „Entstehungszustand“; d. h. daß häufig die entsprechende Azoverbindung in saurem Medium gelinder Reduktion unterworfen wurde, wobei sie zunächst in die Hydrazoverbindung übergeführt, diese dann umgelagert wird. Als Agens diente, wie bei den früheren Untersuchungen, fast stets salzsaure Zinnchlorürlösung.

In dieser Abhandlung beschränke ich mich darauf, die Versuche — häufig für nähere Einzelheiten auf die Dissertationen meiner Schüler verweisend — zu beschreiben und die Erwägungen kurz mitzuteilen, die ihre Anstellung veranlaßten. Schlußfolgerungen verschiebe ich auf eine Abhandlung, die im nächsten Heft erscheinen soll. In ihr werde ich die Erfahrungen über die Hydrazoumlagerung nach ihrem heutigen Stand zusammenfassen und zeigen, welche Regeln von größerem Geltungsbereich sich für die von ihr eingeschlagene

¹⁾ Anm. der Schriftleitung: Auf Vorschlag des Verfassers ist wegen Raumersparnis ausnahmsweise von der Wiedergabe der bereits in *gedruckten* Dissertationen angeführten Analysen abgesehen worden.

Richtung aufstellen lassen. Daran soll sich dann eine Erörterung schließen, welche Möglichkeiten der Deutung für den „Mechanismus“ dieser Umlagerung in Betracht kommen.

A. Umlagerung von zweifach parasubstituierten Hydrazoverbindungen.

1) Die Versuche, welche unter dieser Überschrift — verteilt in zehn Kapitel (Abschn. 3—38) — mitgeteilt werden sollen, schließen sich eng an die früher veröffentlichte Untersuchungsreihe¹⁾ über die *einfach* parasubstituierten Hydrazokörper an.

Damals war gezeigt worden, daß einfach parasubstituierte Hydrazokörper — insoweit sie einer *Umlagerung ohne Abstoßung von Substituenten* unterliegen — in dreierlei Art sich isomerisieren können:

D. h. sie liefern entweder ein *o*-Semidin (a), das durch Platzwechsel zwischen $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ und dem zur Hydrazogruppe orthoständigen Wasserstoffatom des substituierten Kerns entstanden ist; oder ein *p*-Semidin (b), bei dessen Bildung der Rest $-\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R}$ seinen Platz mit dem para-Wasserstoff des substituentenfreien Kerns getauscht hat; oder endlich ein Diamin der Diphenylreihe (c) von der Art des Diphenylins, das durch Verknüpfung der Orthostelle des substituierten mit der Parastelle des nicht-

¹⁾ Diese Annalen 303, 290 (1898).

substituierten Kerns zustande gekommen ist.¹⁾ Meist spielen sich zwei dieser Vorgänge oder alle drei nebeneinander ab; doch wurden auch Fälle beobachtet, in denen einer von ihnen allein eintritt.

Von jenen drei Vorgängen sind bei *zweifacher Parasubstitution* zwei (b und c) offenbar ausgeschlossen, und es bleibt als möglich nur die Orthosemidinumlagerung (a) übrig, die aber bei Ungleichheit der beiden Parasubstituenten zu zwei isomeren *o*-Semidinen führen könnte:

Tatsächlich wurden nun stets *o*-Semidine erhalten (in 7 Fällen isoliert, in einem Falle nur durch Reaktionen angedeutet). Aber immer konnte nur *ein* *o*-Semidin isoliert werden, und es wurden auch keine Anzeichen für die Bildung eines Isomeren beobachtet. Es soll nicht behauptet werden, daß die Orthosemidinbildung ausschließlich nach einer Richtung verläuft; denn die Reinigung machte zuweilen Schwierigkeiten, und es erscheint immerhin möglich, daß in Mutterlaugen das isomere *o*-Semidin sich verborgen haben könnte.

Aber jedenfalls ist eine Richtung des Vorgangs — diejenige, welche dem isolierten *o*-Semidin entspricht, —

¹⁾ Daß diese Diamine die 2,4'-Stellung der Aminogruppen besitzen, also Analoga des Diphenylins sind, wurde damals [diese *Annalen* 303, 294 (1898)] nur aus Analogiegründen geschlossen. Inzwischen ist von mir und A. Loeb der Nachweis dafür erbracht worden; vgl. *Ber. d. d. chem. Ges.* 36, 4086 ff. (1903).

die vorherrschende. Und man kommt daher zu der Frage, welcher von den beiden Parasubstituenten für die vorherrschende Richtung ausschlaggebend ist, d. h. welcher von ihnen das zu ihm metaständige Wasserstoffatom seines Benzolkerns besonders geneigt macht, an ein Stickstoffatom der Hydrazogruppe zu wandern. Dieser wird im folgenden als der *dirigierende Parasubstituent* bezeichnet.

Die Untersuchungen über die Struktur der entstehenden *o*-Semidine haben in jedem einzelnen Falle zu einer sicheren Auswahl zwischen den beiden möglichen Formeln geführt. Es hat sich gezeigt, daß unter den sechs zur Prüfung gelangten Parasubstituenten:

das *Äthoxyl* am stärksten *dirigierend* wirkt, in zweiter Linie aber das *Methyl* (vgl. unten die Tabelle). Auch bei den Untersuchungen über einfach parasubstituierte Hydrazokörper hatte sich das *Äthoxyl* als derjenige Parasubstituent erwiesen, welcher die Orthosemidinumlagerung besonders begünstigt¹⁾.

Aber hiermit sind die Erscheinungen nicht erschöpft. Denn wie ich in den früheren Untersuchungen gezeigt habe, erfolgen Umlagerungen auch *mit Abstoßung von Substituenten*²⁾. Bei einfacher Parasubstitution war das Ergebnis dann Bildung von Benzidin. Dieses könnte auch bei zweifacher Parasubstitution entstehen, wenn beide Substituenten abgestoßen werden. Doch ist ein solcher Vorgang von mir nicht beobachtet worden. Unterliegt aber nur einer von den beiden Parasubstituenten der Abstoßung, so ist ein *p*-Semidin zu erwarten:

¹⁾ Vgl. dazu diese *Annalen* 303, 296—298 (1898); 369, 5 (1909).

²⁾ Vgl. diese *Annalen* 303, 293—294, 296, 298—301 (1898); 369, 5—6 (1909).

Die Versuche haben nun in allen Fällen, wo $R' = O.CO.CH_3$ war, das Eintreten dieses Vorgangs erwiesen. Damit ist von neuem bestätigt, daß das Acetoxyl sich durch eine besondere Bereitschaft auszeichnet, bei der Hydrazoumlagerung seinen Platz für anderweitige Beanspruchung zu räumen.

Die folgende Tabelle, deren Einrichtung ohne weiteres verständlich sein wird, faßt die beobachteten Ergebnisse zusammen:

Vorhandene Parasubstituenten		Sonstige vorhandene Substituenten	Umlagerung zu <i>o</i> -Semidin ohne Abstoßung; dirigierender Parasubstituent	Umlagerung zu <i>p</i> -Semidin unter Abstoßung	Zugehörige Abschnitte dieser Abhandlung
in 4	in 4'				
CH_3	J	O	CH_3	O	3—7
CH_3	$O.C_2H_5$	O	$O.C_2H_5$	O	8—10
Br	$O.C_2H_5$	O	$O.C_2H_5$	O	11—15
CH_3	$O.CO.CH_3$	O	CH_3	} Abstoßung von $O.CO.CH_3$	16—19
CH_3	$O.CO.CH_3$	CH_3 in 3'	CH_3		20—25
Br	$O.CO.CH_3$	O	?		26—28
CH_3	$N(CH_3)_2$	O	CH_3	O	29
$O.C_2H_5$	$N(CH_3)_2$	O	$O.C_2H_5$	O	30—34

Außer den hier aufgeführten acht Kombinationen sind noch einige andere zur Untersuchung herangezogen worden, bei denen aber so starke Spaltung des Hydrazokörpers:

eintrat, daß über die Natur etwa nebenher entstehender Umlagerungsprodukte kein Aufschluß erzielt werden konnte (vgl. in Abschn. 4 die Fußnote 3 auf S. 153 und Abschn. 35).

2) Das im vorigen Abschnitt betreffs der „Umlagerung ohne Abstoßung“ mitgeteilte Ergebnis entspricht zwar der Erwartung, zu der man gelangt, wenn man von den Erfahrungen über die einfach parasubstituierten Hydrazokörper ausgeht und diejenigen Vorgänge, welche durch die Gegenwart des zweiten Parasubstituenten unmöglich werden, ausschließt. Wenn man aber bedenkt, daß in allen untersuchten Beispielen jeder der beiden Benzolkerne die Orthostellen zur Hydrazogruppe unsubstituiert enthält, so erscheint es auffallend, daß niemals eine Umlagerung beobachtet wurde, bei der zwei Orthowasserstoffatome zugleich zur Sprengung der Hydrazogruppe verwendet werden:

Daß diese Art der Umlagerung, die zu 2,2'-Diaminoderivaten der Diphenylreihe führen würde, bei Hydrazokörpern mit einer freien Parastelle bzw. mit zwei solchen nicht zustande kommt, ist nicht befremdlich; denn bei ihnen besteht die Möglichkeit der Diphenylverknüpfung unter Beteiligung der Parastelle (Bildung von Diaminen mit 2,4'- und 4,4'-Stellung der beiden NH₂), und es entspricht allgemeinen Erfahrungen, wenn eine solche gegenüber der Alleinbeteiligung von Orthostellen bevorzugt wird. Bei den diparasubstituierten Hydrazokörpern aber böte die Bildung der 2,2'-Diamine — da Metastellen nicht in Betracht kommen — die einzige Möglichkeit der Diphenylverknüpfung. Warum wird sie nicht aufgesucht, obwohl doch von den zur Untersuchung herangezogenen Parasubstituenten alle mit Ausnahme von O.C₂H₅, wenn sie in der Einzahl vorhanden sind, den Übergang in die Diphenylreihe begünstigen¹⁾?

¹⁾ Vgl. die Tabelle in diesen Annalen 303, 296 (1898); betreffs CH₃ vgl. diese Annalen 369, 5 (1909).

Man könnte dies darauf zurückführen wollen, daß in den von mir untersuchten Fällen stets zwei ungleiche Parasubstituenten zugegen waren; denn man kann sich wohl vorstellen, daß der eine Parasubstituent den Benzolkern, zu dem er gehört, an den Orthostellen wesentlich reaktionsgeneigter macht, als der andere Parasubstituent die Orthostellen des ihm zugehörigen Kerns. Aber gerade bei einem gleichartig diparasubstituierten Hydrazokörper — dem *p*-Hydrazotoluol — hat Täuber¹⁾ seinerzeit die Orthosemidinumlagerung zugleich mit mir aufgefunden; und analog dem *p*-Hydrazotoluol geben nach Untersuchungen seines Schülers W. Levin auch das 4,4'-Dichlor-hydrazobenzol und 4,4'-Dibrom-hydrazobenzol nicht 2,2'-Diamine der Diphenylreihe, sondern *o*-Semidine²⁾.

So muß man schließen, daß in der Benzolreihe gegen die Bildung der Atomgruppierung:

durch Hydrazo-Umlagerung ein starker Widerstand besteht³⁾.

Um so überraschender waren für mich Beobachtungen in der Naphthalinreihe, die 1903 von Meisenheimer und Witte⁴⁾ veröffentlicht wurden. Sie betreffen das

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1019 (1892).

²⁾ Vgl.: W. Levin, „Über Umlagerungsprodukte symmetrischer, diparahalogenierter Hydrazobenzole“ (Dissertation, Berlin 1900); Wilberg, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 955 (1902).

³⁾ Es muß freilich bemerkt werden, daß in einem Falle, dessen Untersuchung nicht abgeschlossen werden konnte, — nämlich beim *m*-Toluolazodimethylanilin — Andeutungen gefunden wurden, daß sich neben einem 2,4'-Diamin der Diphenylreihe auch ein 2,2'-Derivat bildet. Die Versuche sind in der Dissertation von D. R. Boyd — „I. Über die Reduktion einiger Dimethylaminoazoverbindungen. — II. Einige Versuche zur Bildung von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen“ (Heidelberg 1896) — auf S. 28–32 beschrieben.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4153 (1903).

β,β' -Hydrazonaphthalin (Formel I, s. u.), das ja ebenso wie die Diparasubstitutionsderivate des Hydrazobenzols die Parastellen auf beiden Seiten der Hydrazogruppe derart gebunden enthält, daß sie bei der Umlagerung nicht an der Reaktion teilnehmen können. Nach den Erfahrungen aus der Benzolreihe wäre hier die Bildung

des *o*-Semidins II wahrscheinlich gewesen. Die genannten Autoren erhielten aber das 2,2'-Diaminodinaphthyl-(1,1') der Formel III. Später sind von anderen Autoren gleichfalls Beobachtungen mitgeteilt worden, welche auf die Umlagerung von Hydrazoverbindungen der Naphthalinreihe zu 2,2'-Diaminoderivaten der Dinaphthyle oder der Phenyl-naphthaline hinweisen¹⁾.

Nun hatten Meisenheimer und Witte die Umlagerung des β,β' -Hydrazonaphthalins freilich nicht unter den Bedingungen bewirkt, die bei den Arbeiten in der Benzolreihe üblich waren. Abgesehen davon, daß sie die höchst bemerkenswerte Beobachtung der Umlagerung durch Alkali machten, benutzten sie als saures Reduktionsmittel Eisessig mit Zinkstaub. Um zu ermitteln, ob die Verschiedenheit der Arbeitsweise vielleicht den unerwarteten Verlauf bedingt, habe ich β,β' -Azonaphthalin der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung — also dem von mir stets angewendeten Agens — unter-

¹⁾ Vgl.: Veselý, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 136 (1905); Bucherer, Seyde, M. Schmidt, J. pr. [2] **77**, 407 (1908); **79**, 376, 377, 385, 399, 411 (1909).

worfen; aber ich konnte nur feststellen, daß auch diese Umlagerungsbedingungen kein *o*-Semidin ergeben, sondern als wesentliches Produkt jenes Diamin von Meisenheimer und Witte. Dessen Struktur haben diese Autoren zwar schon durch Überführung in Dinaphthylimin und besonders durch die Bildung bei der Reduktion von Dinaphthopyridazin ausreichend gestützt; aber mir schien für seine sichere Charakterisierung als primäres Diamin noch der Nachweis seiner Fähigkeit nicht überflüssig, sich mit 2 Aldehydmolekülen unter Abspaltung von 4 H-Atomen zu kondensieren. Diese ergänzenden Versuche sind in Abschn. 36—38 mitgeteilt.

Wir haben hier also wieder eines der nicht mehr seltenen Beispiele dafür, daß Naphthalinkörper in ihren Reaktionen wesentlich von analogen Benzolkörpern abweichen können.

1. Umlagerung des 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzols.¹⁾

3) Die Versuche stammen teils aus den Dissertationen der Herren G. Lockemann²⁾ und F. Heubach³⁾; zum größeren Teil aber sind sie von meinem Assistenten, Herrn Dr. A. Loeb, ausgeführt.

Sie ergaben, daß aus dem 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzol ein ihm isomeres *o*-Semidin hervorgeht. Für dieses erscheinen nach seiner Bildung die beiden Formeln:

¹⁾ Anm. der Schriftleitung: Auf Vorschlag des Verfassers ist wegen der Raumersparnis ausnahmsweise von der Wiedergabe der bereits in *gedruckten* Dissertationen angeführten Analysen abgesehen worden.

²⁾ „Über Amido- und Jodderivate von Homologen des Azo-benzols“ (Heidelberg 1896), S. 12—14, 41—48.

³⁾ „Über Umlagerungsprodukte jodierter Hydrazoverbindungen“ (Heidelberg 1897), S. 30—34.

möglich. Das *o*-Semidin der Formel II wurde aus dem 1-Jod-3,4-dinitro-benzol auf folgendem Wege¹⁾ aufgebaut:

es erwies sich als verschieden von dem bei der Umlagerung des Hydrazokörpers entstehenden Amin, welchem demnach die Formel I des *5-Methyl-4'-jod-2-amino-diphenylamins* zukommt.

Anzeichen für die gleichzeitige Bildung des Isomeren wurden nicht beobachtet (vgl. Schluß von Absatz 7).

4) Für die *Darstellung des Ausgangsmaterials* wandelten wir *p*-Diazoaminotoluol durch Umsetzung mit salzsaurem Anilin in 4-Methyl-4'-amino azobenzol um und ersetzten dessen Aminogruppe mit Hilfe der Diazoreaktion durch Jod.

p-Diazoaminotoluol läßt sich in vortrefflicher Ausbeute (88 Proz. der Theorie) nach der von Bamberger²⁾ für Diazoaminobenzol angegebenen Vorschrift bereiten. Man gibt zu einer Lösung von 10 g salzsaurem *p*-Toluidin in 200 g Wasser, die nur durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wird, unter Umrühren allmählich eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit und 5 g Natriumacetat in 70 g Wasser; die Mischung trübt sich allmählich und ist nach zwei-stündigem Stehen durch Ausscheidung des Diazoaminotoluols zu einem gelben Brei erstarrt.

¹⁾ Vgl. dazu Ber. d. d. chem. Ges. 26, 683 (1893).

²⁾ Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chemie, Bd. II, Tl. I (Leipzig 1902), S. 338.

4-Methyl-4'-amino-azobenzol hat Nietzki¹⁾ aus Diazoaminotoluol durch Umsetzung mit salzsaurem Anilin in Alkohol hergestellt. Viel bessere Resultate erhält man, wenn man die Umsetzung in Anilinalösung²⁾ (auf je 10 g Diazoaminotoluol und je 6 g feingepulvertes salzsaures Anilin je 25 g Anilin) unter häufigem Umrühren durch einstündiges Erhitzen auf 45° (Temperatur genau zu beachten!) vornimmt. Verdünnte Essigsäure fällt dann den freien Aminoazokörper aus dem Reaktionsgemisch als braunroten krystallinischen Niederschlag, der durch Überführung in das salzsaure Salz und dessen Wiederzersetzung mit Ammoniak gereinigt wird. Der Schmelzpunkt, der zunächst bei 147° gefunden wird, steigt bei sehr häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 153—154°.

Wenn man 10 g des 4-Methyl-4'-amino-azobenzols³⁾ (fein zerrieben!) mit 100 ccm Wasser anschlämmt, hierzu eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gibt und nun unter Kühlung mit kaltem Wasser auf einmal eine Mischung von 15 ccm konz. Salzsäure mit 30 ccm Wasser hinzufügt, so erhält man eine fast klare tiefrote [Diazonium]lösung, aus der sich zuweilen beim Stehen in der Kälte rötlich schimmernde Blättchen des Diazoniumchlorids abscheiden. Diese Lösung ließen wir langsam in eine kalte wäßrige Lösung von 50 g Kaliumjodid einfließen, wobei Stickstoff unter starkem Aufschäumen entweicht und sich ein durch Jod schwarz gefärbter Niederschlag des 4-Methyl-4'-jod-azobenzols $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}$ abscheidet. Durch Digerieren mit

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 664, 666 (1877).

²⁾ Vgl. auch Tröger, Westerkamp, Ar. 247, 674, 682 (1909).

³⁾ Einige Abkömmlinge desselben, welche in der Anm. 2, S. 151 zitierten Dissertation des Herrn G. Lockemann auf S. 14 bis 20 beschrieben sind, seien hier noch kurz erwähnt:

4-Methyl-4'-acetamino-azobenzol $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Goldgelbe seidenglänzende Fasern. Schmelzp. 205°. Wird bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Eiskühlung in so hohem Betrag gespalten, daß die Untersuchung auf Umlagerungsprodukte unterblieb.

4-Methyl-4'-benzylidenamino-azobenzol $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gelbe Blättchen. Schmelzp. 125—126°.

4-Methyl-4'-[o-oxybenzylidenamino]-azobenzol $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$. Rote Nadelchen. Schmelzp. 166° bis 167°.

heißer Natriumthiosulfat-Lösung wurde der abfiltrierte Niederschlag hellgelb. Die weitere Reinigung erfolgt durch Krystallisation aus Alkohol, dann aus Ligroin. Die Ausbeute betrug etwa 65 Proz. der Theorie. Aus Ligroin krystallisiert dieser Azokörper in rötlichen goldschimmernden Blättchen; er schmilzt bei 165—166° und löst sich leicht in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Alkohol.

0,1430 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.

0,1169 g „ 0,0856 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2J$	Gef.
N	8,72	8,88
J	39,42	39,58

Zur Bereitung des 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzols versetzten wir eine konz. heiße alkoholische Lösung des Azokörpers mit so viel konz. wässrigem Ammoniak, daß ein geringer bleibender Niederschlag entstand, und leiteten dann Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung hellfarbig mit einem Stich ins bräunliche geworden war; nötigenfalls wurde hierbei noch ein erneuter Zusatz von Ammoniak gegeben. Nach dem Abkühlen wird der Hydrazokörper durch Wasser fast quantitativ in gelblichweißen Flocken abgeschieden. Aus siedendem Ligroin schießt er in anfangs farblosen derben Krystallen an, die sich aber schon beim Erkalten der Lösung gelbrot zu färben beginnen; aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in weißen Nadelchen. Er schmilzt bei 134° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1891 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.

0,1072 g „ 0,1231 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2J$	Gef.
N	8,66	8,76
J	39,17	39,09

5) Nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei der direkten Reduktion des 4-Methyl-4'-jod-azobenzols in Alkohol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, selbst wenn man unter Eiskühlung arbeitet, recht starke Spaltung (50 bis

60 Proz.) in Toluidin und Jodanilin eintritt, wurde bei den späteren *Umlagerungsversuchen* der soeben beschriebene Hydrazokörper zum Ausgangsstoff gewählt. Von den mehrfach wiederholten Versuchen beschreibe ich hier nur den letzten, bei welchem die Erfahrungen der früheren Versuche zu einer recht befriedigenden Aufarbeitung der Reaktionslösung führten.

Zu je 10 g 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzol — in 100 ccm Alkohol suspendiert — wurde unter Abkühlung mit Eiswasser und gutem Umrühren langsam eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 30 ccm 25 prozentiger Salzsäure zugefügt¹⁾. Nach kurzer Zeit ist der Hydrazokörper vollständig gelöst, und die Farbe der Lösung hellbraun geworden. Die in mehreren Operationen erhaltenen Lösungen — zusammen aus 36,6 g Hydrazokörper bereitet — blieben 24 Stunden stehen. Dann fügte man das doppelte Volum Wasser und unter guter Abkühlung einen Überschuß von Natronlauge zu und trieb durch mehrstündige Destillation mit Wasserdampf die durch Spaltung gebildeten Amine ab; ihre Menge wurde durch Eindampfen des Destillats mit Salzsäure und Wägung der zurückbleibenden Hydrochloride bestimmt und entsprach einem Spaltungsbetrag von etwa 35 Proz.

In der alkalischen, von Spaltungsprodukten nunmehr befreiten Flüssigkeit findet man nach dem Abkühlen das Umlagerungsprodukt (etwa 47 Proz.) als halbfeste harzige Masse, die etwas Zinnoxid eingeschlossen hält, abgeschieden, während sich aus der alkalischen Lösung durch Ausäthern nur ein geringer Rest (etwa 3 Proz.), der nicht weiter untersucht wurde, gewinnen läßt. Jene harzige Masse wog nach dem Trocknen 18,6 g; beim Lösen in wenig heißem Benzol blieb das in ihr enthaltene Zinnoxid (1,6 g) zurück. Die filtrierte Benzollösung wurde mit so viel Benzol verdünnt, daß auf Ligroin-

¹⁾ Reaktionsbedingungen von Täuber; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1022 (1892).

zusatz keine harzige Abscheidung erfolgt, sondern nur gelbliche Flocken einer Verunreinigung sich niederschlagen. Dampfte man nun die hiervon filtrierte Benzol-Ligroinlösung auf ein kleines Volum ein, setzte von neuem Ligroin hinzu, bis sich kein Harz mehr abschied, und goß von dem Harz (A) ab, so erhielt man beim Stehen der klaren Lösung allmählich 5,2 g Krystalle vom Schmelzp. 116—117°. Die von ihnen filtrierte Mutterlange hinterließ beim Verdunsten einen harzigen Rückstand, der mit dem Harz A zusammen wiederum in Benzol gelöst wurde. Beim Zusatz von Ligroin treten nun die gleichen Erscheinungen — zuerst Harz-, dann Krystallabscheidung — auf; und indem man diese kombinierte Benzol-Ligroin-Behandlung noch ein zweites Mal wiederholte, gelang es noch 1,8 + 1,3 g des krystallisierten Stoffs zu gewinnen. Sämtliche Krystallfraktionen zeigten den gleichen Schmelzpunkt und wurden auch bei der Überführung in das im Abschn. 6 beschriebene Salicylaldehydderivat als miteinander identisch befunden (durch Schmelzpunkte der einzelnen Präparate und ihre Mischschmelzpunkte; vgl. dazu Abschn. 7). Es waren also insgesamt 8,3 g eines einheitlichen Produkts gewonnen, das sich — wie im Abschn. 6 gezeigt wird — als *o*-Semidin erwies.

Aber auch die harzigen Fraktionen (zusammen 8 bis 9 g) bestehen — jedenfalls zum größten Teil — aus demselben Stoff. Denn als sie mit Schwefelkohlenstoff gekocht wurden, lieferten sie 4,7 g (umkrystallisiert 3,3 g) des gleichen Derivats (Schmelzp. 280—282°), das aus dem krystallisierten *o* Semidin erhalten wird (vgl. Abschn. 6). Es wurde mit ihm auch noch durch Analyse und durch Überführung in den Methyläther (Schmelzp. 139—140°) identifiziert; die Identität wurde in beiden Fällen noch durch Mischschmelzpunkt sichergestellt.

Man darf also sagen, daß von dem rohen Umlagerungsprodukt (etwa 17 g, vgl. oben) mindestens drei Viertel (12—13 g) das *o*-Semidin darstellen, das

nun im folgenden Abschnitt näher gekennzeichnet werden soll.

6) Das *o*-Semidin — **5-Methyl-4'-jod-2-amino-diphenylamin**, Formel I (s. Abschn. 3) — bildet weiße Krystalle vom Schmelzp. 116—117° und löst sich äußerst leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Ligroin, fast gar nicht in Wasser. Sein salzsaures Salz ist in Wasser schwer löslich. Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, so tritt allmählich Trübung ohne charakteristische Färbung auf; langsam scheidet sich dann ein roter Niederschlag ab,

0,1676 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 19° u. 770,5 mm Druck.

0,1732 g „ 0,1252 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2J$.	Gef.
N	8,66	8,55
J	39,17	39,07

Als *o*-Semidin wurde dieses Amin durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure¹⁾, Benzil²⁾, Salicylaldehyd³⁾ und Schwefelkohlenstoff⁴⁾ gekennzeichnet.

Natriumnitrit verursacht in der verdünnten salzsauren Lösung eine rasch vorübergehende rotviolette Färbung, darauf weiße milchige Trübung.

Bei 8stündigem Kochen des salzsauren Salzes mit Benzil in Alkohol wurde nach der üblichen Verarbeitung eine Stilbazoniumbase erhalten, die aus Alkohol in gelbgrünen mikroskopischen Nadelchen sich abscheidet und — rasch erhitzt — bei 166—168° schmilzt. Sie scheint indessen hartnäckig Wasser zurückzuhalten; denn bei der Analyse lieferte sie — selbst nach 14 tägigem Stehen über Phosphorpentoxyd — Jodwerte, die um 1—1,5 Proz. hinter dem theoretischen Wert zurückblieben. Ihre alkoholische Lösung fluoresciert nur sehr schwach. Ihr

¹⁾ Vgl. diese Annalen 287, 129 (1895).

²⁾ Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).

³⁾ Vgl. diese Annalen 303, 302 (1898).

⁴⁾ Vgl. diese Annalen 287, 133 (1895).

salzsaures Salz ist in Wasser schwer löslich; mit konz. Salzsäure färbt sie sich orangerot. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine kirschrote Lösung, deren Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt.

Das *Salicylaldehydderivat*¹⁾ scheidet sich aus, wenn man 0,32 g des Semidins mit 0,128 g Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd kurze Zeit kocht. Es krystallisiert in gelben Nadeln, schmilzt bei 132—134° und ist in kaltem Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in heißem Methyl- und Äthylalkohol schwerer, in Ligroin schwer löslich. Beim Kochen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Alkohol wurde keine merkliche Veränderung bemerkt.

0,1149 g gaben 7,1 ccm Stickgas bei 26° und 742,5mm Druck.

0,0741 g „ 0,0408 AgJ.

0,1596 g „ 0,0875 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON_3J$	Gef.	
N	6,56	6,75	—
J	29,66	29,84	29,64

Das Schwefelkohlenstoffderivat — *6-Methyl-1-[p-jodphenyl]-2-mercapto-benzimidazol*

— wurde durch 10 stündiges Kochen von 1 Tl. *o*-Semidin mit 10 Tln. Alkohol und 5 Tln. CS₂ bereitet. Es scheidet sich hierbei zum größten Teil bereits aus; der Rest wird nach dem Abdestillieren des CS₂ durch Verdünnen mit angesäuertem Wasser gewonnen. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Nadeln, schmilzt bei 284° bis 285° unter Zersetzung und löst sich schwer in Alkohol und in Ligroin, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in Chloroform. Mit Alkohol verrieben, wird es von Natronlauge leicht aufgenommen; auf Zusatz von wenig Wasser fällt dann ein seidenglänzendes Natriumsalz aus, das durch

¹⁾ Vgl. zur Struktur diese *Annalen* 303, 302 Anm. 14 (1898).

mehr Wasser in Lösung gebracht wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des CS_2 -Derivats mit Quecksilberoxyd erfolgt keine Schwärzung; vielmehr scheidet sich ein weißes Quecksilbersalz in sternförmig angeordneten Nadelchen aus.

0,1633 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.
0,1834 g „ 0,1171 AgJ und 0,1189 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{JS}$	Gef.
N	7,69	7,41
J	34,77	34,51
S	8,78	8,90

Der Methyläther

entsteht bei 4—5 stündigem Kochen von 0,9 g CS_2 -Derivat in 20 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 0,06 g Natrium in 2 ccm abs. Alkohol und 1 g Methyljodid. Nach dem Einengen scheidet er sich auf Wasserzusatz zunächst klebrig aus. Aus Methylalkohol erhält man ihn in weißen Nadelbüscheln; er schmilzt bei 139° bis 140° und löst sich sehr leicht in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol.

0,1921 g gaben 0,1186 AgJ und 0,1181 BaSO_4 .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{JS}$	Gef.
J	33,48	33,37
S	8,45	8,44

7) Zum Aufbau des für den Vergleich benötigten isomeren *o*-Semidins (vgl. Absch. 3) stellten wir zunächst *4'*-Methyl-5-jod-2-nitro-diphenylamin (Formel IV in Abschn. 3) her, indem wir 12,6 g *p*-Toluidin mit 12 g 1-Jod-3,4-dinitro-benzol vermischten, wobei unter Temperaturerniedrigung Verflüssigung eintrat. Das Gemisch blieb 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; da es aber immer innerhalb eines Tages festere Konsistenz annahm, so wurde es zur Begünstigung der Reaktion morgens und abends je eine Stunde auf 50° erwärmt. Nach 8 Tagen

wurde es dann mit einem Gemisch von 12 g konz. Schwefelsäure und 24 g Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte (Zersetzung des gebildeten Diazoaminotoluols). Als nun das ausgeschiedene Harz zwecks Beseitigung von Verunreinigungen in der Kälte mit Essigsäureanhydrid verrieben wurde, blieb ein rotes Krystallpulver zurück, das noch zur Zersetzung etwa entstandener Acetylverbindung mit Wasser verrieben und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus der von dem Harz abfiltrierten alkoholischen Lösung erhält man nach dem Einengen wieder einen harzigen Rückstand, der in der gleichen Weise gereinigt werden kann. Ausbeute an krystallisierter Substanz: 6 g. Das Methyljodnitrodiiphenylamin bildet rote verfilzte Nadeln, schmilzt bei 104° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

0,2425 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 25° und 756 mm Druck.

0,1104 g „ 0,0728 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N_2J$	Gef.
N	7,93	7,99
J	35,86	35,65

Zur Reduktion wurden 2,2 g des fein zerriebenen Nitrokörpers allmählich in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 4,37 g Zinnchlorür in 12,4 ccm starker Salzsäure, die mit etwa dem gleichen Volum Alkohol und einigen Stückchen granulierten Zinns versetzt war, eingetragen. Man erwärmte, unter Ersatz des verdampfenden Alkohols, bis die rote Farbe des Nitrokörpers verschwand. Das nunmehr ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, aus der entzinnten Lösung durch überschüssiges Ammoniak das **4'-Methyl-5-jod-2-amino-diphenylamin** (Formel II in Abschn. 3) gefällt. Es krystallisiert aus Ligroin in prächtigen farblosen Blättchen, und schmilzt bei $86-87^{\circ}$. Sein salzsaures Salz ist in Wasser schwer löslich. Die verdünnte salzsaure Lösung gibt mit Eisen-

chlorid eine rotviolette Trübung und allmählich einen roten Niederschlag mit blauem Oberflächenschimmer¹⁾).

0,1505 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 27° u. 765,5 mm Druck.

0,1618 g „ 0,1164 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2J$	Gef.
N	8,66	8,84
J	39,17	38,89

Die Verschiedenheit von dem in Abschn. 6 beschriebenen, durch Umlagerung des Methyljodhydrazobenzols erhaltenen Amin erhellt schon aus dem Schmelzpunkt und dem Verhalten gegen Eisenchlorid. Sie wurde ferner durch Darstellung des *Salicylaldehydderivats* erhärtet. Dieses krystallisiert aus Ligroin in gelben Nadeln und schmilzt bei 148°.

0,1000 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

0,1558 g „ 0,0854 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON_2J$	Gef.
N	6,56	6,71
J	29,66	29,63

Am Gemisch mit dem in Abschn. 6 beschriebenen isomeren Salicylaldehydderivate beobachtet man beginnendes Sintern bei 116° und unscharfes Schmelzen bei 119—123°. Da nun die sämtlichen, bei der Aufarbeitung des Produkts aus Methyljodhydrazobenzol erhaltenen Krystallfraktionen bei der Kondensation mit Salicylaldehyd Präparate vom Schmelzpt. 132—134° lieferten, ist keine Beobachtung gemacht worden, die darauf hindeutet, daß neben dem *o*-Semidin der Formel I (vgl. Abschn. 3) auch dasjenige der Formel II bei der Umlagerung des Methyljodhydrazobenzols entsteht.

2. Umlagerung des 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzols.

8) Durch Umlagerung war schon in einem früheren Teil meiner Untersuchungen aus dem 4-Methyl-4'-äthoxyhydrazobenzol (*p*-Toluolhydrazophenetol) ein *o*-Semidin

¹⁾ Vgl. diese Annalen 303, 310 (1898) das ähnliche Verhalten des 5-Chlor-2-aminodiphenylamins.

erhalten worden, das zwar nicht selbst in reiner Form dargestellt, aber durch sein Azimid und seine Stilbazoniumbase gekennzeichnet worden war¹⁾. Es konnte eine der beiden folgenden Formeln besitzen:

Herr Moriz Freund hat dieses *o*-Semidin noch durch ein Salicylaldehydderivat (s. u. Abschn. 9) charakterisiert. Er hat ferner durch Aufbau (s. u. Abschn. 10) das *o*-Semidin der Formel II — **4'-Methyl-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin** — hergestellt und es identisch mit dem Amin befunden, das aus der Umlagerung des 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzöls hervorgeht. Bezüglich der präparativen Einzelheiten und analytischen Belege verweise ich auf die Dissertation des Herrn Freund²⁾; in den beiden folgenden Abschnitten bringe ich nur die Ergebnisse.

9) Das *Salicylaldehydderivat* $C_{22}H_{22}O_2N_2$ wurde aus einer unter 15 mm Druck destillierten Probe des *o*-Semidins bereitet. Es krystallisiert aus Ligroin in gelben Nadelchen, schmilzt bei 121—124° und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin und Äther leicht löslich.

10) Der Aufbau wurde aus 1-Chlor-3,4-dinitro-benzol (Formel III, s. u.) über die Zwischenprodukte IV und V vollzogen³⁾:

¹⁾ Diese Annalen 287, 177—179 (1895).

²⁾ „Über die Reduktion des p-Toluolazophenetols und des p-Brombenzolazophenetols“ (Heidelberg 1896), S. 8—14.

³⁾ Vgl. den analogen Aufbau des niedrigeren Homologen Ber. d. d. chem. Ges. 26, 683—686 (1893).

Das aus Chlordinitrobenzol und p-Toluidin entstehende 4'-Methyl-5-chlor-2-nitro-diphenylamin (Formel IV, s. o.) ist schon beschrieben¹⁾. In Übereinstimmung mit Kehrmann und Krazler fanden wir seinen Schmelzpunkt bei 126—127°.

Das daraus durch Natriumäthylat hervorgehende 4'-Methyl-5-äthoxy-2-nitro-diphenylamin $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ (Formel V) krystallisiert aus Alkohol in langen hellbraunen Nadeln, schmilzt bei 104° und ist in Alkohol, Äther und Ligroin leicht löslich.

Es wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung fast gar nicht verändert²⁾ und wurde daher mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlußrohr bei 130° reduziert. Das Hydrochlorid des dadurch gebildeten o-Semidins wurde aus seiner wäßrigen Lösung durch Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure als schwach violett gefärbter Krystallbrei abgeschieden. Das freie o-Semidin in krystallisierter Form zu erhalten, gelang hier ebensowenig, wie bei dem durch Umlagerung aus 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzol gewonnenen Semidin. Die Identifizierung wurde durch die Schmelzpunkte des Salicylaldehydderivats (121—124°, s. Abschnitt 9) und der mit Benzil entstehenden Stilbazoniumbase (146° nach bei 141° beginnendem Sintern) vollzogen.

¹⁾ Laubenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1157 (1878); Kehrmann, Krazler, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1102 (1901).

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 26, 685—686 (1893) die analoge Beobachtung bei dem niedrigeren Homologen.

3. Umlagerung des 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzols.

11) Die in der Dissertation des Herrn M. Freund¹⁾ ausführlicher beschriebenen Versuche zeigen, daß der in der Überschrift genannte Hydrazokörper sich recht glatt zu einem *o*-Semidin isomerisiert. Von den beiden, nach dieser Bildung möglichen *o*-Semidinen:

stellte Herr K. Zaar²⁾ das erste durch Aufbau aus 1-Brom-3,4-dinitrobenzol auf einem ähnlichen Wege dar, wie er in Abschn. 3 in der Formelreihe III → IV → II erläutert ist (Austausch einer Nitrogruppe durch die Phenetidino-Gruppe, darauf Reduktion der zurückgebliebenen Nitrogruppe). Es erwies sich als verschieden von dem durch Umlagerung gebildeten Amin, das demnach die Formel II des *4'-Brom-5-äthoxy-2-amino-diphenylamins* besitzt.

12) *Darstellung des Ausgangsmaterials.* p-Brombenzolzazophenol³⁾ wurde mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und Äthyljodid in seinen Äthyläther — *4-Brom-4'-äthoxy-azobenzol* — übergeführt. Dieser krystallisiert aus Alkohol in gelben glänzenden Blättern, schmilzt bei 135—136° und ist in Alkohol, Äther und Eisessig löslich, während er von Ligroin kaum aufgenommen wird.

¹⁾ Vgl. die in Fußnote 2, S. 162 zitierte Dissertation, S. 15—32.

²⁾ Dissertation „Über die drei isomeren Brombenzolzazophenole und ihre Abkömmlinge“ (Heidelberg 1897), S. 27—32.

³⁾ Hewitt, Moore, Pitt, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2116 (1898)
Fox, Hewitt, Journ. chem. Soc. **93**, 340 (1908).

0,1473 g gaben 12,15 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.
0,1270 g „ 0,078 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON_2Br$	Gef.
N	9,20	9,31
Br	26,20	26,14

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 1 Tl. dieses Azophenoläthers in 10 Tln. Alkohol gab man 2 Tle. Natronlauge von 28 Proz. ($D = 1,32$) und unter Umschütteln so lange Zinkstaub, bis vollständige Entfärbung (erkennbar am Auftreten eines farblosen Schaums) eingetreten war. Versetzt man nun die heiß filtrierte Lösung mit heißem Wasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, so scheidet sich beim Erkalten das *4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzol* in schönen weißen Kry- stallen aus, die aber beim Aufbewahren — selbst in verschlossenen Gefäßen und im Dunkeln — sich gelb färben. Es krystallisiert aus Ligroin in weißen Nadel- chen, schmilzt bei 81—83° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

0,1713 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.
0,0670 g „ 0,0411 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{15}ON_2Br$	Gef.
N	9,12	8,93
Br	25,97	26,10

13) Unter den „normalen Reduktionsbedingungen“¹⁾ erleidet das 4-Brom-4'-äthoxy-azobenzol eine Spaltung von 75 Proz. in *p*-Bromanilin und *p*-Phenetidin. Daher wurden die *Umlagerungsversuche* unter den Täuberschen Bedingungen²⁾ am 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzol an- gestellt. Zu einer Suspension von 4 g dieses Hydrazo- körpers in 40 ccm Alkohol gab man 12 g einer Lösung, welche aus 60 g krystallisiertem Zinnchlorür und 150 ccm 28 prozentiger Salzsäure bereitet war, tropfenweise unter guter Kühlung und stetem Umrühren. Das Reaktions- gemisch stellt dann einen dicken, violett gefärbten Brei

¹⁾ Diese Annalen 287, 105, 110 (1895).

²⁾ Vgl. Fußnote 1, S. 155.

dar. Nach 24stündigem Stehen saugt man das ausgeschiedene Zinndoppelsalz ab; in seiner Mutterlauge befinden sich die durch Spaltung gebildeten Amine, deren Menge unter diesen Bedingungen einem Spaltungsbetrage von nur etwa 25 Proz. entspricht.

Wenn man das Zinndoppelsalz in heißer wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt und heiß vom Schwefelzinn filtriert, scheidet sich beim Abkühlen ein dicker weißer Krystallbrei des salzsauren *o*-Semidins ab. Dieses wurde abgesaugt, wieder in heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen der Lösung auf etwa 40° durch Sodalösung zersetzt; das freie *o*-Semidin (etwa 48 Proz. des angewendeten Hydrazokörpers) setzt sich dann als harte Masse ab und kann durch Krystallisation aus Ligroin leicht gereinigt werden. Aus der Mutterlauge des salzsauren Salzes gewinnt man durch Zersetzen mit Sodalösung eine weitere Menge (etwa 18 Proz. des angewendeten Hydrazokörpers) freien Amins, das sich durch seinen Schmelzpunkt (nach der Krystallisation aus Ligroin) sowie durch den Schmelzpunkt seines Azimids (vgl. den nächsten Abschnitt) als das gleiche *o*-Semidin erwies. Dieses ist also das wesentliche Krzeugnis der Reaktion; da es leicht oxydierbar ist, muß man bei seiner Abscheidung und Krystallisation Luftzutritt möglichst beschränken und rasch arbeiten.

14) Das **4'-Brom-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin** (Formel II in Abschn. 11), dessen Gewinnung eben beschrieben wurde, stellt in reinem Zustand weiße Nadelchen dar, schmilzt bei 67–68°, ist in Alkohol und Äther leicht löslich und färbt sich an der Luft rasch violett bis dunkelblau. Es erweist sich als *o*-Semidin dadurch, daß Natriumnitrit in seiner salzsauren Lösung reichliche Trübung bewirkt, und daß mit Benzil Kondensation zu einem Produkt von den allgemeinen Eigenschaften der Stilbazoniumbasen¹⁾ erfolgt.

¹⁾ Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).

0,1296 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.
0,0790 g „ 0,0485 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{15}ON_2Br$	Gef.
N	9,12	9,09
Br	25,97	26,13

Die im folgenden beschriebenen Abkömmlinge bestätigen sämtlich die Zugehörigkeit zur Gruppe der *o*-Semidine.

Das Azimid — 1-[*p*-Bromphenyl]-6-äthoxy-benztriazol

— erhält man, wenn man 1 g salzsaures Salz in Alkohol suspendiert, eine Lösung von 1,8 g Amylnitrit in 14 ccm Alkohol hinzufügt, die jetzt dunkelviolette Lösung im Wasserbade aufkocht, dann mit Eisessig ansäuert, 1 Stunde unter Rückfluß kocht und nun nach dem Abkühlen in viel kaltes Wasser gießt. Es kristallisiert aus Ligroin in weißen langgestreckten Blättchen, schmilzt bei 145—146° (bei viermaliger Umkristallisation konstant gefunden, vgl. das isomere Azimid im Abschn. 15) und ist in kaltem Alkohol, in Ligroin und Äther sehr leicht löslich.

0,1808 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.
0,1440 g „ 0,0842 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_3Br$	Gef.
N	13,23	13,19
Br	25,13	24,88

Durch Kochen von 2 g salzsaurem *o*-Semidin mit 20 g wasserfreier Ameisensäure und Eingießen der Lösung in kaltes Wasser gewinnt man das Methenylderivat — 1-[*p*-Bromphenyl]-6-äthoxy-benzimidazol

— zunächst als ameisensaures Salz in farblosen Kristallen. Löst man 2 g dieses Salz in 1½ Liter heißen

Wassers und fügt bei etwa 40° konz. Sodalösung hinzu, so scheidet sich das freie Methenylderivat zuerst in Form einer milchigen Trübung, dann in weißen Flocken ab. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln, die sich an der Luft violett färben, schmilzt bei 120° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Ligroin. Sein Nitrat ist sehr schwer löslich. In warmer verdünnter Salzsäure gelöst, gibt das Methenylderivat mit Quecksilberchlorid einen weißen gallertartigen Niederschlag.

0,1402 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

0,0920 g „ 0,0548 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{13}ON_2Br$	Gef.
N	8,85	8,78
Br	25,22	25,34

Dieses Methenylderivat ist gegen 25 prozentige Schwefelsäure bei sechsständigem Erhitzen auf 160° im Einschlußrohr noch beständig. Bei 180° aber wird es verändert, indem das Äthoxyl zu Hydroxyl verseift wird, ohne daß der Imidazolring sich aufspaltet. Verdünnt man die schwefelsaure Lösung, die sich nach sechsständigem Erhitzen mit 10 Tln. 25 prozentiger Schwefelsäure auf 180° im Rohr findet, mit Wasser und versetzt dann mit Natron, so trübt sie sich nur vorübergehend, wird aber auf Zusatz von mehr Natronlauge wieder klar. Leitet man nun Kohlendioxyd ein, so fällt reichlich ein weißer flockiger Niederschlag aus; beim Ausschütteln mit Äther geht nur ein sehr geringer Teil in ätherische Lösung. Die Hauptmenge jenes Niederschlags bleibt ungelöst. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man daraus das 1-[*p*-Bromphenyl]-5-oxy-benzimidazol

in schwach violett gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt 295°; es löst sich leicht in verdünnten Alkalien wie auch in verdünnten Säuren, sogar in verdünnter Essigsäure.

0,0885 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 28° und 758 mm Druck.
0,1570 g „ 0,1030 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_9ON_2Br$	Gef.
N	9,71	9,49
Br	27,66	27,91

Durch sechsständiges Kochen von 1 Tl. *o*-Semidin mit 5 Tln. CS_2 in 5 Tln. Alkohol wurde das Schwefelkohlenstoffderivat — 1-[*p*-Bromphenyl]-6-äthoxy-2-mercapto-benzimidazol

— bereitet. Es krystallisiert aus Benzol in weißen spitzen Nadeln, schmilzt bei 255° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, nicht in Äther. Von verdünntem Alkali wird es aufgenommen, durch Säuren wieder daraus gefällt.

0,1630 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.
0,1055 g „ 0,0566 AgBr und 0,0698 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{13}ON_2BrS$	Gef.
N	8,04	7,65
Br	22,90	22,82
S	9,18	9,08

Das *Salicylaldehydderivat* des *o*-Semidins krystallisiert aus Ligroin in kleinen, zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln, schmilzt bei 151°, löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und reduziert in alkoholischer Lösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd langsam zu metallischem Quecksilber.

0,1126 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.
0,1226 g „ 0,0550 AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_2N_2Br$	Gef.
N	6,83	7,32
Br	19,45	19,09

15) Für den Aufbau des isomeren *o*-Semidins (Formel I in 11 Abschn.) wurde zunächst 5-Brom-4'-äthoxy-2-nitro-diphenylamin durch dreitägiges Stehenlassen einer Mischung aus 1 Molgew. 1-Brom-3,4-dinitro-benzol und

3 Molgew. *p*-Phenetidin hergestellt. Das vollkommen hart gewordene Reaktionsgemisch wurde durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure von unverändertem Phenetidin befreit, dann zur Zersetzung der darin enthaltenen Diazoaminoverbindung mit 5prozentiger Schwefelsäure gekocht, worauf man einen Wasserdampfstrom zur Entfernung des zugehörigen Phenols durchleitete. Aus dem festen Rückstand erhielt man nun das gewünschte Nitroamin durch Krystallisation aus Alkohol in dunkelroten Nadeln vom Schmelzp. 115°.

0,0932 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.
0,1320 g „ 0,0745 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_3N_2Br$	Gef.
N	8,33	8,32
Br	23,72	24,02

Das hieraus durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür entstehende **5-Brom-4'-äthoxy-2-amino-diphenylamin** (Formel I in Abschn. 11) konnte im Gegensatz zu dem so leicht krystallisierenden *o*-Semidin, das durch Umlagerung des 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzols gewonnen war (vgl. Abschn. 13 u. 14), nicht in krystallisierter Form erhalten werden.

Es wurde durch ein Azimid — 1-[*p*-Äthoxyphenyl]-6-brom-benztriazol

— charakterisiert. Dieses krystallisiert aus Ligroin in weißen Nadeln und schmilzt bei 129°; durch viermaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nicht über diese Zahl. Es ist also verschieden von dem in Abschn. 14 beschriebenen Azimid.

0,1314 g gaben 15,9 ccm Stickgas bei 28° und 758 mm Druck.
0,1352 g „ 0,0806 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_3Br$	Gef.
N	13,23	13,38
Br	25,13	25,37

Desgleichen zeigte sich die Verschiedenheit an dem *Salicylaldehydderivat*, das in langen rotgelben Nadeln krystallisiert und bei 146—147° schmilzt.

4. Umlagerung des 4-Methyl-4'-acetoxylhydrazobenzols.

16) Die Versuche wurden in diesem Fall nicht an der Hydrazoverbindung, sondern an der entsprechenden Azoverbindung — dem Acetyl-*p*-toluolazophenol $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, das schon von H. Goldschmidt und Brubacher¹⁾ beschrieben worden ist, — angestellt. Sie sind von Herrn H. Tigges ausgeführt und in seiner Dissertation ausführlich mitgeteilt; auf diese Dissertation²⁾ sei bezüglich präparativer Einzelheiten und analytischer Belege verwiesen.

Ihr Ergebnis besteht darin, daß ein *o*-Semidin gebildet wird, welches dem *p*-Toluolhydrazophenol isomer ist, also unter Umlagerung und unter gleichzeitiger Verseifung der Acetoxyl- zur Hydroxylgruppe entstanden ist. Nach seiner Entstehung kommen für dieses *o*-Semidin zwei Strukturmöglichkeiten in Betracht:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2310 (1891). — Zur Konstitution vgl.: Jacobson und Tigges, diese Annalen **303**, 341 (1898). — H. Goldschmidt, Löw-Beer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1107 (1905). — Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2159 (1907). Diese Annalen **360**, 17 (1908). — Dem von Goldschmidt u. Brubacher [Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2311 (1891)] beschriebenen Isomeren des Acetyl-*p*-toluolhydrazophenols $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (erhalten durch Reduktion des Acetyl-*p*-toluolazophenols mit Zinkstaub und Schwefelsäure) sind wir bei unseren Versuchen nicht begegnet; die dafür von den genannten Autoren aufgestellte Formel eines 5'-Methyl-5-oxy-2-amino-2'-acetamino-diphenyls kann jedenfalls nach den heute vorliegenden Erfahrungen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

²⁾ „Über Reduktion von acetylierten *p*-Oxyazokörpern“ (Heidelberg 1896), S. 7—9, 20—32.

und

Auf zwei Wegen konnte die Richtigkeit der Formel I bewiesen werden. Träfe nämlich die Formel II zu, so müßte das Azimid der Verbindung bei der Äthylierung das gleiche äthoxylhaltige Azimid III geben, das aus

dem Umlagerungsprodukt des *p*-Toluolhydrazophenetols entsteht, für welches in Abschn. 8—10 dieser Abhandlung die Struktur des 4'-Methyl-5-äthoxy-2-amino-diphenylamins nachgewiesen ist; das äthylierte Azimid erwies sich aber als durchaus verschieden von dieser schon in einem früheren Teil meiner Untersuchungen beschriebenen Verbindung¹⁾. Sodann konnte das *o*-Semidin durch Spaltung mit Salzsäure in Hydrochinon und 3,4-Diaminotoluol zerlegt werden — ein Verlauf, der bei Annahme der Formel I ohne weiteres verständlich, bei Formel II aber unmöglich erscheint. Das *o*-Semidin ist daher gemäß Formel I als 5-Methyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamin aufzufassen.

Aber daneben entsteht in reichlichem Betrage ein *p*-Semidin. Da wir von einem zweifach *p*-substituierten Hydrazokörper (Substituenten: CH₃ und O.CO.CH₃) ausgegangen waren, konnte ein solches nur durch völlige Abstoßung eines Parasubstituenten gebildet sein. Die Abstoßung von Methyl konnte kaum in Betracht kommen. Bei der Untersuchung des *p*-Acetoxiazobenzols aber war schon die merkwürdige Feststellung gemacht worden, daß die Acetoxylgruppe im Gegensatz zur Äthoxyl- und Hydroxylgruppe leicht abgestoßen wird²⁾; dies gab sich

¹⁾ Diese Annalen 287, 178 (1895).

²⁾ Diese Annalen 303, 300, 343 (1898).

dort durch Bildung von Benzidin kund. Hier konnte ein analoger Vorgang zum *p*-Semidin der Formel IV (s. u.) führen; und in der Tat erwies sich das entstandene

p-Semidin durch seine empirische Zusammensetzung und durch seine Eigenschaften als *4'-Methyl-4-amino-diphenylamin*, das schon früher von Reichold¹⁾ aus Phenyl-*p*-tolylamin durch einander folgende *N*-Nitrosierung, Umlagerung (nach O. Fischer und Hepp) und Reduktion erhalten worden war.

17) Die *Umlagerung* wurde unter den Bedingungen vollzogen, die früher für Acetyl-*p*-oxyazobenzol angegeben sind²⁾. Nach eintägigem Stehen der aus 10 g Acetyl-*p*-toluolazophenol und 60 g Zinnchlorürlösung erhaltenen Reaktionslösung findet man eine kleine Menge eines Zinndoppelsalzes abgeschieden, aus dessen wäßriger Lösung man durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Einengen im Kohlendioxidstrom und Versetzen mit gesättigter Natriumsulfitlösung das *o*-Semidin in krystallisierter Form erhält.

Die von diesem Zinndoppelsalz abfiltrierte saure zinnhaltige Lösung wurde mit Natronlauge partiell neutralisiert, wodurch ein brauner harziger Niederschlag entsteht. Er wurde nach eintägigem Stehen von der Mutterlauge getrennt, die nur Spaltungsprodukte (Toluidin und Aminophenol) enthält, und dann in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich nun das salzsaure *p*-Semidin zinnfrei in Krystallform ab; in der zinnhaltigen Lösung steckt noch eine erhebliche Menge *o*-Semidin, die sich aus ihr durch die oben angegebenen Operationen (Entzinnen usw.) gewinnen läßt.

¹⁾ Diese Annalen 255, 166 (1889).

²⁾ Diese Annalen 303, 341 (1898).

In dieser Weise gelang eine so gut wie vollständige Aufarbeitung; denn es ergab sich, daß

31,2	Proz.	des Azokörpers	zu	<i>o</i> -Semidin	umgelagert,
24,2	„	„	„	<i>p</i> -	„
38,6	„	„	„	gespalten	„

werden, wodurch für 94 Proz. der Nachweis ihres Schicksals erbracht ist. Das *o*-Semidin war in freiem Zustand vor dem Umkrystallisieren, das *p*-Semidin als salzsaures Salz (vgl. oben) gewonnen; der Spaltungsbetrag wurde durch Wägung des salzsauren Toluidins ermittelt¹⁾.

18) Das *o*-Semidin — **5-Methyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamin** $C_{13}H_{14}ON_2$ (Formel I in Abschn. 16) — krystallisiert aus Benzol in weißen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 137° und färbt sich an der Luft bald rötlich. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und heißem Wasser, sehr wenig in Ligroin. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen; die alkoholische Lösung ist anfangs farblos, färbt sich jedoch sehr rasch violettblau und darauf braun unter Abscheidung eines schmutzigen Niederschlags. In Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, gibt das *o*-Semidin mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung eine hellgelbbraune, nach einiger Zeit dunkelrot werdende Färbung und nach längerem Stehen dunkle Flocken; oxydiert man etwas größere Mengen mit Eisenchlorid²⁾ und äthert dann die wäßrige Flüssigkeit aus, so hinterläßt der Äther beim Verdunsten eine braune Masse von starkem Chinongeruch.

Die *o*-Semidinnatur wurde — abgesehen von dem unten beschriebenen Azimid — noch durch Kondensation mit Benzil zu einer Stilbazoniumbase bestätigt, welche zwar nicht in reinem Zustand gewonnen wurde, aber als solche durch die charakteristischen Reaktionen³⁾ sich zu erkennen gab.

¹⁾ Vgl. diese Annalen 303, 343 (1898).

²⁾ Unter den diese Annalen 287, 136 (1895) angegebenen Bedingungen.

³⁾ Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).

Die in Abschn. 16 erwähnte Spaltung wurde durch sechsstündiges Erhitzen von 5 g *o*-Semidin mit 12,5 ccm konz. Salzsäure und 12,5 ccm Wasser in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Bombe auf 150—160° bewirkt.

Die hiernach erhaltene saure Lösung schüttelte man mehrmals mit kleinen Mengen Äther (A) aus; dann machte man sie stark alkalisch und schüttelte wieder mit Äther (B) aus. Die ätherische Lösung A hinterließ Hydrochinon, identifiziert durch den Schmelzpunkt 169° (nach dem Umkrystallisieren aus Benzol), die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und die Entwicklung starken Chinongeruchs bei Behandlung mit Chromsäuregemisch. Der Rückstand der ätherischen Lösung B wurde durch Destillation unter 25 mm Druck gereinigt und erwies sich als 3,4-Diamino-toluol (Schmelzp. 88,5°); dieses wurde noch durch Kondensation mit Phenanthrenchinon in Toluphenanthrazin¹⁾ übergeführt, dessen Vorliegen durch den Schmelzp. 215,5—216,5°, die Rotfärbung mit Salzsäure und durch Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

Wenn man eine $\frac{1}{10}$ prozentige Lösung des *o*-Semidins (1 Molgew.) in sehr verdünnter Salzsäure (3 Molgew. HCl) unter Kühlung allmählich mit 1 prozentiger wäßriger Nitritlösung (1 Molgew. NaNO₂) versetzt, entsteht infolge der Bildung des Azimids — 6-Methyl-1-[*p*-oxyphenyl]-benztriazol

— eine braune Trübung. Man äthert aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, worin sich das Azimid in seiner Eigenschaft als Phenol löst, und fällt es durch Kohlendioxyd aus. Zur Reinigung wurde es mehrmals in verdünnter Natronlauge gelöst, durch CO₂ wieder gefällt und wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Es bildet gelblichweiße Blättchen, schmilzt bei 187,5—189,5° unter geringer Zersetzung und löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, nur wenig in Ligroin; auch löst es sich in konz. Salzsäure und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden.

¹⁾ Vgl. Hinsberg, diese Annalen 237, 341 (1887). — Boyd, Journ. chem. Soc. 65, 838 (1894).

Zur Äthylisierung (vgl. Abschn. 16) wurde dieses Azimid (1 Molgew.) mit einer alkoholischen Lösung von Natrium ($1\frac{1}{2}$ Atomgew.) und Äthyljodid ($1\frac{1}{2}$ Molgew.) mehrere Stunden gekocht. Man goß dann in Wasser, dem etwas Natronlauge (zur Lösung von unäthyliert gebliebenen Azimid) zugefügt war, und reinigte den ausfallenden Azimidäthyläther durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol, dann aus Petroläther. Das *6-Methyl-1-[p-äthoxyphenyl]-benztriazol*

scheidet sich aus Alkohol in langgestreckten schiefwinkligen Tafeln mit abgestumpften Ecken (unter dem Mikroskop betrachtet) ab, schmilzt bei 91° und löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Ligroin.

Durchaus verschieden davon ist das *1-[p-Tolyl]-6-äthoxy-benztriazol*¹⁾ der Formel III (Abschn. 16), das zum Vergleich nochmals aus *p*-Toluolhydrazophenetol hergestellt wurde. Es krystallisiert aus Alkohol in gleichseitigen rechtwinkligen Tafeln und schmilzt bei 115° (früher gefunden: 117°).

19) Das *p*-Semidin $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ wurde mit dem von Reichold²⁾ beschriebenen **4'-Methyl-4-amino-diphenylamin** (Formel IV in Abschn. 16) durch vollständige Analyse, seinen Schmelzpunkt ($118\text{--}119^\circ$) und die Schmelzpunkte seines Benzaldehyd- und seines Salicylaldehydderivats (139 bzw. 142°) identifiziert. Seine verdünnte salzsaure Lösung wird durch einen Tropfen Natriumnitritlösung³⁾ anfangs intensiv kirschrot, dann orangerot, schließlich goldgelb und bleibt hierbei völlig klar. Verdünnte Eisenchloridlösung erregt in der salz-

¹⁾ Diese Annalen 287, 178 (1895). — Zur Struktur vgl. Abschnitt 8 der vorliegenden Abhandlung.

²⁾ Diese Annalen 255, 166 (1889).

³⁾ Vgl. dazu diese Annalen 287, 180 (1895).

sauren Lösung eine blauviolette, allmählich in Fuchsinrot übergehende Färbung, die durch Zusatz von konz. Salzsäure in Gelb umschlägt. Eine ätherische Lösung — mit Bleisuperoxyd geschüttelt, dann filtriert — hinterläßt beim Verdunsten einen schmutzigen roten Rückstand, der sich in Eisessig grünstichig-blauviolett löst. Kocht man das Amin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so entwickelt sich starker Chinongeruch.

5. Umlagerung des 3',4-Dimethyl-4'-acetoxyhydrazobenzols.

20) Von dem im vorhergehenden Kapitel behandelten Falle unterscheidet sich das jetzt zur Besprechung gelangende Beispiel nur dadurch, daß der umzulagernde Hydrazokörper in dem Benzolkern, welcher die Acetoxylgruppe trägt, orthoständig zu dieser noch ein Methyl enthält. Die Untersuchung, welche in der Dissertation des Herrn J. Pelzer¹⁾ ausführlicher mitgeteilt ist — auf diese sei zur Ergänzung der Einzelheiten, auch bezüglich der analytischen Belege verwiesen — zeigte, daß durch diesen Unterschied der Verlauf der Reaktion qualitativ nicht verändert wird. Quantitativ erschien die *o*-Semidinbildung ein wenig begünstigt.

Es entstand also unter Verseifung der Acetoxylgruppe ein *o*-Semidin, für welches nach seiner Bildung aus dem Hydrazokörper der Formel I (s. u.) die drei Formeln II, III und IV in Betracht gezogen werden

¹⁾ „I. Über Semidinumlagerung von acetylierten Paraoxyazoverbindungen. — II. Kryoskopische Untersuchungen über substituierte Sänreanilide“ (Heidelberg 1897), S. 8—22.

könnten. Von ihnen ist IV wegen der Nachbarstellung von 4 Substituenten in einem Benzolkern sehr unwahrscheinlich. Aus demselben Grunde wurde für das aus *p*-Toluolhydrazo-*o*-kresetol — dem der Formel I analogen Äthyläther V — hervorgehende *o*-Semidin die Formel VI geschlossen¹⁾, welche den Äthyläther von III darstellt.

Wenn man diese Art der Schlußfolgerung zuläßt, müßte man erwarten, daß — sofern bei der *o*-Semidinbildung der Hydrazokörper I ein Wasserstoffatom aus dem mit Acetoxyl und Methyl zugleich beladenen Benzolkern austreten läßt — das entstehende *o*-Semidin die Struktur III besitzt und durch Äthylieren in das aus V sich bildende *o*-Semidin VI überführbar ist. Der Versuch, der aus praktischen Gründen nicht am Semidin selbst, sondern an seinem Methenylderivat ausgeführt wurde (vgl. Abschn. 23 und 24), zeigte aber, daß die Äthylierung zu einem anderen Äthyläther führt. Hierdurch wird bestätigt, daß — wie nach der Untersuchung des niedrigeren Homologen (Abschn. 16) zu erwarten war — auch hier der Hydrazokörper

¹⁾ Diese Annalen 287, 203 (1895).

(I, s. o.) dasjenige Wasserstoffatom, das für die *o*-Semidinbildung aus einem Benzolkern zum Stickstoff der Hydrazogruppe wandern muß, aus dem acetoxyfreien Kern hergibt (also aus der in Formel I mit * bezeichneten Stelle), und daß dem *o*-Semidin die Formel II des 3',5-Dimethyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamins zukommt.

Das durch vollständige Abstoßung des Acetoxyls zustande kommende *p*-Semidin kann seiner Bildung zufolge nur die Formel VII:

des 2,4'-Dimethyl-4-amino-diphenylamins besitzen.

21) Als *Ausgangsmaterial* für die Versuche diene auch hier nicht der Hydrazokörper (s. Formel I in Abschn. 20), sondern der entsprechende Azokörper, das 3',4-Dimethyl-4'-acetoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Es wurde aus 20 g *p*-Toluolazo-*o*-kresol¹⁾ durch 2—3 stündiges Kochen mit 10 g entwässertem Natriumacetat und 35 g Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in dicken Blättchen, aus Ligroin in warzenförmigen Aggregaten von feinen Nadelchen, schmilzt bei 65—66° und löst sich leicht in absolutem Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin und Benzol.

22) Zur *Umlagerung* wurden je 10 g dieses fein gepulverten und sorgfältig getrockneten Stoffs in je 60 ccm Zinnchlorürlösung (aus 100 ccm 38 prozentiger Salzsäure und 40 g Zinnchlorür) nach und nach im Verlaufe einer Stunde unter fortwährendem energischen Schütteln eingetragen, wobei man Sorge trug, daß die Temperatur nicht über 35° stieg. Nach etwa 20 stündigem Stehen ließ man — unbekümmert um etwaige Ausscheidung von Zinndoppelsalzen — unter fortwährendem Um-

¹⁾ Nölting u. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. 23, 3261 (1890).

rühren und sorgfältiger Eiskühlung allmählich 23,1 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,36 hinzufießen. Man ließ nun die noch saure Lösung einige Zeit stehen und dekantierte schließlich die klar gewordene Flüssigkeit, welche die Spaltungsprodukte und wenig *p*-Semidin enthält, von einem harzigen Zinndoppelsalz.

Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde in etwa 35 ccm heißen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz des *p*-Semidins zinnfrei in glänzenden Blättchen aus; durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kann man noch einen weiteren (geringeren) Anschuß dieser Krystalle gewinnen. Die von dem salzsauren *p*-Semidin filtrierte Lösung lieferte, nachdem sie in üblicher Weise durch Schwefelwasserstoff entzinnt war, durch Zusatz eines geringen Überschusses von möglichst konzentrierter Natriumsulfitlösung das freie *o*-Semidin. Es scheidet sich zunächst milchig ab, wird aber nach längerem Stehen oder sofort bei kräftigem Umschütteln in Form einer harzigen Masse erhalten, die als zähe klebrige Paste aus der gekühlten Flüssigkeit mit einem Spatel entfernt werden kann.

Der Spaltungsbetrag wurde durch Wägung des mit Wasserdampf übergetriebenen *p*-Toluidins (als Hydrochlorid) ermittelt, das *p*-Semidin als Hydrochlorid, das *o*-Semidin im Zustand jener Paste gewogen. Es ergab sich, daß

etwa 40 Proz. des Azokörpers zu <i>o</i> -Semidin umgelagert,	
„ 16 „ „ „ „ <i>p</i> - „ „	
„ 38 „ „ „ „ gespalten	

waren.

23) Das *o*-Semidin selbst — **3',5-Dimethyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamin** (vgl. Abschn. 20) — in analysenfähiger Form zu erhalten, gelang nicht; auch bei den sehr leicht löslichen Salzen mit Salzsäure und Schwefelsäure wurde kein besserers Resultat erzielt. Seine Natur als hydroxylhaltiges *o*-Semidin gab sich aber darin zu erkennen, daß es leicht löslich in verdünnten

Alkalien ist und daraus durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt wird, und daß seine angesäuerte Lösung mit Natriumnitrit sich zuerst dunkelviolettfärbt und dann sofort sich trübt.

Analysiert (in bezug auf C, H und N) wurde es in Form seines Methenylderivats — 1-[*m*-Methyl-*p*-oxyphenyl]-6-methyl-benzimidazol

—, das aus der rohen Paste (s. Abschn. 22) durch sechsstündiges Kochen mit wasserfreier Ameisensäure hergestellt wurde. Man setzte zu der rotbraun gefärbten Lösung viel Wasser und etwas Salzsäure hinzu, wobei eine Trübung entstand und nach kräftigem Schütteln Abscheidung von Verunreinigungen in harziger Form erzielt wurde. Die hiervon filtrierte klare Lösung wurde fraktioniert mit Sodalösung gefällt; die erste Fällung ist noch unrein, während nachher eine leicht krystallinisch werdende Fraktion gewonnen wird. Das Methenylderivat krystallisiert aus heißem Alkohol bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 196—197° und löst sich leicht in Äther. In verdünnten Alkalien erweicht es zuerst und geht dann farblos in Lösung; durch Kohlendioxyd wird es daraus wieder gefällt. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch weiteren Zusatz von Salzsäure das Hydrochlorid in weißen Blättchen ausgeschieden. Das Nitrat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die Äthylierung dieses Methenylderivats geht beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Äthyljodid leicht von statten. Das freie 1-[*m*-Methyl-*p*-äthoxyphenyl]-6-methyl-benzimidazol

konnte trotz vieler Versuche nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Sehr schön krystallisierte aber aus heißem Wasser in feinen, wohlausgebildeten, rhombisch zugeschärften, langen Nadeln das Hydrochlorid, für welches die Analysen (N und Cl) die Formel $C_{17}H_{18}ON_2 + HCl$ bestätigten. Auch das in heißem Alkohol schwer lösliche Pikrat wurde krystallisiert — in flachen Prismen vom Schmelzpt. $186-187^\circ$ — erhalten, seine Zusammensetzung $C_{17}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$ durch Stickstoffbestimmung kontrolliert.

24) Aus den im Abschn. 20 dargelegten Gründen wurde zum Vergleich das aus *p*-Toluolhydrazo-*o*-kresetol hervorgehende *o*-Semidin — 4,4'-Dimethyl-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin, Formel VI (Abschn. 20) —, das schon früher beschrieben worden ist¹⁾, von neuem hergestellt.

Hierbei wurde für das an der Luft leicht veränderliche Amin ein höherer Schmelzpunkt — $89-90^\circ$ — beobachtet als früher (76°). Daher wurde die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}ON_2$ nochmals durch Stickstoffbestimmung kontrolliert. Zudem wurden für sein Schwefelkohlenstoffderivat und die ihm zugehörige Stilbazoniumbase die früheren Angaben genau bestätigt gefunden.

Aus diesem Semidin wurde nun durch Kochen mit Ameisensäure sein Methenylderivat — 5-Methyl-1-[*p*-tolyl]-6-äthoxy-benzimidazol

— bereitet. Im Gegensatz zu dem krystallisationsträgen Isomeren, das am Schluß des Abschn. 23 beschrieben ist, krystallisierte es außerordentlich leicht aus ver-

¹⁾ Diese Annalen 287, 201—203 (1895).

dünntem Alkohol in feinen Nadeln, die sich zu strahligen Aggregaten anordnen; es schmilzt bei $102,5^{\circ}$. Sein Hydrochlorid ist in Salzsäure schwer löslich, sein Nitrat schon in Wasser schwer löslich. Sein Pikrat krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 228° , also etwa 40° höher als das Pikrat jener äthylierten Methenylverbindung, zu deren Vergleich die Versuche unternommen wurden.

Die Verschiedenheit der beiden äthoxylhaltigen Methenylverbindungen erhellt daraus deutlich. Zudem sei noch hervorgehoben, daß jene krystallisationsträge harzige Methenylverbindung, welche das Pikrat vom Schmelzp. $186\text{--}187^{\circ}$ liefert, tagelang mit Kryställchen der bei $102,5^{\circ}$ schmelzenden, eben beschriebenen Methenylverbindung in Berührung gelassen wurde und auch hierbei keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

25) Das *p*-Semidin, das bei der in Abschn. 22 geschilderten Aufarbeitung als wohl krystallisiertes, in Wasser schwer lösliches Hydrochlorid erhalten wurde, krystallisiert auch in freiem Zustand — durch Natriumsulfit aus der Lösung des Hydrochlorids in viel Wasser abgeschieden — leicht. Die vollständige Analyse (C, H, N) führte zur sauerstofffreien Formel $C_{14}H_{16}N_2$ des **2,4'-Dimethyl-4-amino-diphenylamins** (s. Formel VII in Abschnitt 20). Aus Ligroin wird es in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. $78,5^{\circ}$ erhalten; es ist — außer in den üblichen organischen Lösungsmitteln — auch in heißem Wasser löslich und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Seine verdünnte salzsaure Lösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von konz. Salzsäure erst nach längerem Stehen verschwindet. Natriumnitrit läßt in der verdünnten salzsauren Lösung eine tief karminrote Färbung entstehen, die langsam verblaßt und schließlich durch grünliches Orange in liches Hellgelb übergeht. Wie hierdurch die *p*-Semidin-Natur angezeigt wird, so auch durch das Verhalten des freien Amins beim Schütteln mit

Bleisuperoxyd in ätherischer Lösung; die Lösung färbt sich tief gelb und hinterläßt beim Verdunsten einen roten Rückstand, dessen tief blauviolette Eisessiglösung durch Zinkstaub entfärbt wird. Die schwefelsaure Lösung des Amins, mit Kaliumdichromat gekocht, zeigt deutlich den stechenden Chinongeruch.

Endlich wurde noch das *Salicylaldehydderivat* $C_{21}H_{20}ON_2$ $= CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ dargestellt und in seiner Zusammensetzung durch Stickstoffbestimmung bestätigt. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei $116,5^\circ$ und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder gespalten.

6. Umlagerung des 4-Brom-4'-acetoxy-hydrazobenzols.

26) Auch dieses Beispiel läßt die Leichtigkeit hervortreten, mit der bei der Hydrazoumlagerung die para-ständige Acetoxygruppe vollständig abgestoßen wird. Denn als Umlagerungsprodukt wurde ein *p*-Semidin erhalten, für das nach seiner Zusammensetzung und Entstehung nur die Formel:

des *4'-Brom-4-amino-diphenylamins* in Betracht gezogen werden kann. Freilich bildet es sich nur in geringer Menge (isoliert wurden etwa 5 Proz.); denn trotz vorsichtiger Reduktion wurden mindestens etwa 70 Proz. des 4-Brom-4'-acetoxy-azobenzols, das als Ausgangsmaterial diente, gespalten.

Daneben wurden Anzeichen für die Bildung eines *o*-Semidins beobachtet.

Die Versuche sind ebenso, wie diejenigen des vorigen Kapitels, von Herrn J. Pelzer ausgeführt und in seiner Dissertation¹⁾ eingehender beschrieben.

¹⁾ Vgl. die in Fußnote 1, S. 177 zitierte Dissertation, S. 3–8.

27) Die *Umlagerung* wurde — unter Anwendung von 4-Brom-4'-acetoxy-azobenzol¹⁾ — in derselben Weise vorgenommen, wie dies in Abschn. 22 für 3',4-Dimethyl-4'-acetoxy-azobenzol angegeben ist. Der Azokörper löst sich dabei nicht völlig auf, sondern es schied sich beim Eintragen jeder Portion sofort ein grauer krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Stehen über Nacht noch vermehrte. Er besteht zum größten Teil aus dem Zinndoppelsalz des durch Spaltung gebildeten *p*-Bromanilins, enthält aber als Beimengung geringe Mengen eines *o*-Semidins; denn aus der nach dem Entzinnen daraus mit Natriumsulfit ausgefällten Aminfraktion konnte durch Kochen mit Benzil und einigen Tropfen Salzsäure in alkoholischer Lösung und übliche Aufarbeitung²⁾ ein Präparat vom allgemeinen Verhalten der Stilbazoniumbasen erhalten werden.

Die von diesem ersten Zinndoppelsalz-Anschuß befreite Mutterlauge wurde mit zwei Drittel ihres Volums Wasser versetzt, wodurch Abscheidung eines zweiten Zinndoppelsalz-Anschusses in bedeutender Menge erzielt wurde. Man löste es in wenig heißem Wasser, versetzte die Lösung mit Natronlauge bis zur Auflösung der Zinnhydroxyde und schüttelte dann mehrfach mit Äther aus. Der Äther hinterläßt nach dem Abdestillieren das *p*-Semidin, das durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt wird. Die Ausbeute an *p*-Semidin betrug indessen kaum 5 Proz. des angewendeten Azokörpers.

28) Das *p*-Semidin — **4'-Brom-4-amino-diphenylamin** — krystallisiert aus Ligroin in farblosen derben Nadeln, schmilzt bei 93,5° und färbt sich bei längerem Liegen an der Luft bräunlich. Sein Hydrochlorid ist sehr schwer löslich in Wasser, ebenfalls sein Sulfat.

¹⁾ Vgl. Hewitt, Moore, Pitt, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2116 (1898).

²⁾ Vgl. diese Annalen 287, 134—135 (1895).

0,1714 g gaben 17,15 ccm Stickgas bei 26 u. 750 mm Druck.
 0,0859 g „ 0,0610 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_2Br$	Gef.
N	10,67	10,96
Br	30,38	30,21

Als *p*-Semidin erwies es sich durch die folgenden Reaktionen:

Die verdünnte salzsaure Lösung gibt mit einem Tropfen Nitritlösung eine dunkelrote Färbung, die durch Orange in Hellgelb übergeht, während die Flüssigkeit klar bleibt. Mit Eisenchlorid gibt sie zuerst eine blau-violette Färbung, die in Kirschrot umschlägt; durch Zusatz von konz. Salzsäure tritt dann Entfärbung ein. Die schwefelsaure Lösung entwickelt beim Kochen mit Kaliumdichromat starken Chinongeruch. Die ätherische Lösung färbt sich auf Zusatz von Bleisuperoxyd hellgelb und hinterläßt dann einen Rückstand, dessen Eisessiglösung rotviolett ist und durch Zinkstaub entfärbt wird.

Sodann wurde noch das *Salicylaldehydderivat* $Br.C_6H_4.NH.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$ hergestellt, das aus Alkohol in gelben Blättern anschießt und bei 172° schmilzt.

0,1758 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{15}ON_2Br$	Gef.
N	7,65	7,75

Über 4'-Brom-4-amino-diphenylamin liegen schon Angaben¹⁾ vor, nach denen es bei 79° bzw. $75,5-76^\circ$ schmelzen soll; es war aber nur als Nebenprodukt in äußerst geringen Mengen erhalten worden, die genügende Reinigung wohl nicht zuließen. Abgesehen von dem höheren Schmelzpunkt (93°), der sich daraus erklärt, daß das an der Luft veränderliche Amin, da es uns in etwas größerer Menge zur Verfügung stand, besser gereinigt werden konnte, stimmen die obigen Beobachtungen mit den früheren Befunden überein.

¹⁾ Jacobson u. Grosse, diese Annalen **303**, 329—330 (1898).
 Bamberger, Ham, diese Annalen **382**, 112 (1911).

7. Umlagerung des 4-Methyl-4'-dimethylamino- hydrazobenzols.

29) Die Umlagerung des in der Überschrift genannten Hydrazokörpers wurde durch direkte Reduktion des entsprechenden Azokörpers (p-Toluolazodimethylanilin) mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt und ergab in reichlicher Menge (neben Spaltungsprodukten) ein isomeres Amin, das sich durch seine Reaktionen als *o*-Semidin erwies. Unter den beiden hiernach möglichen Formeln:

wurde die erste als zutreffend erkannt; denn das erhaltene *o*-Semidin konnte durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr (unter Abspaltung des Dimethylaminrestes) in 3,4-Diamino-toluol und Hydrochinon zerlegt werden. Es wurden keine Anzeichen beobachtet, daß sich daneben das *o*-Semidin der Formel II bildet.

Die Versuche sind von meinem Schüler Herrn D. R. Boyd ausgeführt und von ihm bereits mit meinem Einverständnis ausführlich in der Zeitschriftenliteratur beschrieben. Auf diese Veröffentlichung¹⁾ sei daher bezüglich des Ganges der Untersuchung und der Eigenschaften des Semidins und seiner Derivate verwiesen.

8. Umlagerung des 4-Äthoxy-4'-dimethylamino- hydrazobenzols.

30) Die Untersuchung führte in diesem Fall zu einem völlig analogen Ergebnis, wie in dem Beispiel des vorangehenden Kapitels. Es entstand neben Spaltungs-

¹) Journ. chem. Soc. 65, 879 (1894).

produkten reichlich ein *o*-Semidin, für das sich die Formel I (s. u.) als zutreffend erwies. Auch hier hatte

also nicht derjenige Benzolkern, welcher die basische Dimethylaminogruppe als Parasubstituenten enthält, das für die Sprengung der Hydrazogruppe nötige Wasserstoffatom hergegeben, sondern der andere Benzolkern, dessen Parasubstituent indifferenten Charakter (CH_3 in Kap. 7, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ hier) besitzt.

Diese Struktur des *o*-Semidins wurde auf synthetischem Wege bewiesen. Durch Einwirkung von *p*-Aminodimethylanilin auf 1-Chlor-3,4-dinitro-benzol stellte man den Nitrokörper der Formel II (s. o.) dar; als man dann in II das Chlor durch Äthoxyl ersetzte und darauf die Nitrogruppe reduzierte, gelangte man zu einem Amin, das sich identisch erwies mit dem durch die Hydrazo-Umlagerung gebildeten *o*-Semidin.

Herr Wl. Sachs hat die Versuche ausgeführt, und in seiner Dissertation¹⁾, welche die ausführliche Beschreibung und die analytischen Belege enthält, mitgeteilt.

31) Das als *Ausgangsmaterial* dienende 4-Äthoxy-4'-dimethylamino-azobenzol $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{ON}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ wurde in guter Ausbeute aus diazotiertem salzsauren *p*-Phenetidin und salzsaurem Dimethylanilin gewonnen, indem man die miteinander vereinigten Lösungen mit Natriumacetat versetzte. Es krystallisiert aus Benzol

¹⁾ „Über die Reduktion des Phenetolazodimethylanilins und des *m*-Xylolazodimethylanilins“ (Bern 1895), S. 18–34.

in vierseitigen schiefwinkligen Täfelchen von glänzend brauner Farbe, schmilzt bei 149—150° und löst sich leicht in heißem Alkohol; von Eisessig wird es mit rot-violetter, von Salzsäure mit tiefvioletter Farbe aufgenommen. Das salzsaure Salz bildet nach dem Trocknen eine filzartige, aus mikroskopischen Härchen bestehende, intensiv metallglänzende, blaue Masse.

32) Zur Umlagerung wurden 5 g dieses Azokörpers (fein zerrieben) in 35 g schwach erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung (aus 40 g Zinnchlorür und 100 ccm Salzsäure von 38 Proz.), allmählich eingetragen. Die durch ausgeschiedenes Zinndoppelsalz getrübbte Reaktionsmischung wurde dann in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt. Hierauf schüttelte man mit Äther aus und destillierte den Rückstand der ätherischen Lösung, der in seinem Gewicht dem angewendeten Azokörper gleichkam, unter 32 mm Druck; zwischen 190° und 210° (Badetemperatur) destillierten die Spaltungsprodukte ab, während nun das Umlagerungsprodukt in öligor Form zurückblieb.

Unter diesen Bedingungen wurden annähernd 50 Proz. rohes Umlagerungsprodukt neben 50 Proz. Spaltungsprodukten erhalten. Führt man aber die Reduktion des Azokörpers in Gegenwart von Alkohol aus, so war die Spaltung viel bedeutender (gegen 70 Proz.).

33) Jenes ölige Umlagerungsprodukt enthält ein Amin — nach Formel I (Abschn. 30) als **5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-amino-diphenylamin** aufzufassen —, dessen Natur als *o*-Semidin durch die unten aufgeführten, aus dem Rohprodukt direkt gewonnenen, gut krystallisierbaren Derivate außer Zweifel gestellt wird. Aber es war selbst nicht zum Krystallisieren zu bringen. Diese Abneigung gegen die Krystallisation ist nicht allein auf Beimengungen zurückzuführen, die etwa außer ihm bei der Umlagerung entstehen (vgl. den letzten Absatz von Abschn. 34). Denn auch als es aus dem prächtig krystallisierten Salicylaldehydderivat (s. u.) durch Säure-

spaltung regeneriert wurde, kam es aus Ligroin der Hauptmenge nach harzig heraus; nur wenige Kryställchen schieden sich daneben ab, die zur Feststellung der Eigenschaften nicht genügten.

Das Methenylderivat — 1-[*p*-Dimethylaminophenyl]
6-äthoxy-benzimidazol

— wurde durch 4 stündiges Kochen jenes Rohproduktes mit 10 Tln. Ameisensäure bereitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Alkalisieren mit Soda und Ausäthern kam es ölig aus seiner ätherischen Lösung heraus. Durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure schaffte man zunächst Verunreinigungen fort und erhielt dann das Pikrat in schönen grüngelben Nadeln. Als dieses Pikrat nun mit Ammoniak zersetzt wurde, krystallisierte die Methenylverbindung sofort aus Ligroin in Nadelchen. Sie schmilzt bei 141—143° und löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure. In der salzsauren Lösung erzeugt Quecksilberchlorid zunächst eine Trübung dann scheiden sich farblose Stäbchen eines Doppelsalzes ab, die sich zu baumartigen Gebilden vereinigen.

Die Stilbazoniumbase — 2,3-Diphenyl-1-[*p*-dimethylaminophenyl]-2-oxo-7-äthoxychinoxalindihydrid-(1,2)

— wurde in üblicher Weise¹⁾ durch Kondensation mit Benzil bereitet. Die aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak ausgefällte Base wurde beim Auskochen mit Alkohol allmählich schwerer löslich. Sie krystallisiert aus Alkohol in feinen kanariengelben Nadeln, schmilzt bei 187—190° und löst sich schwer in Alkohol, Äther

¹⁾ Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).

und Ligroin, leicht dagegen in Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit prächtig karminroter Farbe, die auf Wasserzusatz plötzlich in Gelb umschlägt.

Als man das rohe Umlagerungsprodukt (1 Tln.) mit 10 Tln. Alkohol und 0,5 Tln. Salicylaldehyd 4 Stunden unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade erhitzt hatte, schied sich beim Abkühlen eine krystallinische Kruste ab, die teils aus goldgelben Blättchen, teils aus schmutzigweißen Krystallwarzen bestand. Der gelbe Stoff ließ sich vermöge seiner erheblich größeren Löslichkeit in warmem Alkohol leicht von dem weißen trennen. Er erwies sich als ein Salicylaldehydderivat, während der weiße Stoff das dazu gehörige Salicylsäurederivat ist. Dieses gegenseitige Verhältnis wird dadurch bewiesen, daß der gelbe Stoff beim Kochen in Alkohol mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd unter Schwärzung des Quecksilberoxyds und Entfärbung seiner gelben Lösung in den weißen Stoff übergeführt wird¹⁾.

Das *Salicylaldehydderivat* $C_{23}H_{25}O_2N_8$ krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen goldgelben Blättchen mit grünem metallischem Reflex, schmilzt bei 141,5–142,5° und löst sich leicht in warmem Alkohol mit goldgelber Farbe, auch in Äther sehr leicht, schwerer in Ligroin. Erwärmt man seine gelbe Lösung in verdünnter Schwefelsäure, so wird sie farblos, indem der Geruch des Salicylaldehyds auftritt. Das nach dem Abtreiben des Aldehyds mit Wasserdampf durch Soda abgeschiedene *o*-Semidin war — wie schon oben erwähnt ist — nicht zum Krystallisieren zu bringen; an der so erhaltenen Probe wurde indes noch das charakteristische Verhalten der salzsauren Lösung gegen Eisenchlorid beobachtet, das auch das einfachste äthoxylhaltige *o*-Semidin auszeichnet²⁾: zunächst intensive Rotfärbung, die nach Zusatz von konz. Salzsäure in Violett umschlägt.

Das *Salicylsäurederivat* — 1-[*p*-Dimethylaminophenyl]-2-[*o*-oxyphenyl]-6-äthoxy-benzimidazol

¹⁾ Vgl. dazu diese Annalen 303, 303–304 (1898).

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 996 (1892).

— krystallisiert aus Benzol in weißen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 182—183° und ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol leicht löslich. Es löst sich in Mineralsäuren ohne Färbung; kocht man diese Lösung, so wird ein Geruch nicht wahrgenommen, und man erhält bei nachherigem Neutralisieren mit Soda die Verbindung unverändert zurück. Sie ist also im Gegensatz zum Aldehydderivat durch Säuren nicht spaltbar.

34) Für den *Strukturnachweis* wurde, wie in Abschn. 30 angekündigt ist, zunächst das 5-Chlor-4'-dimethylamino-2-nitro-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl$ (Formel II in Abschn. 30) dargestellt. Die Reaktion des 1-Chlor-3,4-dinitro-benzols (1 Molgew.) mit *p*-Aminodimethylanilin (3 Molgew.) verläuft viel heftiger, als die entsprechende Reaktion mit Monaminen¹⁾; sie muß sehr vorsichtig gehandhabt werden, wenn sie nicht gar zu stürmisch werden soll. Man erwärmte das Gemisch im lauwarmen Wasserbade, bis ein in das Gemisch eingesetztes Thermometer durch rasches Steigen den Beginn der Reaktion anzeigte; dann mäßigte man sie durch sofortiges Einstellen des Kolbens in Eiswasser. Nach kurzer Zeit war das Gemisch nun erstarrt. Durch verdünnte Essigsäure löste man darauf das unveränderte Aminodimethylanilin und dessen Diazaminoderivat. Der in verdünnter Essigsäure nicht lösliche Rückstand ist das Chlornitroamin der Formel II; er wurde mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet prächtige rotbraune Nadelchen, schmilzt bei 181° und löst sich leicht in Benzol, viel schwerer in Alkohol. Sie löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, in verdünnter Essigsäure dagegen auch beim Erwärmen kaum.

Der Austausch des Chlors geht leicht und vollständig beim Kochen (1½–2 Stunden) mit Natriumäthylat in

¹⁾ Vgl. Laubenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 771 (1876).

absolutem Alkohol vor sich. Schon während des Siedens scheidet sich das 5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-nitro-diphenylamin

aus. Es krystallisiert aus Ligroin in dunkelbraunen scharfbegrenzten Kryställchen, schmilzt bei 122—123° und löst sich in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer. Verdünnte Salzsäure löst mit goldgelber Farbe. In Natronlauge ist es unlöslich.

Dieser Nitrokörper wurde nun durch andauerndes Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von etwas Alkohol am Rückflußkühler zum 5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-amino-diphenylamin reduziert. Auch hier blieb dieses *o*-Semidin beim Abdestillieren seiner ätherischen Lösung in öligor Form zurück und konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden (vgl. den Anfang von Abschn. 33). Aber es konnte mit dem durch Umlagerung gebildeten *o*-Semidin durch Darstellung der Derivate einwandfrei identifiziert werden. Die Stilbazoniumbase wurde mit dem Schmelzp. 187—190°, das Salicylaldehydderivat (auch durch Stickstoffbestimmung kontrolliert) mit dem Schmelzp. 141,5—142,5°, das daraus durch Oxydation mittels Quecksilberoxyds bereitete Salicylsäurederivat mit dem Schmelzp. 182—183° erhalten. Bemerkt zu werden verdient, daß bei der Kondensation mit Salicylaldehyd zunächst nur das Aldehydderivat, nicht daneben das Säurederivat beobachtet wurde (vgl. dagegen den drittletzten Absatz von Abschn. 33); man kann also daraus schließen, daß in dem rohen Umlagerungsprodukt (vgl. Abschn. 32) sich noch ein Stoff befindet, welcher die partielle Oxydation des Aldehydderivats zum Säurederivat bewirkt.

9. Versuche zur Umlagerung von *N*-Derivaten des 4,4'-Diamino-hydrazobenzols.

35) In der Dissertation des Herrn H. L. Fulda¹⁾ sind Versuche beschrieben, bei denen die folgenden Abkömmlinge des zweifach parasubstituierten Azobenzols:

a) 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol²⁾ $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$,

b) 4-Acetamino-4'-dimethylamino-azobenzol³⁾ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$,

c) 4,4'-Bis-dimethylamino-azobenzol⁴⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$

der vorsichtigen Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen worden sind. Es wurden aber stets nur Spaltungsprodukte (*p*-Phenylendiamin bzw. *p*-Aminoacetanilid und *p*-Aminodimethylanilin) isoliert, ohne daß Anzeichen für die gleichzeitige Bildung von Umlagerungsprodukten beobachtet wurden.

Besonders stark ist die Spaltbarkeit bei der Verbindung c). Sie erleidet quantitative Spaltung bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Bedingungen (allmähliches Eintragen bei etwa 60°), unter denen die weniger symmetrisch gebauten, gleichfalls den Dimethylaminrest tragenden Azokörper:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (vgl. Abschn. 29),
 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (vgl. Abschn. 30 ff.)

¹⁾ „I. Über einige zweifach parasubstituierte Derivate des Azobenzols. II. Über para-Toluolazometaxylenol“ (Heidelberg 1896), S. 13—22.

²⁾ Wir stellten diese Verbindung durch Verseifen ihres Acetylderivates b mit alkoholischer Kalilauge dar und fanden den Schmelzpunkt 186—187° in Übereinstimmung mit Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2994 (1887).

³⁾ Gewonnen aus diazotiertem *p*-Aminoacetanilid und Dimethylanilin. Schmelzp. 223—224°. Meldola, der es auf anderem Wege erhielt (Journ. chem. soc. 45, 108 [1884]) gibt 217° an.

⁴⁾ Dargestellt nach Lippmann u. Lange, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2136 (1880).

nur etwa zur Hälfte gespalten werden. Auch bei dem Versuch, sie mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr zur entsprechenden Hydrazoverbindung zu reduzieren, trat quantitative Spaltung ein. Es zeigt sich hierin wieder, wie sehr symmetrischer Bau die Spaltbarkeit der parasubstituierten Azokörper erhöht¹⁾.

10. Umlagerung von β,β' -Hydrazonaphthalin.

36) In der Einleitung (Abschn. 2) ist auseinander-gesetzt worden, warum dieser Fall zur Ergänzung der von Meisenheimer und Witte²⁾ veröffentlichten Beobachtungen nochmals bearbeitet wurde.

Die Versuche, welche mein Assistent, Herr Dr. H. Jost, anstellte, zeigen, daß auch unter den Bedingungen, die bei meinen Untersuchungen für zweifach parasubstituierte Azo- bzw. Hydrazokörper der Benzolreihe stets eingehalten wurden, — Behandlung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung — aus dem β,β' -Azonaphthalin nicht ein *o*-Semidin entsteht, sondern dasselbe Amin, das Meisenheimer und Witte durch Umlagerung in essigsaurer und in alkalischer Lösung erhielten. Daß dieses Amin entsprechend der Ansicht der genannten Autoren als diprimäres Diamin — also als 2,2'-Diamino-dinaphthyl-(1,1') — aufzufassen ist, wurde noch durch sein Verhalten gegen Anisaldehyd bestätigt; denn es lieferte ein Kondensationsprodukt, das zwei Aldehydreste enthält und beim Kochen mit Säure diese beiden Aldehydreste wieder unter Rückbildung des ursprünglichen Diamins abspaltet (Abschnitt 38).

37) Das für die Versuche benötigte β,β' -Azonaphthalin (Schmelzp. 208°) wurde bequem nach dem Verfahren von M. Lange³⁾ erhalten. Zur Umlagerung suspendierten

¹⁾ Vgl. diese Annalen 287, 115—117 (1895).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4154—4156, 4159, 4161 (1903); vgl. auch Bucherer, M. Schmidt, J. pr. [2] 79, 400 (1909).

³⁾ D.R.P. 78225 (Frdl. 4, 1017).

wir 5 g dieses feingepulverten Azokörpers in 50 ccm heißem Alkohol, gaben allmählich 80 g salzsaure Zinnchlorürlösung (aus 40 g krystallisiertem Zinnchlorür und 100 ccm Salzsäure von 38 Proz.) und erhielten etwa eine Viertelstunde in schwachem Sieden. Dann gossen wir von dem geringen Bodensatz ab, dampften auf etwa die Hälfte ein und stellten in Eis. Das reichlich abgeschiedene Zinndoppelsalz wurde in 100 ccm heißen Wassers unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und in der warmen Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus der vom Schwefelzinn filtrierten Lösung erhielten wir durch Fällung mit Soda 3 g eines weißen Niederschlags, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol 2 g reines 2,2'-*Di-amino-dinaphthyl-(1,1')* — durch Mischschmelzpunkt (190°) mit einem nach Meisenheimer und Witte aus β, β' -Azonaphthalin in Eisessig durch Zinkstaub bereiteten Präparat identifiziert — lieferte. Es gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine goldgelbe klare Lösung, die mit alkalischer α -Naphthol-Lösung einen schmutzigen roten Niederschlag erzeugt.

Dieses Diamin ist also das wesentliche Produkt der Reaktion. Wenn wir nur 40 Proz. in reiner Form isolierten, so liegt dies daran, daß sich ihm bei der Reaktion bzw. während der Aufarbeitung durch sekundäre Veränderung (Abspaltung von NH_3) das Dinaphthylenimin beimengt, dessen Gegenwart in manchen Fraktionen durch die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure deutlich angezeigt wurde. Meisenheimer und Witte haben diese Umwandlung quantitativ durch Erhitzen des trockenen Hydrochlorids bewirkt; sie geht partiell wohl auch in der warmen salzsauren Lösung vor sich. Wir haben beobachtet, daß auch bei der Reduktion des β, β' -Azonaphthalins mit Eisessig und Zinkstaub (nach Meisenheimer und Witte) neben dem Diaminodinaphthyl eine beträchtliche Menge (etwa 20 Proz.) des Dinaphthylenimins (durch Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung identifiziert) entsteht.

38) Zur Darstellung des 2,2'-Bis-[*p*-methoxybenzylidenamino]-dinaphthyls-(1,1') $[\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7]_2$, lösten wir 1 g Diaminodinaphthyl durch längeres Kochen in 50 g Alkohol, gaben 5 g Anisaldehyd hinzu, kochten 3 Stunden und engten dann auf etwa ein Drittel ein. Die nach einiger Zeit ausgefallenen hellgrauen Krystalle wurden zerrieben und mit 100 ccm Alkohol eine halbe Stunde gekocht, wobei nur ein geringer Teil in Lösung ging; den Rückstand lösten wir in etwa 15 ccm heißem Chloroform. Als nun zur filtrierten Chloroformlösung etwa 35 ccm Methylalkohol gesetzt wurden, schied sich 1 g der reinen Verbindung als gelbes krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop durchsichtige, scharf begrenzte, dicktaflige Krystalle) aus. Schmelzp. 194—195°. Leicht löslich in heißem Chloroform, Benzol und Aceton; fast unlöslich in Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol.

0,2717 g gaben 0,8240 CO_2 und 0,1361 H_2O .

0,2471 g „ 12,45 ccm Stickgas bei 19° u. 751 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.
C	82,60	82,70
H	5,39	5,60
N	5,37	5,70

Läßt man verdünnte Mineralsäure auf die Verbindung in warmer alkoholischer Lösung wirken, so wird das Diaminodinaphthyl (durch Mischschmelzpunkt identifiziert) zurückgewonnen.

B. Nachträge zur Umlagerung von einfach parasubstituierten Hydrazoverbindungen.

39) Die Nachträge zu früheren Untersuchungsreihen, die ich im folgenden mitteile, betreffen zwei Fälle, in denen außer einem Parasubstituenten andere Substituenten in Meta- bzw. Orthostellung zur Hydrazogruppe zugegen sind. Solche Fälle waren schon früher von mir häufig geprüft¹⁾, und es hatte sich dabei gezeigt, daß der Parasubstituent seinen Einfluß auf die Richtungen, welche der Umlagerungsvorgang einschlägt, in qualitativer Hinsicht stets beibehält, daß aber die in anderen Stellungen vorhandenen Substituenten das quantitative Verhältnis der verschiedenen, nebeneinander verlaufenden Vorgänge

¹⁾ Vgl.: diese Annalen 287, 97 (1895); 369, 1 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. 27. 2703 (1894); 29, 2685 (1896); 36, 3857 (1903).

wesentlich verändern können. Abstoßungen von Nicht-parasubstituenten waren bisher nicht beobachtet worden.

Das erste Beispiel, über das ich unten berichte, verdient nun deshalb einige Beachtung, weil bei ihm Abstoßung eines in Metastellung befindlichen Carboxyls¹⁾ eintritt, ohne daß dessen Platz in anderer Weise beansprucht wird. Das zweite Beispiel bringt eine Kombination von paraständiger Acetaminogruppe mit nicht-paraständigen Methyl-Gruppen; bei ihm treiben die Methyle die Umlagerung in eine Richtung, die bei alleiniger Gegenwart jenes Parasubstituenten nicht aufgesucht wird.

1. Umlagerung von 4-Methoxy-hydrazobenzol-3-carbonsäure.

40) Die Reduktion von 4-Methoxy-azobenzol-3-carbonsäure (Formel I, s. unten) mit Zinn und Salzsäure ergab als einzig faßbares Umlagerungsprodukt das *o*-Semidin II

(5-Methoxy-2-amino-diphenylamin). Das Carboxyl war also abgestoßen. Es erscheint dies auffällig, da bei der Re-

¹⁾ Über Abspaltung von paraständigem Carboxyl vgl. diese Annalen 303, 389 (1898).

Ich benutze diese Gelegenheit, um ein von mir, diese Annalen 367, 329 (1909), betreffs der *Azobenzolcarbonsäuren* begangenes Versäumnis nachzuholen. Ich habe daselbst die *meta*-Säure als neu beschrieben; sie war aber zu jener Zeit schon von Freundler [Compt. rend. 143, 910; Bull. soc. chim. [4] 1, 220 (1907)] auf einem anderen, als dem von mir eingeschlagenen Wege erhalten worden, und ich hätte daher die Veröffentlichung von Freundler zitieren sollen. Die Versuche freilich, auf die ich mich an jener Stelle stützte, waren schon viel früher außerhalb der Zeitschriftenliteratur in der Dissertation von A. Steinbrenk [„Über die Monocarbonsäuren des Azobenzols usw.“ (Heidelberg 1896)], S. 24—29 mitgeteilt worden.

duktion von 5-Nitro-salicylsäure $O_2N^5.C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^1$ mit dem gleichen Agens Aminosalicylsäure erhalten wird¹⁾, ohne daß daneben Bildung von Aminophenol bemerkt worden ist; auch ergibt die Reduktion der Benzolazosalicylsäure selbst, von der sich I als Methyläther ableitet, Aminosalicylsäure in guter Ausbeute²⁾.

Die Versuche sind ausführlicher in der Dissertation des Herrn M. Jaenicke³⁾ beschrieben.

41) Zur Darstellung des *Ausgangsmaterials* wurde 4-Oxy-azobenzol-3-carbonsäuremethylester⁴⁾ (Benzolazosalicylsäuremethylester) zunächst durch Methylierung (Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz oder Natriumsalz; in beiden Fällen nur mäßige Ausbeute) in 4-Methoxy-azobenzol-3-carbonsäuremethylester $C_6H_5.N_2.C_6H_3(O.CH_3).CO_2CH_3$ übergeführt. Colombano⁵⁾ hat inzwischen dieses Dimethylderivat direkt aus der Benzolazosalicylsäure durch Methylierung in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat gewonnen und beobachtete dafür den Schmelzp. 63—64°, während wir ihn etwas höher (65—67°) fanden. Als Nebenprodukt erhielt Colombano das Monomethylderivat — die 4-Methoxy-azobenzol-3-carbonsäure (Formel I, s. oben), die wir aus dem Dimethylderivat in guter Ausbeute durch Verseifen mit kochender wäßrig-alkoholischer Kalilauge bereiteten. Diese Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen hochroten Nadeln, schmilzt bei 167° (Colombano: 162—165°) und löst sich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin; aus ihrer Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch überschüssiges Natron ihr Natriumsalz gefällt.

42) Zur *Umlagerung* versetzten wir eine heiße Lösung von 10 g Methoxyazobenzolcarbonsäure in 70 ccm heißem Methylalkohol, in welche 4 g metallisches Zinn gebracht waren, allmählich mit Salzsäure, bis Entfärbung eingetreten war. Die vom unverbrauchten Zinn abgessene Lösung wurde dann mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und in der Wärme durch Schwefelwasserstoff entzinnt.

¹⁾ R. Schmitt, Zeitschr. f. Chemie 1864, 324; Beilstein, diese Annalen 130, 243 (1864); Hübner, diese Annalen 195, 18 (1879).

²⁾ A. Fischer, Schaar-Rosenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 81 (1899).

³⁾ „Über Reduktion des Benzolazoanisols und der Benzolazoanisolcarbonsäure“ (Heidelberg 1896), S. 19—29.

⁴⁾ Limpricht, diese Annalen 263, 228 (1891).

⁵⁾ R. A. L. [5] 16, II, 549 (1916).

Die entzinnte Lösung setzte, nachdem sie im Kohlendioxid-Strom auf etwa ein Fünftel eingeengt war, bei längerem Stehen — nötigenfalls nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure — einen Salzanschuß in silbergrauen Nadeln ab. Die aus diesem Anschuß durch neutrales Natriumsulfit in Freiheit gesetzte Base erwies sich als nicht einheitlich. Beim Auskochen mit Ligroin hinterblieb in sehr geringer, die nähere Untersuchung nicht zulassender Menge ein auch in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlöslicher Rückstand, der sich aber sowohl in verdünnter Essigsäure wie in Ammoniak löste, vermutlich also eine Aminosäure darstellte. Aus der Ligroinlösung aber krystallisierte das **5-Methoxy-2-amino-diphenylamin** (Formel II in Abschn. 40), das früher aus dem Benzolazoisol durch saure Reduktion erhalten worden war¹⁾; es wurde durch seinen Schmelzpunkt (73°), *N*-Bestimmung, die Eisenchloridreaktion und die Schmelzpunkte des Schwefelkohlenstoff- und des Salicylaldehydderivats (208° bzw. 132°) identifiziert. Auch von diesem Produkt wurden indessen nicht erhebliche Mengen erhalten (in reiner Form etwa 10 Proz.). Der größte Teil der angewandten Azocarbonsäure hatte Spaltung erlitten; die Wägung des hierdurch gebildeten Anilins ließ auf einen Spaltungsbetrag von 70—75 Proz. schließen.

2. Umlagerung von 2',3-Dimethyl-4-acetamino-hydrazobenzol.

43) Bei der Umlagerung des *p*-Acetamino-hydrazobenzols²⁾ war früher das entsprechende *p*-Semidin (4-Amino-4'-acetamino-diphenylamin) als einziges Umlagerungsprodukt in einer Ausbeute von etwa 25 Proz. erhalten worden; da daneben Spaltungsprodukte im Betrage von 62—63 Proz. nachgewiesen wurden, war fast vollständige Aufarbeitung erzielt. Es bot sich kein Anzeichen dafür, daß Umlagerung noch in anderer Richtung sich abspielt.

Bei dem in der Überschrift bezeichneten Homologen aber, das wir im Zustand des Entstehens aus dem zugehörigen Azokörper (Formel I, s. unten) untersuchten, beobachteten wir nun weit geringere Spaltungsneigung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2681 (1896).

²⁾ Diese Annalen 303, 363 (1898).

(etwa 18 Proz.). Wir konnten die Bildung des *p*-Semi-dins II zwar feststellen, aber nur in geringem Betrage (wenige Prozente). Dagegen bildete überraschenderweise ein Amin der Diphenylreihe das Hauptprodukt (etwa 65—70 Proz.). Wir haben über die Stellung seiner einzelnen Gruppen zur Verknüpfungsstelle der Benzolkerne zwar keine besondere Ermittlung eingeleitet; man darf ihm aber auch ohne eine solche wohl auf Grund sonstiger Erfahrungen die Formel III des *3',4'-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetamino-diphenyls* zuerteilen.

Die Methylene haben hier also bewirkt, daß die Diphenylumlagerung, die bei dem methylfreien *p*-Acetaminoazokörper völlig ausbleibt, in außerordentlich hohem Anteil eintritt. In erster Linie wird diese starke Wirkung wohl dem in der 3-Stelle befindlichen Methyl zuzuschreiben sein, welches das zu ihm paraständige Wasserstoffatom — in Formel I durch * bezeichnet — für die Wanderung zur Hydrazogruppe bereit macht.

Ausführliche Beschreibung der Versuche mit den analytischen Belegen findet man in der Dissertation von Herrn G. Lockemann¹⁾.

44) Das Ausgangsprodukt — *2',3'-Dimethyl-4-acetamino-azobenzol* (Formel I in Abschn. 42) — ist schon

¹⁾ „Über Amino- und Jodderivate von Homologen des Azobenzols“ (Heidelberg 1896), S. 20—40.

von G. Schultz¹⁾ beschrieben; wir fanden den Schmelzpunkt bei 186—187° (Schultz 185°).

Zur *Umlagerung* wurden 3 g mit 6 ccm Wasser verrieben und unter Eiskühlung allmählich mit 15 ccm Zinnchlorürlösung (aus 40 g Zinnchlorür und 100 ccm konz. Salzsäure) versetzt. Als sich das Gemenge, das von Zeit zu Zeit mit einem Pistill gründlich durchgerieben wurde, nach zweistündigem Stehen entfärbt hatte, wurde das abgeschiedene graue Zinndoppelsalz abgesaugt; es enthält das *p*-Semidin (vgl. Abschn. 45). Das Filtrat wurde allmählich unter Wasserkühlung mit starker Natronlauge versetzt; als die zuerst ausfallenden Zinnhydroxyde wieder in Lösung gingen, schied sich dann auf weiteren Zusatz von Natronlauge ein brauner schwammiger Klumpen ab. Dieser wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt und stellte dann eine wachsartige Masse dar, in welcher die rohe Diphenylbase (vgl. Abschn. 46) — das Hauptprodukt (65—70 Proz.) der Reaktion — vorliegt.

45) Das freie *p*-Semidin — **3,3'-Dimethyl-4-amino-4'-acetamino-diphenylamin** $C_{16}H_{19}ON_3$ (Formel II in Abschn. 43) — gewannen wir, indem wir jenes Zinndoppelsalz (vgl. Abschn. 44) in schwacher Salzsäure lösten und unter Kühlung Natronlauge bis zur ziemlich vollständigen Wiederauflösung der anfangs niederfallenden Zinnhydroxyde zusetzten, zunächst in harzigem schwam-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 17, 470 (1884). Zur Charakterisierung des *2',3'-Dimethyl-4-amino-azobenzols* (gewöhnlich „*o*-Amino-azotoluol“ genannt) hat Hr. Lockemann noch die folgenden beiden Aldehydderivate dargestellt:

Benzaldehydderivat $C_{21}H_{19}N_3 = C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$. Dunkelrote glänzende Säulchen. Schmelzp. 96—97°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in warmem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Äther und Ligroin.

Salicylaldehydderivat $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_4(CH_3) \cdot N_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Orangegelbe Nadelchen oder Blättchen. Schmelzp. 111—112°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol und kaltem Äther.

migen Zustand. Durch Auskochen mit Wasser und darauf folgende Krystallisation aus heißem Benzol erhielten wir es dann in weißen Kryställchen vom Schmelzpunkt 174—175°. Seine verdünnte salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Als *p*-Semidin erweist es sich dadurch, daß seine verdünnte salzsaure Lösung mit Nitritlösung eine intensiv rotviolette Färbung gibt, die nach einiger Zeit ohne Eintreten einer Trübung in Hellgelb übergeht, und daß seine schwefelsaure Lösung beim Kochen mit Kaliumdichromat Chinongeruch entwickelt, endlich durch die Zusammensetzung seines *Salicylaldehydderivats* $C_{23}H_{23}O_2N_2 = OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).NH.CO.CH_3$, das aus Alkohol in gelben Nadelchen krystallisiert und bei 185—186° schmilzt.

46) Die Diphenylbase — **3',4'-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetamino-diphenyl** (Formel III in Abschn. 43) — haben wir als solche nicht in analysenfähigem Zustand gewonnen. Wir stellten aber aus jenem rohen wachsartigen Produkt drei Derivate dar, durch deren Zusammensetzung es mit Sicherheit als primäres Diamin von der Formel $C_{16}H_{19}ON_3$ gekennzeichnet wurde. Das *Salicylaldehydderivat* (s. unten) wurde in so großer Ausbeute erhalten, daß dieses Diamin als der wesentliche Bestandteil jenes Rohprodukts angesehen werden darf.

Das Benzaldehydderivat $C_{30}H_{27}ON_3$ — **3',4-Dimethyl-2,4'-bis-[benzylidenamino]-5-acetamino-diphenyl** $C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(N:CH.C_6H_5).NH.CO.CH_3$ — scheidet sich aus Alkohol in gelblich-weißen Kryställchen vom Schmelzp. 204—205° ab.

Das *Salicylaldehydderivat* $C_{30}H_{27}O_3N_3$ — **3',4-Dimethyl-2,4'-bis-[*o*-oxybenzylidenamino]-5-acetamino-diphenyl** $HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(N:CH.C_6H_4.OH).NH.CO.CH_3$ — krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadelchen, schmilzt bei 239—240° und ist in heißem Benzol schwer, in heißem Alkohol leicht löslich.

Durch 7stündiges Kochen mit Eisessig wurde aus

dem wachsigem Rohprodukt das Acetylderivat, $C_{20}H_{23}O_3N_3$ — 3',4-Dimethyl-2,4',5-tris-[acetylamino]-diphenyl $CH_3.CO.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(NH.CO.CH_3)_2$ — bereitet. Es scheidet sich aus Eisessig bei langsamer Kristallisation in wasserhellen rautenförmigen Täfelchen ab, schmilzt bis 360° noch nicht und ist in heißem Alkohol leicht, in heißem Eisessig weniger leicht, in heißem Äther und Benzol nicht löslich.

C. Zur Umlagerung der nicht parasubstituierten Hydrazoverbindungen.

47) Sind beide Parastellen eines Hydrazokörpers unsubstituiert, so ist diejenige Art der Umlagerung, welche nach allen bisherigen Erfahrungen die bevorzugte ist, möglich: die Bildung einer „Benzidinbase“, d. h. eines diprimären 4,4'-Diamins der Diphenylreihe.

Die Frage, ob sie unter allen Umständen die bevorzugte bleibt, oder ob Gegenwart von Substituenten an Nichtparastellen (*o* oder *m*) die Umlagerung ganz oder teilweise in andere Richtung lenken kann, hat mich schon mehrfach beschäftigt¹⁾. Bei den bisher geprüften Fällen war ein irgend wesentlicher Einfluß der Nichtparasubstituenten nicht hervorgetreten. Denn stets wurden als Hauptprodukte Diamine der Diphenylreihe erhalten, die als Homologe bzw. Substitutionsprodukte des Benzidins angesehen werden dürfen; stellten sich auch Anzeichen ein, daß daneben Semidine entstehen, so zeigte doch die Aufarbeitung der Mutterlaugen, daß es sich höchstens um sehr geringe Mengen von ihnen handeln kann²⁾.

Noch nicht geprüft war der Fall des Vorhandenseins zweier Metasubstituenten in einem Kern, wie er z. B. in dem 3,5-Dimethyl-hydrazobenzol (Formel I,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2541 (1895); 36, 4069 (1903).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2557 (1895); 36, 4075—4076, 4080 bis 4082 (1903).

s. u.) vorliegt. Man konnte nun mit der Möglichkeit rechnen, daß gerade diese Substituentenverteilung die Benzidinumlagerung beeinträchtigen würde. Denn das Diamin, das in diesem Falle durch die sonst stets bevorzugte Art der Umlagerung entstünde, weist eine Anhäufung von Substituenten beiderseits der Kernverknüpfungsstelle auf (Formel II), und gegen das Zustandekommen

ähnlicher Atomgruppierungen hat sich in manchen Beobachtungen ein gewisser Widerstand erkennen lassen¹⁾. Unter den Formeln aber, welche sich bei anderen Arten der Umlagerung als möglich ergeben, besteht die Formel III

eines *p*-Semidins dadurch, daß sie jeder Nachbarstellung von Atomgruppen „ausweicht“.

Auf Grund dieser Erwägung habe ich mit meinen Assistenten — Herrn Dr. F. Hönigsberger und Herrn

¹⁾ Vgl. diese Annalen 287, 113—115, 118, 122. Ber. d. d. chem. Ges. 31, 893 (1898); 36, 3871—3872 (1903).

Dr. L. Huber — diesen Fall untersucht. Wir fanden aber durchaus keine Anzeichen für die Bildung eines Semidins, erhielten vielmehr in vortrefflicher Ausbeute ein Diamin der Diphenylreihe. Für dieses könnten zwar außer der Formel II noch die Formeln IV und V mit „Diphenylin“-Stellung der Aminogruppen in Betracht gezogen werden. Von ihnen haben wir IV ausgeschlossen,

indem wir unser Diamin zu 2,6-Dimethyldiphenyl entamidierten. Es bleibt also nur die Wahl zwischen II und V. Da gar kein Grund zu sehen ist, warum der methylfreie Kern des Hydrazokörpers I in der Hauptreaktion sein ortho-Wasserstoffatom statt des sonst immer hierfür bevorzugten para-Wasserstoffatoms zur Hydrazogruppe wandern lassen sollte, wird man auch V ausscheiden und das Umlagerungsprodukt gemäß II als 2,6-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl, also als Homologes des Benzidins, auffassen dürfen. Die Anhäufung der Methyl- um die Kernverknüpfungsstelle hat demnach die Benzidinumlagerung nicht erschwert, geschweige denn verhindert.

Für die Charakterisierung des Abbaukohlenwasserstoffs mußten zum Vergleich erst die beiden in Frage kommenden Diphenylhomologen — 2,6-Dimethyl- und 2,4-Dimethyl-diphenyl — durch Aufbaureaktionen hergestellt werden (Abschn. 52 u. 53).

Während ich mit der Niederschrift dieser Abhandlung beschäftigt bin, bringen die „Berichte“ Mitteilungen über ähnliche Versuche, welche Richard Meyer, Wilhelm Meyer und Taeger¹⁾ am 3,5,3',5'-Tetrabromhydrazobenzol (Formel VI) angestellt haben, also an

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 53, 2035, 2045 ff. (1920).

einem nichtparasubstituierten Hydrazokörper, der an sämtlichen meta Stellen substituiert ist. Das ihm entsprechende Benzidin (VII) enthält demnach die sämtlichen 4 ortho-Plätze zur Kernverknüpfungsstelle besetzt.

Eine gewisse Abneigung gegen das Zustandekommen dieser Gruppierung kann man aus den Beobachtungen der genannten Forscher ableiten, da sie fanden, daß jener Hydrazokörper der Umlagerung einen ganz ungewohnten Widerstand entgegensetzt. Wird die Umlagerung aber erzwungen, so ergibt sie zwei diprimäre Diamine der Diphenylreihe, von denen das eine in überwiegender Menge entsteht und daher gemäß VII als tetrabromiertes Benzidin aufgefaßt wird.

48) Für die *Darstellung des Ausgangsmaterials* kondensierten wir symm. *m*-Xylidin (1-Amino-3,5-dimethylbenzol) mit Nitrosobenzol zu 3,5-Dimethylazobenzol, das dann zur Hydrazoverbindung reduziert wurde.

Für die *Darstellung des symm. m-Xylidins* hat W. A. Noyes¹⁾ eine ausführliche Vorschrift gegeben, die auf der Nitrierung des asymm. Acet-*m*-xylids zu 5-Nitro-4-acetamino-1,3-dimethylbenzol, Verseifung dieses Nitroacetxylids, Entamidierung des entstandenen Nitroxylidins zu 5-Nitro-1,3-dimethylbenzol und Reduktion dieses Nitroxylols beruht. Wir haben sie in der ersten und dritten Phase vereinfachen können²⁾, ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen, und teilen daher unser Arbeitsverfahren mit. Man nitriert 100 g Acetxylid mit einem Gemisch von 200 g gewöhnlicher konz. Salpetersäure und 200 g rauchender Salpetersäure derart, daß man je 2—3 g in die Säure einträgt, bis die Temperatur von 35° erreicht ist, von nun an durch Einstellen in Wasser kühlt und weiter kleine Portionen unter stetem Umrühren und Erhaltung der Temperatur

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 20, 800 (1898).

²⁾ Nach dem Muster der in Meyer-Jacobsons Lehrb. d. organ. Chemie Bd. II, Tl. I (Leipzig 1902, S. 158—159) für *m*-Nitrotoluol gegebenen Vorschrift.

auf 35–40° einträgt; dann rührt man noch einige Minuten, läßt kurze Zeit stehen und gießt in viel Wasser. Das abgeschiedene Nitroacetylid wird filtriert, mit Wasser bis zur Entfernung der letzten Salpetersäurespuren gewaschen und durch 1–2stündiges Kochen mit 450 ccm starker Salzsäure (D: 1.19) verseift. Nach dem Filtrieren durch ein gehärtetes Filter wird das 5-Nitro-4-amino-1,3-dimethyl-benzol durch Zusatz von 3–4 Vol. Wasser ausgefällt. Man löst es nun in 5 Tln. Alkohol (96 Proz.), versetzt allmählich mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt nach dem Erkalten, während dessen eine Ausscheidung des Sulfats bei Vermeidung allzu starken Rührens nicht erfolgt, tropfenweise eine gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung (1,1 Molgew.) unter Umrühren hinzu; darauf erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, destilliert den größten Teil des Alkohols ab und treibt das symm. Nitro-m-xylol mit Wasserdampf über. Es wird auf dem Wasserbade einige Zeit mit verdünnter Natronlauge erwärmt, nach dem Filtrieren und Waschen einmal aus Alkohol kristallisiert und dann nach den Angaben von Noyes mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure reduziert.

Zur Gewinnung des 3,5-Dimethyl-azobenzols versetzten wir eine Lösung von 20 g Nitrosobenzol in 80 ccm Eisessig unter Wasserkühlung mit 23,4 g symm. m-Xylidin und überließen das braunrot gewordene Gemisch 24 bis 30 Stunden sich selbst. Dann brachten wir das Reaktionsprodukt, das reichlich Harz und violetten Farbstoff enthält, durch Wasser zur Abscheidung und schüttelten 4–5 mal mit Äther aus. Den aus den ätherischen Lösungen nach Abtreiben des Äthers erhaltenen, dunkelbraunen Rückstand behandelten wir im Ölbad von 130–150° so lange mit überhitztem Wasserbade von etwa 150°, bis nichts mehr überging. Das Destillat wurde, nachdem die darin enthaltene Essigsäure durch Soda neutralisiert war, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und abdestilliert. So erhielt man den Azokörper, frei von harzigen Beimengungen, als dunkelrotes Öl in einer Ausbeute von 45–50 Proz. der Theorie. Es wurde im Vakuum von 18–20 mm Druck destilliert und ging dabei (nach unbedeutendem Vorlauf) zwischen 190° und 200° über; auch das destillierte Öl ($D^{20} = 1,060$) erstarrte in einer Kältemischung nicht.

0,1632 g gaben 0,4771 CO_2 und 0,0961 H_2O .

0,1869 g „ 22,5ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Gef.
C	79,93	79,73
H	6,71	6,59
N	13,36	13,87

Wenn auch die Analyse ziemlich gut stimmte, so erwies sich doch, daß in dem so bereiteten Präparat noch keineswegs reines Dimethylazobenzol vorlag. Denn bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung wurde daraus neben anderen Produkten Benzidin in beträchtlicher Menge erhalten (1 g schwefelsaures Benzidin aus 5 g Azokörper!). Nun erschien Bildung von Benzidin aus 3,5 Dimethylazobenzol zwar nicht ganz unmöglich; sie hätte sogar — wie in einer demnächst folgenden zusammenfassenden Abhandlung dargelegt werden soll — großes theoretisches Interesse besessen. Aber wir hielten es doch für wahrscheinlicher, daß das Benzidin seine Entstehung einer Verunreinigung mit Azobenzol verdanke, das aus Nitrosobenzol sich bilden konnte, indem dieses auf das Xylidin oxydierend wirkte¹⁾. Diese Vermutung hat sich dann auch bestätigt. Denn durch weitere Reinigung jenes Azopräparats gelang es uns, die Benzidinbildung einzuschränken und schließlich ganz zu vermeiden. Es geht daraus hervor, daß man bei Anwendung der so bequemen Methode zur Herstellung von Azokörpern aus Nitrosokörpern und Arylaminen in bezug auf die Einheitlichkeit der gewonnenen Präparate vorsichtig sein muß.

Die Reinigung führten wir aus, indem wir den einmal im Vakuum destillierten Azokörper im Vakuum fraktionierten, den höher siedenden Anteil dann in die Hydrazoverbindung überführten und diese umkrystallisierten. Aus 25 g des obigen Azokörpers wurde z. B.

¹⁾ Vgl. dazu: Auwers, Röhrig, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 990 (1897). — Freundler, Jaillard, Compt. rend. 148, 289 (1909). — Bamberger, diese Annalen 420, 140 Anm. (1920).

bei der Destillation unter 17—19 mm Druck nach einem unter 190° übergehenden Vorlauf eine erste Fraktion von etwa 12 g zwischen 190° und 195°, eine zweite von etwa 8 g zwischen 195° und 198° aufgefangen; da bei 197,5° das Thermometer längere Zeit konstant blieb, darf man diese Temperatur als Siedepunkt des 3,5-Dimethylazobenzols betrachten.

Wir reduzierten nun 5 g der zweiten Fraktion in 25 ccm Alkohol, die mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser vermischt waren, mit 8 g Zinkstaub. Nach vollendeter Reduktion filtrierten wir in eine Mischung von 100 ccm Wasser mit 20 ccm Schwefligsäurelösung; beim Abkühlen in Eiswasser setzte sich das 3,5-Dimethyl-hydrazobenzol krystallinisch ab. Es krystallisierte aus Alkohol in langen, feinen, farblosen Nadeln, schmolz scharf bei 78—79° und änderte diesen Schmelzpunkt bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht mehr, während die Hydrazoverbindung aus nicht fraktioniertem Azokörper stets mit unscharfem Schmelzpunkt erhalten worden war und nur durch vielfaches Umkrystallisieren zu scharfem Schmelzen gebracht werden konnte. Die bei 78—79° scharf schmelzenden Präparate aber lieferten bei der Umlagerung (vgl. den nächsten Abschnitt) kein Benzidin mehr.

0,1525 g gaben (nach Dennstedt verbrannt) 0,4392 CO₂ und 0,1104 H₂O.

0,1477 g gaben nach Kjeldahl-Krüger NH₃, das zur Neutralisation 13,75 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄ verbrauchte.

0,1445 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂	Gef.
C	79,18	78,56
H	7,60	8,03
N	13,22	13,03 13,40

49) Unter Übergehung der Versuche, die an den ungereinigten — d. h. Azobenzol enthaltenden — Präparaten des 3,5-Dimethylazobenzols ausgeführt wurden, beschreibe ich hier nur den Verlauf der *Umlagerung*, wie wir ihn schließlich an der reinen, scharf bei 78—79°

schmelzenden Hydrazoverbindung beobachten. Wir versetzten eine Lösung von je 5 g Dimethylhydrazobenzol in 30 ccm warmem Alkohol allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6 g Zinnchlorür in 15 ccm 25prozentiger Salzsäure. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines Zinndoppelsalzes in prächtigen vierseitigen Platten, das nach 24 Stunden von der zinnhaltigen Mutterlauge abfiltriert wurde. Seine Lösung in 500 ccm Wasser wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, dann auf etwa das halbe Volum eingeeengt. Auf Zusatz von Soda fiel nun das im nächsten Abschnitt zu beschreibende Dimethyldiaminodiphenyl in einer Menge von 2,5 g aus; anfangs harzig, verwandelt es sich bald in ein Haufwerk feiner Nadeln und zeigte dann schon den Schmelzp. 120—122°, war also fast rein. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Ausäthern noch 0,3 g von den gleichen Eigenschaften erhalten.

Aus der zinnhaltigen Mutterlauge trieben wir, nachdem sie alkalisch gemacht war, die durch Spaltung entstandenen Amine mit Wasserdampf ab; sie waren in nur sehr geringer Menge vorhanden (0,2 g als Hydrochloride gewogen). Auch die mit Wasserdampf nicht flüchtige Aminfraktion, welche nun durch Ausäthern erhalten wurde und 1,8 g wog, erwies sich als das gleiche Dimethyldiaminodiphenyl. Zur Prüfung auf etwa beigemengte andere Amine wurde aus ihrer verdünnten salzsauren Lösung durch konz. Salzsäure ein Hydrochlorid-Anschuß gefällt. Sowohl aus dem in farblosen Nadeln ausfallenden Salz wie aus seiner Mutterlauge wurde das gleiche Amin erhalten, das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther auf den richtigen Schmelzpunkt kam, bzw. sich mit Benzaldehyd zum Dibenzalderivat vom Schmelzp. 199—200° kondensierte. Die Nitritreaktion gab bei keiner Fraktion Anzeichen für die Gegenwart eines Semidins.

Die Umlagerung hatte also ein einheitliches Diamin der Diphenylreihe in einer Ausbeute von etwa 95 Proz. ergeben.

50) **2,6-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl** (2,6-Dimethyl-benzidin) — Formel II in Abschn. 47 — krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in langen farblosen Nadeln, schmilzt bei 124° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Petroläther, nicht unbeträchtlich in heißem Wasser. Im Gegensatz zum Benzidin gibt seine verdünnte salzsaure Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure nicht alsbald einen Niederschlag eines schwer löslichen Sulfats; erst nach längerem Stehen scheidet sich das Sulfat in langen Spießen ab. Während ferner salzsaures Benzidin (ebenso auch *o*-Tolidin = 3,3'-Dimethyl-benzidin) in verdünnter wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat eine tiefblaue Färbung liefert¹⁾, die durch Salzsäure in Gelbrot umschlägt, durch Essigsäure oder viel Wasser aber wiederhergestellt wird, entfärbt die Lösung unseres salzsauren Diamins Kaliumpermanganat und färbt sich dabei selbst nur schwach gelb; nach Zusatz größerer Mengen von Kaliumpermanganat tritt dann Trübung ohne bemerkenswerte Färbung ein²⁾.

0,1684 g gaben 0,4904 CO₂ und 0,1116 H₂O.

0,1632 g „ 19,0 ccm Stickgas bei 18° und 768 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂	Gef.
C	79,18	79,41
H	7,60	7,41
N	13,22	13,53

Als primäres Diamin haben wir unser Umlagerungsprodukt noch durch sein Verhalten gegen Benzaldehyd gekennzeichnet.

Das Benzaldehydderivat — 2,6-Dimethyl-4,4'-bis-[benzylidenamino] diphenyl — scheidet sich nach kurzem Erwärmen von 1 Molgew. des Diamins mit 2,2 g Molgew.

¹⁾ Vgl. Saget, Chem. Zentralbl. 1902, II, 897.

²⁾ Ähnlich verhält sich 2-Methoxy-benzidin [Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4077 (1903)], während 3-Äthoxy-benzidin [Weinberg, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3176 (1887)] eine erst grüne, dann blaue Färbung unter Abscheidung eines Niederschlags gibt.

Benzaldehyd in Alkohol beim Erkalten ab. Aus Petrol-äther krystallisiert es in schwach gelben, haarfeinen Nadeln; Schmelzp. 199—200°.

0,1683 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2$	Gef.
N	7,23	7,57

51) Zur *Entamidierung* des im vorigen Abschnitt beschriebenen Benzidin-Homologen wandten wir, nachdem wir mit anderen Methoden nicht zum Ziele gelangt waren, das Verfahren von Mai¹⁾ an, mit dessen Hilfe Mai selbst schon aus Benzidin mit guter Ausbeute Diphenyl bereitet hatte. Wir erzielten nach seinen Angaben beim Benzidin dasselbe Ergebnis; bei unserem Homologen verlief die Reaktion indessen leider nicht so glatt, ergab aber immerhin bei Opferung von 28 g des Diamins eine für unsere Zwecke genügende Menge des Kohlenwasserstoffs.

Wir diazotierten je 5 g Diamin in 10 ccm konz. Salzsäure und 56 ccm Wasser mit 3,3 g Natriumnitrit. Diese Lösung vermischten wir bei 0° mit einer Lösung von unterphosphoriger Säure, die durch allmähliches Eintragen von 25 g Calciumhypophosphit in eine Mischung von 6,6 ccm konz. Schwefelsäure und 66 ccm Wasser (bei 80°), Filtrieren und Abkühlen bereitet war. Nachdem das Gemisch über Nacht in Eiswasser gestanden hatte, wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Alkali geschüttelt, ihr Rückstand dann mit Wasser übergetrieben. Der hierbei gesammelte Kohlenwasserstoff — 2,6-Dimethyl-diphenyl (vgl. Abschn. 52) — wurde dann für sich destilliert und ging der Hauptmenge nach zwischen 260° und 265° (unkorr.) als schwach gelbliches Öl über; von dieser Fraktion wurden 5 g (aus 28 g Diamin) erhalten. Sie wurde zur Reinigung mit Natrium erhitzt, dann nochmals destilliert und ging jetzt ganz farblos innerhalb derselben Temperaturgrenzen über.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 162 (1902).

0,1896 g gaben 0,6395 CO₂ und 0,1241 H₂O.

0,2012 g „ 0,6822 CO₂ „ 0,1395 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄	Gef.	
C	92,26	91,95	92,47
H	7,74	7,32	7,76

Um Handhaben für den Vergleich mit den durch Aufbau gewonnenen Präparaten von 2,6- und 2,4-Dimethyl-diphenyl (s. Abschn. 52 und 53) zu gewinnen, untersuchten wir die Nitrierung dieses Kohlenwasserstoffs.

Durch einen Capillarheber ließen wir 1 g in eine Mischung von 5 g konz. Schwefelsäure und 3 g rauchender Salpetersäure tropfen. Nachdem die Mischung, die schon Kryställchen enthielt, über Nacht gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen, wobei sich das entstandene Nitroderivat sofort in fester, vollkommen krystallinischer Form abschied. Aus Benzol krystallisiert es in durchsichtigen, glasglänzenden, vierseitigen, scharfwinkligen Täfelchen vom Schmelzp. 254—256°; der Schmelzpunkt erhöhte sich durch Krystallisation aus Eisessig auf 257—258° und blieb dann konstant. Die Stickstoffbestimmung zeigte, daß *Trinitro-2,6-dimethyldiphenyl* vorlag.

0,2510 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 21° und 765 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₆ N ₃	Gef.
N	13,27	13,15

Wenn man dieses Trinitroderivat durch 3 stündiges Erwärmen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure weiter nitriert, erhält man *Tetranitro-2,6-dimethyldiphenyl*, das aus Eisessig in mikroskopischen rechtwinkligen länglichen Täfelchen krystallisiert und bei 227—229° schmilzt.

0,1464 g gaben 0,2514 CO₂ und 0,0430 H₂O.

0,2180 g „ 28,7 ccm Stickgas bei 23° und 769 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₈ N ₄	Gef.
C	46,36	46,82
H	2,78	3,29
N	15,50	14,94

52) Den *Aufbau des 2,6-Dimethyl-diphenyls* wollten wir — vom *v-m-Xylidin* (1-Amino-2,6-dimethyl-benzol) ausgehend — zunächst nach dem Bambergerschen Verfahren¹⁾ aus *N-Nitrosoacetylid* durch Einwirkung von Benzol bewirken; hierbei fanden wir den leichten Übergang der orthomethylierten Nitrosoanilide in Indazole²⁾ auf, der Bambergers Methode in solchen Fällen für den Ersatz von NH_2 durch C_6H_5 untauglich macht.

Wir wandten uns daher der Methode von Möhlau und Berger³⁾ zu und ließen auf festes Xyloldiazoniumchlorid Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken. Entsprechend den Erfahrungen von Möhlau und Berger an Homologen des Benzoldiazoniumchlorids war das Hauptprodukt der Reaktion Chlorxylol. Immerhin erhielten wir daneben eine kleine Menge des gewünschten Kohlenwasserstoffs, die zur Identifizierung mittels des Trinitroderivats ausreichte.

Trockenes salzsaures *v-m-Xylidin*⁴⁾ — hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die konz. ätherische Lösung des Xylidins, Absaugen und Erwärmen auf 40—50° (unter Umschäufeln) bis zur völligen Entfernung des anhaftenden Chlorwasserstoffs — wurde in 5 Tln. absoluten Alkohols suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise mit frisch destilliertem Amylnitrit (ein Drittel mehr als die theoretische Menge) versetzt. Durch Äther fiel nun das Xyloldiazoniumchlorid in glänzend weißen Kryställchen aus. Es wurde an der Luft getrocknet und sofort weiter verarbeitet, indem 6 g — mit etwas Benzol überschichtet — in kleinen Portionen zu 25 ccm thiophenfreiem Benzol gegeben

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, 366 (1897).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 660 (1908).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1994 (1893).

⁴⁾ Wir folgten für die Darstellung des Xyloldiazoniumchlorids den Angaben von B. Hirsch, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1149 (1879); die Vorschrift von Hantzsch u. Jochem (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3337 [1901]) ergab in unserem Falle schlechtere Resultate.

wurden, das mit 2 g Aluminiumchlorid versetzt war und auf dem Wasserbade erwärmt wurde; mit der Zugabe einer neuen Menge Diazoniumchlorids wurde stets bis zur Beendigung der jeweils einsetzenden, durch Gasentwicklung sich kenntlich machenden Reaktion gewartet. Das Gemisch wurde nun nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser durchgeschüttelt, die so gereinigte Benzol-lösung dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol unter Anwendung einer Kolonne abdestilliert. Der Rückstand (aus 27 g Diazoniumchlorid) lieferte bei weiterer Fraktionierung mit einer Kolonne 12,7 g halogenhaltiges Öl bis 190°, 1 g Destillat von 190—215° und 0,6 g völlig halogenfreies Destillat von 215—260°. Als diese letzte Fraktion nun, wie im Abschn. 51 für den Abbau-Kohlenwasserstoff beschrieben ist, nitriert wurde, erhielten wir ein Präparat, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter dem Mikroskop völlig gleiches Aussehen wie das Trinitroderivat des Abbau-Kohlenwasserstoffs besaß, bei 251—253° schmolz und nach dem Mischen mit diesem Trinitroderivat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts zeigte.

53) Wir haben endlich auch das zweite Diphenyl-Homologe, das für den Abbau-Kohlenwasserstoff in Frage kommen konnte (vgl. Abschn. 47), — das *2,4-Dimethyldiphenyl* — hergestellt, indem wir das Diazoniumchlorid des *as-m*-Xylidins (1-Amino-2,4-dimethyl-benzol) der Reaktion von Möhlau und Berger unterwarfen und hierfür genau ebenso verfahren, wie im vorigen Abschnitt geschildert ist. Auch hier bestand das Rohöl (45 g aus 100 g Diazoniumchlorid) zum großen Teil aus Chlorxylo (Siedep. 186°). Der Teil, der unter gewöhnlichem Druck bis 200° nicht überging, betrug nur etwa ein Drittel. Er wurde im Vakuum fraktioniert und siedete der Hauptmenge nach unter 17 mm Druck konstant bei 150—152°. Doch war auch diese Fraktion noch schwach halogenhaltig und gelblich gefärbt. Sie wurde daher noch durch Destil-

lation über Natrium gereinigt und ging jetzt unter 767 mm Druck bei 270—276° (unkorr.) als wasserklares Öl über.

0,1964 g gaben 0,6640 CO₂ und 0,1390 H₂O.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄	Gef.
C	92,26	92,19
H	7,74	7,92

Dieser Kohlenwasserstoff verhielt sich nun beim Nitrieren durchaus anders als unser Abbau-Kohlenwasserstoff. Hielt man die Bedingungen ein, die im Abschn. 51 für die Gewinnung des Trinitroderivats angegeben sind, so zeigte sich der Unterschied schon darin, daß das Nitroprodukt in der Nitriersäure als Öl obenauf schwamm und auch nach dem Eingießen in Wasser halbfest (gummiartig) blieb; beim Umkrystallisieren wurden nur unscharf (um 160°) schmelzende Präparate erhalten. Als dieses Rohprodukt nun weiter durch etwa zweistündiges Erwärmen auf siedendem Wasserbade mit dem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nitriert wurde, erhielt man ein *Tetranitro-2,4-dimethyl-diphenyl*, das sich durch Krystallisation aus Methylalkohol, dann aus Benzol (mit Petroläther) reinigen ließ und dann den Schmelzp. 154,5—155° zeigte.

0,1569 g gaben 0,2690 CO₂ und 0,0426 H₂O.

0,1693 g „ 23,0 ccm Stickgas bei 18,5° und 757 mm Druck.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₀ O ₈ N ₄	Gef.
C	46,36	46,77
H	2,78	3,04
N	15,50	15,51

D. Versuche, die Hydrazo-Umlagerung zu verallgemeinern.

54) Die Hydrazo-Umlagerung besteht darin, daß zu der beiderseits direkt in aromatische Kerne eingreifenden Hydrazogruppe —HN.NH— Wasserstoff aus diesen Kernen wandert, dessen ursprünglicher Platz nun entweder zur Diphenylverknüpfung benutzt oder von einem Rest Ar.NH— aufgesucht wird. Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob ein solcher Vorgang auch eintreten kann, wenn die Hydrazogruppe

- a) *einerseits aromatisch, andererseits rein aliphatisch* gebunden ist, wie in den Reduktionsprodukten der zahlreich bekannten Verbindungen, die als „fettaromatische Azokörper“ bzw. ihnen desmotrope Hydrazone aufgefaßt werden können;
- b) *einerseits direkt an Aryl gebunden, andererseits durch ein C-Glied von Aryl getrennt* ist, wie im *symm.* Phenylbenzylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$;
- c) *beiderseits von Aryl durch je ein C-Glied getrennt* ist, wie im *symm.* Dibenzylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Versuche in dieser Richtung sind aber ergebnislos verlaufen.

55) Bei dem eben erwähnten Fall a) konnte es sich selbstverständlich nicht um den Eintritt einer Diphenylumlagerung handeln, da ja nur ein Aryl im Molekül vorhanden ist. Möglich erscheint aber Semidinumlagerung; und da nach meinen Erfahrungen paraständiges Äthoxyl die Bildung von *o*-Semidinen besonders begünstigt, wurden zur Prüfung der Frage einige fettaromatische Azoverbindungen hergestellt, welche in ihrem Benzolkern Äthoxyl in *p*-Stellung enthalten. Man konnte z. B. daran denken, daß das unten beschriebene [*p*-Äthoxyphenyl]-hydrazon des Brenztraubenaldehyds bei der Reduktion einen Hydrazokörper liefern, und daß dieser sich zu einem semidinartigen Produkt umlagern würde, das wahrscheinlich sich gleich weiter intramolekular zu einem Chinoxalinderivat kondensieren würde:

Die Versuche sind ausführlicher mit den analytischen Belegen in der Dissertation von Herrn St. Pinkus¹⁾ beschrieben. Sie zeigten, daß jenes Hydrazone gegenüber sauren Reduktionsmitteln recht beständig ist, bei eintretender Reduktion aber Phenetidin abspaltet; in alkalischer Lösung wird es leicht reduziert und liefert gleichfalls Phenetidin. Im folgenden werden daher nur die bei dieser Gelegenheit dargestellten Repräsentanten der Hydrazone und Hydrazine kurz aufgezählt.

Durch Kombination von diazotiertem *p*-Phenetidin mit Acetessigsäure wurde das *Brenztraubenaldehyd-[p-äthoxyphenyl]-hydrazon* $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3.CO.CH:N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ bereitet, das aus Benzol in orangegelben Blättchen krystallisiert, bei 144,5° schmilzt und sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol und Ligroin mit dunkelgelber Farbe löst. Auch von konz. Schwefelsäure wird es mit rein dunkelgelber Farbe aufgenommen. In kaustischem Alkali löst es sich in Gegenwart von etwas Alkohol mit rotgelber Farbe.

Daneben entsteht²⁾ bei der Kombination stets in erheblicher Menge der entsprechende Formazylikörper — das *Di-p-äthoxy-formazylnethylketon* $C_{19}H_{22}O_3N_4 = CH_3.CO.C(N:N.C_6H_4.O.C_2H_5):N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ —, der sich durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol abtrennen läßt, schimmernde dunkelrote Nadelchen darstellt, bei 143° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit indigblauer Farbe, in Alkali (nach dem Anfeuchten mit Alkohol) mit tief dunkelroter Farbe löst.

Die Kombination von diazotiertem *p*-Phenetidin mit Methylacetessigester ergibt nach dem Verseifen des zuerst gebildeten Äthylesters (rote Nadeln vom Schmelzp.

¹⁾ „Über Thioderivate und gemischte Azoderivate des *p* Phenetidins“ (Bern 1896), S. 26—33.

²⁾ Vgl. dazu: Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3260 (1891); Bamberger u. Lorenzen, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3539 (1892).

110^o) das *Brenztraubensäure*-[*p*-*äthoxyphenyl*]-*hydrazon* $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C(CO_2H) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Es krystallisiert aus Benzol in kanariengelben Nadeln, schmilzt — rasch erhitzt — bei 120—122^o unter Kohlendioxyd-Abspaltung und löst sich in Alkalien, sowie in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz oxydierender Mittel nicht verändert¹⁾.

Die wäßrige Lösung seines Natriumsalzes gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam die α -[*p*-*Äthoxyphenylhydrazino*]-*propionsäure* $C_{11}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Sie krystallisiert aus Wasser in feinen gelblich-weißen Nadelchen, schmilzt — rasch erhitzt — unter Zersetzung bei 128—138^o und reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte.

56) *Symm. Phenylbenzylhydrazin* stellte Hr. Dr. H. Jost nach den Angaben von O. Schlenk²⁾ aus Benzaldehyd-phenylhydrazon her.

Das Verfahren wurde in folgender Weise etwas abgekürzt und vereinfacht: Zu einer siedenden Lösung von 20 g Benzaldehyd-phenylhydrazon in 300 ccm Alkohol gibt man innerhalb 3—4 Stunden unter Durchleiten von CO₂ etwa 400 g dreiprozentiges Natriumamalgam, kühlt dann ab, säuert unter Wasserkühlung mit verdünnter Salzsäure schwach an, gießt vom Quecksilber ab und fügt nun konz. Salzsäure hinzu; das in Krystallblättern abgeschiedene Hydrochlorid wird abgesaugt, die Mutterlauge liefert nach dem Einleiten von Chlorwasserstoff über Nacht noch eine weitere Krystallisation. Ausbeute etwa 14 g reines Hydrochlorid.

Die Umlagerung wurde durch mehrtägiges Stehenlassen mit Alkohol und konz. Salzsäure, mit ätherischer Lösung von Chlorwasserstoff, mit stärkster wäßriger Salzsäure oder mit verdünntem Alkohol, der Salzsäure und Zinnchlorür enthielt, versucht. In keinem Falle ließ sich eine Veränderung nachweisen.

¹⁾ Vgl. dazu v. Pechmann u. Runge, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1697 Anm. (1894).

²⁾ J. pr. [2] 78, 50 (1908).

Im Gegensatz dazu wird nach neueren Beobachtungen von Franzen und Fürst¹⁾ das *o*-Aminoderivat $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht verändert, wobei 2-Phenyl-benzimidazol, Benzylamin, *o*-Phenylendiamin und Ammoniak entstehen.

57) Beim *symm. Dibenzylhydrazin*²⁾ versuchte Herr Dr. P. Schmidt Umlagerung durch eintägiges Stehenlassen von 5 g des Hydrochlorids mit 30 g konz. Schwefelsäure zu erzielen; die Aufarbeitung ergab aber nur unverändertes Dibenzylhydrazin. Bei energischerer Säurewirkung erfolgte weitgehende Zersetzung³⁾.

Über Sulfaminphthalsäure und Sulfimidphthalsäure;

von Th. Zincke und H. Greune.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingelaufen am 11. August 1921.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns⁴⁾, ausgehend vom *Naphthylam*, die *Sulfimidphthalsäure* (I) in reinem Zustande dargestellt und ihre Beziehungen zur *Sulfaminphthalsäure* (II) klargelegt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure geht das *Sulfimid* rasch und leicht in die *Sulfaminsäure* über; umgekehrt kann diese durch Erhitzen für sich oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in das *Sulfimid* übergeführt werden.

¹⁾ Diese Annalen 412, 17, 32 (1917).

²⁾ Curtius. J. pr. [2] 62, 92 (1900).

³⁾ Vgl. auch Franzen u. Kraft — J. pr. [2] 84, 128, 137, 138 (1911) — über Spaltung von α, β -Dibenzylphenylhydrazin und von Tribenzylhydrazin durch Salzsäure.

⁴⁾ Zincke, diese Annalen 416, 65 (1918).