

der Methode von Partheil bestimmt¹⁾ und etwas grössere Mengen von Milchsäure gefunden, als uns die Methode, welche auf der Ausscheidung des Salzes $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3 aq$ beruht, bietet.

In einem der nächsten Hefte werden wir über die Bildung der Milch- und Butter-Säure in der thierischen Zelle noch näher berichten.

Physiologisch-chemische Versuchsstation der k. k. böhmischen technischen Hochschule in Prag.

688. P. Jacobson, G. Franz und F. Hönigsberger: Ueber die saure Reduction des Ortho-Aethoxy- und Meta-Methoxy-Azobenzols.

(11. Mittheilung über Reductionsproducte von Azoverbindungen.)

[Mitgetheilt von P. Jacobson].

(Eingegangen am 24. November 1903.)

Dass die Umlagerung von Hydrazokörpern zur Entstehung von Semidinen in nennenswerthem Betrage führt, ist bislang nur bei solchen Hydrazoverbindungen beobachtet, welche einen bzw. zwei Parasubstituenten enthalten. Für Semidinbildung in nebensächlichem Betrage sind auch bei nicht parasubstituirten Hydrazokörpern Anhaltspunkte gewonnen²⁾.

Die Frage, ob Substituenten auch von einer anderen Stelle, als von der Para-Stelle, unter Umständen den Umlagerungsverlauf derart beeinflussen können, dass reichlichere Semidinbildung eintritt, war die Veranlassung zu den Versuchen, welche in dieser Mittheilung beschrieben werden.

Bei einer systematischen Untersuchung über den Einfluss der verschiedenen Parasubstituenten³⁾ hatte sich die Aethoxy-Gruppe als diejenige erwiesen, welche am stärksten zur Semidinumlagerung disponirt⁴⁾: das *p*-Aethoxyazobenzol erleidet zum weitaus grössten Theil

¹⁾ Zeitschr. f. Untersuchungen der Nahrungs- und Genuss-Mittel, 5. Jahrg., Heft 21.

²⁾ Vergl. Noelting und A. Meyer, Chem.-Ztg. 18, 1095 [1894]; Jacobson, diese Berichte 28, 2557 [1895].

³⁾ Jacobson, Ann. d. Chem. 303, 290 [1898].

⁴⁾ Vergl. die Tabelle, ebenda S. 296.

Semidinumlagerung (viel Ortho- neben wenig Para-), zum kleineren Theile Spaltung, während Diphenylbasen unter den Umlagerungsproducten garnicht beobachtet wurden. Ganz analog der Aethoxy-Gruppe wirkt die Methoxy-Gruppe¹⁾.

In Rücksicht hierauf erschien es interessant, gerade den Einfluss der Aethoxy- bzw. Methoxy-Gruppe auch in der Ortho- und Meta-Stellung zu prüfen, d. h. die Azokörper der folgenden Formeln:



der Reduction und Umlagerung in saurer Lösung zu unterwerfen.

Den Fall I hat unter Benutzung der Aethoxy-Verbindung Hr. G. Franz auf meine Veranlassung im I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium während der Jahre 1897—1898 untersucht²⁾. Die Versuche für den Fall II sind von meinem Assistenten Hrn. Dr. F. Hönigsberger 1901—1902 im Laboratorium des Hofmann-Hauses ausgeführt; hierbei diente aus präparativen Gründen³⁾ die Methoxy-Verbindung als Ausgangspunkt. In beiden Fällen wurden die Wittschen Reduktionsbedingungen angewandt, da sich in einigen Fällen gezeigt hatte, dass sie gegenüber den »normalen Reduktionsbedingungen« zur reichlicheren Semidinbildung führen⁴⁾.

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Versuche ergaben indessen in beiden Fällen nur reichliche Bildung der entsprechenden Benzidinbasen, während Semidinbasen entweder garnicht oder jedenfalls nur in untergeordnetem Betrage entstehen.

Für den Fall I konnte man diesen Befund schon auf Grund früherer Erfahrungen erwarten, da Parasubstituenten-freie Homologe bzw. Substitutionsproducte des *o*-Aethoxyazobenzols bereits untersucht waren und hierbei ihre vorwiegende Befähigung zur Benzidinbildung hatten erkennen lassen⁵⁾; trotzdem schien es erwünscht, den einfachsten Orthoäthoxyazokörper selbst zu untersuchen, damit sich eine von dem etwaigen Einfluss anderer Substituenten unberührte

¹⁾ Vergl. Jacobson, Jaenicke und F. Meyer, diese Berichte **29**, 2680 [1896].

²⁾ Nähere Mittheilungen vergl. in seiner Dissertation: »Reduction des *o*-Aethoxyazobenzols und *o*-Toluolazophenetols« (Berlin 1899).

³⁾ Vergl. die in diesem Hefte zweitfolgende Mittheilung, S. 4099—4100.

⁴⁾ Vergl. Jacobson und Steinbrenk, diese Berichte **31**, 891, 895 [1898].

⁵⁾ Vergl. Weinberg, diese Berichte **20**, 1753 [1887]; Noeltling und P. Werner, diese Berichte **23**, 3262 [1890]; Jacobson und Piepenbrink, diese Berichte **27**, 2703 [1894].

Antwort auf obige Frage ergab. Für den Fall II lagen Anhaltspunkte bisher überhaupt nicht vor; vielmehr musste hier erst ein Weg zur Beschaffung geeigneten Ausgangsmaterials gesucht werden¹⁾.

I. Ortho-Aethoxyazobenzol und seine Reductionsproducte.

Das Ausgangsmaterial — *o*-Aethoxyazobenzol (Benzol-azo-*o*-phenetol), $C_6H_5.N_2.C_6H_4.O.C_2H_5$ — wurde durch Condensation von Nitrosobenzol mit *o*-Phenetidin gewonnen²⁾.

Eine Lösung von 1 Theil *o*-Phenetidin in 10 Theilen Eisessig wird mit der berechneten Menge Nitrosobenzol, ebenfalls in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, versetzt. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Mischung ein wenig; man lässt sie noch 24 Stunden stehen. Die ursprünglich rein grüne Farbe, welche die Lösung des Nitrosobenzols zeigt, ist dann verschwunden und hat einer mehr röthlichen Platz gemacht. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, wobei sich ein dunkel gefärbtes zähes Oel abscheidet; nachdem man die Essigsäure durch Soda abgestumpft hat, schüttelt man mit Aether aus. Der Rückstand der ätherischen Lösung geht bei der Vacuum-Destillation unter 18.5 mm Druck grösstentheils bei 190–191° über; das Destillat erstarrt beim Reiben leicht.

Die Verbindung krystallisirt aus Petroleumäther in prächtig ausgebildeten, centimetergrossen, rothen Tafeln des monoklinen Systems; ihre von Hrn. Dr. Tietze (Berlin) freundlichst ausgeführte krystallographische Untersuchung ist bereits an anderem Orte veröffentlicht³⁾. Die Substanz ist in organischen Lösungsmitteln unschwer löslich und schmilzt bei 43–44°. Auch in warmer concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht. Ueber ihr Platindoppelchlorid vergl. S. 4108 in der zweitfolgenden Abhandlung.

0.1638 g Sbst.: 0.0908 g H_2O , 0.4452 g CO_2 . — 0.1520 g Sbst.: 17,3 ccm N^4) (27°, 759.5 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. C 74.27, H 6.24 N 12.42.

Gef. » 74.13, » 6.20, » 13.04⁵⁾.

Die entsprechende Hydrazoverbindung — *o*-Aethoxyhydrazobenzol (Benzol-hydrazo-*o*-phenetol), $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$, — wurde durch Reduction mit Zinkstaub in kochender alko-

¹⁾ Vergl. hierüber die in diesem Hefte zweitfolgende Mittheilung von Jacobson und Hönigsberger (S. 4093 ff.).

²⁾ Auf analogem Wege hat Bamberger (diese Berichte **33**, 3190 [1900]) den entsprechenden Methyläther bereitet.

³⁾ Neues Jahrb. f. Mineralogie 1899 II, 87; vergl. Chem. Centralblatt 1898 II, 583.

⁴⁾ Bei den Stickstoffbestimmungen des ersten Theiles ist das Gasvolumen über Kalilauge abgelesen.

⁵⁾ Bezüglich des zu hohen Stickstoffwerthes vergl. S. 4100 in der zweitfolgenden Abhandlung dieses Heftes.

holisch-alkalischer Lösung bereitet und aus Petroläther in warzenförmig angeordneten, weissen Nadeln vom Schmp. 66° erhalten.

0.1478 g Sbst.: 0.0947 g H_2O , 0.3982 g CO_2 . — 0.1466 g Sbst.: 15.8 ccm N (21.5° , 760.5 mm).

$C_{14}H_{16}ON_2$. Ber. C 73.62, H 7.06, N 12.32.

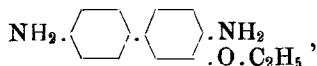
Gef. » 73.48, » 7.16, » 12.53.

Reduction des o-Aethoxyazobenzols, o-Aethoxybenzidin¹⁾.

Je 5 g o-Aethoxyazobenzol werden in 10 ccm Alkohol suspendirt und auf einmal mit 9 g krystallisirtem Zinnchlorür versetzt; beim Umschütteln tritt die Reaction unter lebhafter Erwärmung ein. Nachdem von selbst keine weitere Erwärmung mehr stattfindet, erhitzt man noch 10 Minuten auf dem Wasserbade am Steigrohr. Sobald die jetzt farblos gewordene Flüssigkeit abgekühlt ist, fügt man allmählich 40 ccm einer 12-procentigen Salzsäure hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Die entstandenen Basen setzte man darauf durch überschüssige Natronlauge in Freiheit und destillirte die Spaltungsbasen (Anilin und o-Phenetidin) mit Wasserdampf ab; in der rückständigen Flüssigkeit sind nun die Umlagerungsbasen suspendirt, welche nach dem Erkalten abfiltrirt werden.

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuch ergab sich der Betrag der Spaltung zu ca. 18 pCt., der Umlagerungsbetrag zu ca. 74 pCt.

Löst man die Umlagerungsbasen in verdünnter Salzsäure und giebt dann überschüssige concentrirte Salzsäure hinzu, so fällt das einzige wesentliche Product der Umlagerung als schwach bläulich gefärbtes krystallinisches Chlorhydrat aus. Die freie, durch Soda daraus abgeschiedene Base erhält man durch Krystallisation aus Benzol leicht rein in Krystallen vom Schmp. 139° . Sie erwies sich als identisch mit jenem Diaminoäthoxydiphenyl, welches von Weinberg²⁾ aus der Sulfosäure des Benzol-azo-o-phenetols durch folgeweise Reduction und Abspaltung der Sulfogruppe erhalten ist, nach Weinberg's Angabe bei $134-135^{\circ}$ schmilzt und das technisch vielfach verwendete Aethoxybenzidin (3-Aethoxy-4,4'-Diaminodiphenyl):



darstellt. Wir sind der Firma Leop. Cassella & Co. (Frankfurt a/M.) für Ueberlassung eines technischen Präparates, an welchem die Identificirung vorgenommen werden konnte, zu bestem Dank ver-

¹⁾ »Ortho«- in Bezug auf die Amidgruppe.

²⁾ Diese Berichte 20, 3176 [1887].

bunden. Bei dieser Gelegenheit wurden über die Base und ihre Derivate noch die folgenden Beobachtungen gesammelt.

Ihre verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Ferrichlorid nach einiger Zeit eine intensive orangerothe Färbung, welche auf Zusatz von concentrirter Salzsäure wieder verschwindet. Chromsäure färbt die salzsaure Lösung intensiv roth. Mit Schwefelsäure bildet die Base ein schwer lösliches Sulfat, das sich aber in verdünnter Salzsäure leicht löst.

0.741 g Sbst. (aus Benzolazophenetol bereitet): 0.2000 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1755 g Sbst.: 19.6 ccm N (25° , 755 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}\text{N}_2$. Ber. C 73.62, H 7.06, N 12.32.

Gef. » 73.61, » 7.33, » 12.70.

Das Bis-*o*-oxybenzalderivat, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, — aus 1 Mol.-Gew. Aethoxybenzidin und 2.2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd durch 24-stündiges Stehen in alkoholischer Lösung bereitet — wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp.¹⁾ $136\text{--}137^\circ$ erhalten.

0.1993 g Sbst.: 11.2 ccm N (29° , 763 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 6.44. Gef. N 6.45.

Das Bis-*p*-methoxybenzalderivat, $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O})\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$ — in analoger Weise aus Anisaldehyd hergestellt — krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in mikroskopischen Nadeln, schmilzt bei $146\text{--}147^\circ$ und ist leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

0.2225 g Sbst.: 12.0 ccm N (21° , 772 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 6.05. Gef. N 6.34.

Das Bis-*p*-nitrobenzalderivat, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2$, krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen, feinen Nadeln, die sich leicht in warmem Benzol, schwerer in Alkohol, in Ligroïn gar nicht lösen. Es schmilzt nach vorherigem Sintern unscharf bei $182\text{--}183^\circ$, ohne jedoch eine leichtfließende Flüssigkeit zu bilden.

0.1835 g Sbst.: 18.3 ccm N (23° , 775 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. N 11.36. Gef. N 11.73.

Das Bis-cinnamylidenderivat, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ — Condensationsproduct aus Aethoxybenzidin und Zimmtaldehyd, — schießt aus Benzol-Ligroïn in winzigen gelben Nadelchen an, schmilzt bei $167\text{--}168^\circ$ und ist leicht löslich in Benzol und heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

¹⁾ Sonderbarer Weise wurde bei einigen Versuchen am Rohproduct ein höherer, aber unscharfer Schmelzpunkt (ca. 210°) beobachtet.

0.1733 g Sbst.: 9.75 ccm N (25°, 770 mm).

$C_{32}H_{28}ON_2$. Ber. N 6.15. Gef. N 6.52.

Als zweifach primäres Diamin addirt das Aethoxybenzidin 2 Mol. Phenylsenföl beim Erwärmen in alkoholischer Lösung; das Reactionproduct scheidet sich als schwach grau gefärbtes, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver ab und wurde, da sich kein Krystallisationsmittel finden liess, nur durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol gereinigt. In diesem Zustand zeigte es die Zusammensetzung des zu erwartenden Aethoxydiphenyl-bisphenylthioharnstoffs, $(C_2H_5.O)C_{12}H_7(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$.

0.2328 g Sbst.: 0.2084 g $BaSO_4$. — 0.1766 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{28}H_{26}ON_4S_2$. Ber. S 12.85, N 11.26.

Gef. » 12.30, » 11.15.

Erhitzt man diesen Thioharnstoff mit 5 Theilen 30-procentiger Schwefelsäure auf 150°, so erfolgt Rückbildung des Aethoxybenzidins, dessen Sulfat das Versuchsrohr in prächtigen Krystallen abgeschieden enthält.

Dass die im Vorstehenden charakterisirte Base als ein in der o-Stellung zu einer Amidgruppe äthoxylirtes Benzidin aufzufassen ist (vergl. die Formel auf S. 4072), wird heute allgemein schon auf Grund ihrer technischen Verwendbarkeit als Azocomponente für Baumwollfarbstoffe angenommen. Immerhin schien es erwünscht, für die Stellung der Substituenten noch auf anderem Wege Beweismaterial herbeizuschaffen. Wir haben daher durch Diazotiren und Kochen mit Alkohol die Amidgruppen entfernt und das so entstandene Aethoxydiphenyl als die Meta-Verbindung — wie erwartet wurde — identificirt. Für diesen Zweck musste das *m*-Aethoxydiphenyl erst auf einem anderen, die Constitution sicherstellenden Wege dargestellt werden; die hierauf bezüglichen Versuche sind in der nachfolgenden Abhandlung mitgetheilt, während hier nur der Verlauf der Entamidirung des Aethoxybenzidins beschrieben werden soll.

Während wir mit diesen Versuchen beschäftigt waren, wurden wir durch Zufall auf eine Dissertation von Teichmann: »Zur Kenntniss der Mono- und Dioxydiphenyle« (Stuttgart 1894) aufmerksam, deren Ergebnisse nicht in die Zeitschriftenliteratur übergegangen sind, und fanden in ihr die Ueberführung des Aethoxybenzidins in Aethoxydiphenyl nach obigem Princip schon beschrieben. Da unsere Arbeitsweise uns indessen praktischer als die von Teichmann angewendete erscheint, so sei sie hier angegeben:

Man löst Aethoxybenzidin in der 25-fachen Menge absoluten Alkohols, giebt Schwefelsäure (im Ueberschuss dazu und erhitzt zum Sieden; alsdann setzt man zu der siedend heissen Flüssigkeit allmählich die berechnete Menge

Natriumnitrit unter sorgfältigem Umschütteln hinzu, erhitzt nach beendigtem Eintragen noch 1—2 Stunden unter Rückfluss, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und äthert aus. Nachdem man die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, dann getrocknet und abdestillirt hat, fractionirt man ihren Rückstand im Vacuum, wobei unter 10 mm Druck ziemlich genau bei 164° das entstandene Aethoxydiphenyl in einer Ausbeute von ca. 30 pCt. des angewandten Aethoxybenzidins übergeht.

Das überdestillirte, event. durch nochmalige Vacuumdestillation gereinigte *m*-Aethoxydiphenyl, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, erstarrt bald krystallinisch, zeigt den Schmp. 34°, siedet unter gewöhnlichem Druck bei 305° und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nicht löslich.

0.2331 g Sbst.: 0.1484 g H_2O , 0.7220 g CO_2 .

$C_{14}H_{14}O$. Ber. C 84.81, H 7.12.

Gef. » 84.24, » 7.13.

Teichmann giebt für die Verbindung den Schmp. 34°, den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 310°, unter 25 mm Druck bei 227—230° an; während die beiden ersten Angaben mit unseren Beobachtungen übereinstimmen, dürfte die letzte zu hoch sein. Weiteres über *m*-Aethoxydiphenyl und sein Verseifungsproduct (*m*-Oxydiphenyl) siehe in der nachfolgenden Abhandlung (S. 4085—4086).

Prüfung auf Bildung von Semidinen bei der Reduction.

Aus der rohen Umlagerungsbasis wurde, wie oben mitgetheilt, durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat des Aethoxybenzidins abgeschieden. In der Mutterlauge dieses Chlorhydrats konnten eventuell andere Basen noch enthalten sein. Es zeigte sich indess, dass auch diese Mutterlaugenbasen zum grössten Theil noch aus Aethoxybenzidin bestehen; denn durch Condensation mit Salicylaldehyd wurde daraus lediglich das oben beschriebene Bis-*p*-oxybenzalderivat vom Schmp. 136—137° — wenn auch anfänglich in harziger Form — erhalten.

Zwecks Prüfung auf Orthosemidinbildung wurde bei einem Versuch die rohe Umlagerungsbasis der »Ameisensäure-Trennung«¹⁾ unterworfen. Als die ätherische Lösung der Formylierungsproducte mit verdünnter Salzsäure geschüttelt wurde, ging zwar ein basischer Antheil in die saure Lösung, welcher sich aber wiederum als Aethoxybenzidin, das entweder unverändert geblieben oder durch Verseifung seiner Formylverbindung zurückgebildet war, erwies. Für die Entstehung einer Methenylbase aber wurde kein Anhaltspunkt gefunden.

In einem anderen Versuch wurde die rohe Umlagerungsbasis (2 g) in verdünnter Schwefelsäure (40 ccm Wasser + 6 ccm 30-procentiger Schwefelsäure) gelöst, worauf sich beim Erkalten reichlich das schwer lösliche Sulfat des Aethoxybenzidins abschied. Die Base der Mutterlauge gab nun, als man sie

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 144 [1895].

in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd schüttelte und den Aether verdunstete, ein Product, welches sich in Eisessig mit rothvioletter Färbung auflöste, während das Aethoxybenzidin dieses Verhalten nicht zeigt. Es ist daher möglich, dass in dieser Mutterlauge eine kleine Menge eines Parasemidins¹⁾ enthalten ist. Die Versuche aber, dasselbe in Form von Salzen oder Doppelsalzen zu isoliren, sind sämmtlich fehlgeschlagen.

Insgesamt führen also die Versuche zu dem Ergebniss, dass durch Umlagerung des *o*-Aethoxyhydrazobenzols im Wesentlichen nur eine Base — nämlich das Aethoxybenzidin — entsteht.

II. Meta-Methoxyazobenzol und seine Reductionsproducte.

Die Gewinnung und die Eigenschaften des Ausgangsmaterials, welches vor unserer Untersuchung nicht zugänglich war, sind in der zweitfolgenden Abhandlung dieses Heftes (S. 4099) geschildert. Hier gehen wir gleich zur Beschreibung der Reductions-Versuche und -Producte über.

Reduction des m-Methoxyazobenzols, m-Methoxybenzidin.

Die Reduction und Umlagerung wurde unter den gleichen Bedingungen, wie beim *o*-Aethoxyazobenzol (S. 4072) vorgenommen. Auch hier trat beim Zusatz des Zinnchlorürs lebhafte Erwärmung (bis zum Sieden des Alkohols ein). Etwa 24 Stunden nach dem Zusatz der Salzsäure wurde in einen grossen Ueberschuss starker Natronlauge eingegossen und darauf so lange Wasserdampf eingeleitet, bis 3—3½ L Destillat (auf 10 g angewendeten Azokörper) sich angesammelt hatten; auch nach dieser Zeit trat im Destillat immer noch Chlorkalk-Reaction ein — wohl deshalb, weil in diesem Falle eine der Spaltungsbasen (das *m*-Anisidin) besonders schwer flüchtig ist. Aus dem Rückstand wurden die Umlagerungsbasen durch Ausäthern — die letzten Reste gehen ziemlich schwer in den Aether — in Form eines zähflüssigen Oeles erhalten.

Ein quantitativer Versuch ergab Bildung von nur ca. 5 pCt. Spaltungsbasen und ca. 89 pCt. Umlagerungsbasen.

Die Umlagerungsbase wurde mit einer solchen Quantität ca. 12-procentiger Salzsäure, dass 2 Mol. HCl auf 1 Mol. Base (berechnet als C₁₃H₁₄ON₂) kommen, in der Siedehitze — nöthigenfalls unter Zusatz von einigen ccm Wasser — gelöst, worauf man rasch abkühlte und nun einen reichlichen Anschuss eines fast farblosen, an der Luft sich bald schwach blau färbenden, krystallisirten Chlorhydrates erhielt; über die hierbei verbleibende Mutterlauge (als I bezeichnet) vergl. S. 4080—4081. Das ausgeschiedene Chlorhydrat gab bei der Nitritreaction

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 137—138.

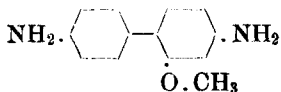
kein Anzeichen für Gegenwart von Semidinen; die Abwesenheit solcher Basen, welche bekanntlich nur ein Mol. HCl zur Salzbildung verbrauchen, wurde ferner durch die Analyse bewiesen, welche direct an dem keiner weiteren Reinigung unterworfenen Product (nachdem es im Vacuum getrocknet war) auf die Zusammensetzung: »ein Mol. Umlagerungsbase + zwei Mol. HCl« scharf stimmende Werthe gab.

0.2202 g Sbst.: 0.1972 g AgCl + 0.0185 g Ag = 0.2220 g AgCl. —
0.1732 g Sbst.: 15.1 ccm N¹) (18°, 745 mm).

C₁₃H₁₄ON₂.HCl. Ber. N 11.15, Cl 11.20.
C₁₃H₁₄ON₂.2HCl. Ber. » 9.78, » 24.69.
Gef. » 9.82, » 24.93.

Hiernach konnten in diesem Chlorhydrat nur zweifach primäre Diamine zugegen sein, und es war nun als Hauptbestandtheil das

m-Methoxybenzidin (2-Methoxy-4,4'-Diaminodiphenyl):



— eventuell neben geringeren Mengen eines Isomeren von diphenylin-artiger Stellung — zu erwarten. Eine Base, welche als *m*-Methoxybenzidin angesprochen wurde, hatten schon Jacobson und Fr. Meyer²⁾ in sehr geringer Menge unter den Reductionsproducten des Benzol-azo-veratrols aufgefunden. In der That erwies sich die Base jenes sehr reichlich entstehenden Chlorhydrats als identisch mit der Verbindung von Jacobson und Meyer, und es bot sich nun die Gelegenheit, das *m*-Methoxybenzidin näher zu charakterisiren.

Zur Reinigung und Trennung von etwa nebenher entstandenem Methoxydiphenylin wurde aus der wässrigen Lösung obigen Chlorhydrats zunächst durch verdünnte Schwefelsäure das schwer lösliche Sulfat des Methoxybenzidins gefällt; über die hierbei erhaltene Mutterlauge (als II bezeichnet) vergl. S. 4080—4081. Das mit wenig Alkohol verriebene Sulfat wurde dann unter Erwärmen mit wässrigem Ammoniak zersetzt; nach dem Erkalten trennte man die alkoholische Lösung der freien Base von der darunter befindlichen, concentrirten, wässrigen Ammoniumsulfat-Lösung und versetzte erstere in der Wärme bis zur Trübung mit Wasser. Die zunächst als Oel ausfallende Base erstarrt nach einiger Zeit zu einer bräunlich gefärbten Krystallmasse; in der darüber stehenden Flüssigkeit scheidet sich ein Theil in Form farbloser, rhombischer Täfelchen ab. Die weitere Reinigung erfolgt durch

¹⁾ Bei den Stickstoffbestimmungen des zweiten Theiles ist das Gasvolumen über Wasser gemessen.

²⁾ Diese Berichte 29, 2680, 2687—2688 [1896].

Lösen in Benzol und Fällern mit Ligoïn; man erhält aus 10 g der rohen Umlagerungsbasen 7 g Methoxybenzidin.

Das Methoxybenzidin krystallisirt aus Benzol-Ligoïn in sternförmig gruppirten Tafelchen vom Schmp. 103—103.3°; der gleiche Schmelzpunkt wurde an einem Gemisch mit dem Präparat von Jacobson und Fr. Meyer beobachtet. In Ergänzung der früheren Beschreibung ist hinzuzufügen, dass die Base beträchtlich in Wasser und in Aether löslich ist. Ihr Chlorhydrat ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus mässig concentrirten Lösungen in sechsseitigen, langgestreckten, schiefen Tafeln; in seiner wässrigen Lösung erzeugt Kaliumbichromat einen braungelben, voluminösen Niederschlag, während Ferricyankalium keine Farbenscheinung giebt; die diazotirte Lösung des Chlorhydrats giebt mit alkalischer α -Naphtol-Lösung eine intensiv kirschrothe Färbung. In der wässrigen Lösung der freien Base wird durch frischbereitete Chlorkalklösung sofort ein rothbrauner Niederschlag gefällt, der sich beim Stehen dunkel färbt. Versetzt man die verdünnte Schwefelkohlenstofflösung der Base mit verdünntem Bromwasser, so färbt sich die Schwefelkohlenstoff-Lösung intensiv blau, scheidet dann einen Niederschlag ab und entfärbt sich wieder. Ueber die Verseifung des Methoxybenzidins zu Oxybenzidin vergl. S. 4114 in der zweitfolgenden Abhandlung.

0.1826 g Sbst.: 0.4885 g CO₂, 0.0118 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 0.4561 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.1705 g Sbst.: 19.5 ccm N (17°, 765 mm).

C₁₃H₁₄ON₂. Ber. C 72.83, H 6.58, N 13.31.

Gef. » 72.96, 72.70, » 7.22, 6.70, » 13.30.

Das Pikrat des Methoxybenzidins fällt aus der alkoholischen Lösung durch alkoholische Pikrinsäurelösung fast augenblicklich als gelber, aus büschelförmig angeordneten, sammetweichen Nadeln bestehender Niederschlag aus; es lässt sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, beginnt bei 200° sich zu schwärzen und schmilzt bei 220° unter Zersetzung, die von lebhaftem Aufschäumen begleitet ist.

0.1690 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 765.5 mm).

C₁₂H₁₄ON₂.C₆H₃O₇N₃. Ber. N 15.84. Gef. N 15.55.

Das Bis-*p*-methoxybenzalderivat, CH₃.O.C₆H₄.CH:N.C₆H₄.C₆H₃(O.CH₃).N:CH.C₆H₄.O.CH₃, entsteht beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Methoxybenzidin mit 2.2 Mol.-Gew. Anisaldehyd in alkoholischer Lösung und scheidet sich schon während des Kochens ab. Aus Benzol krystallisirt es in schwach gelb gefärbten, feinen Nadelchen vom Schmp. 150°.

0.1741 g Sbst.: 0.4902 g CO₂, 0.0899 g H₂O. — 0.1689 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₂₉H₂₆O₃N₂. Ber. C 77.28, H 5.81, N 6.23.

Gef. » 76.79, » 5.77, » 6.34.

Das Diacetylderivat, $(\text{CH}_3\text{.O})\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NH.CO.CH}_3)_2$, wurde durch 4—5-stündiges Kochen von 1 Theil Base mit 10 Theilen Eisessig bereitet und aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisirt. Es schmilzt, nachdem es sich schon vorher dunkel gefärbt hat, oberhalb 285°.

0.1769 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 766.5 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 9.42. Gef. N 9.58.

Die als Hauptproduct aus der Umlagerung des *m*-Methoxyhydrazobenzols hervorgehende Base ist somit durch die Zusammensetzung des Chlorhydrats, des Anisaldehyd-Derivats und des Acetyl-Derivats als zweifach primäres Diamin, d. h. als Methoxydiaminodiphenyl, gekennzeichnet. Dass sie die beiden Amidgruppen in Benzidin-Stellung enthält, darf man mit Wahrscheinlichkeit schon aus der Schwerlöslichkeit ihres Sulfates schliessen; diese Annahme bedingt in Rücksicht auf die Entstehung der Base für die Methoxy-Gruppe die Ortho-Stellung zur Verkettungsstelle der beiden Benzolkerne. Durch Entamidirung musste man also zum 2-Methoxydiphenyl gelangen. Die Bestätigung dieser Erwartung und damit der auf S. 4077 gegebenen Strukturformel für das Methoxybenzidin bringen die folgenden Versuche.

Jenes Verfahren — Diazotiren in kochender alkoholisch-schwefelsaurer Lösung —, welches beim *o*-Aethoxybenzidin so gute Resultate gegeben hatte (vergl. S. 4074—4075), versagte freilich beim *m*-Methoxybenzidin. Es scheint, dass in letzterem Falle — wie bekanntlich häufig — der Alkohol einen Austausch der Diazogruppe gegen die Gruppe $\text{O.C}_2\text{H}_5$ statt gegen H bewirkt; wenigstens wurde neben anderen Producten eine schwer flüchtige Substanz vom Schmp. 102—103° erhalten, welche bei der Analyse annähernd die Zahlen eines Methoxy-Diäthoxydiphenyls ergab. Die Versuche nach diesem Verfahren wurden daher als für unseren Zweck interesselos nicht weiter verfolgt.

Dagegen gelang die Entamidirung — wenn auch mit geringer Ausbeute — durch Reduction des diazotirten Methoxybenzidins zum entsprechenden (nicht isolirten) Dihydrazin und Oxydation des Letzteren mit Kupfersulfat:

Man löste 10 g Methoxybenzidin in 100 ccm concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) und diazotirte nach dem Erkalten den dicken Krystallbrei mit 13 g Natriumnitrit, gelöst in 80 ccm Wasser. Als nun die eiskalte Diazoniumlösung mit einer eisgekühlten Lösung von 50 g krystallisirtem Zinnchlorür in 40 ccm conc. Salzsäure versetzt wurde, schied sich momentan das Hydrazin-Chlorhydrat in etwas verharzten, gelbbraunen Krystallflocken ab, welche nach 2-stündigem Stehen abfiltrirt wurden. Nachdem dieses Chlorhydrat mit Natronlauge versetzt war, schüttelte man das freie Hydrazin mit Aether aus, übergoss es nach dem Verjagen des Aethers mit der 10-fachen Menge Wasser und erhitzte nun zum Sieden, während unter gutem Umschüt-

teln eine 10-procentige Kupfervitriol-Lösung tropfenweise so lange zugesetzt wurde, bis die Lösung eine blaugrüne Färbung angenommen hatte. Man leitete nun einen Wasserdampfstrom ein und erhielt im Destillat das gebildete Methoxydiphenyl, welches in ätherischer Lösung noch durch Schütteln mit verdünntem Alkali gereinigt wurde und dann in Form eines etwas braun gefärbten Oeles (ca. 0.8—1.0 g) hinterblieb.

Die Identificirung dieses Productes als *o*-Methoxydiphenyl wurde uns sehr durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. G. Goldschmiedt (Prag) erleichtert, dem wir für Uebersendung von Präparaten des *o*-Oxy- und *o*-Methoxy-Diphenyls aus der unter seiner Leitung ausgeführten Untersuchung Hönigschmid's¹⁾ zu grossem Dank verbunden sind. Als wir das nach den obigen Angaben erhaltene Oel — unter gleichzeitiger Abkühlung — mit einem Kryställchen des von Hönigschmid bereiteten Methoxydiphenyls impften, erstarrte es durch die ganze Masse alsbald, während es vorher keine Neigung zum Festwerden zeigte; das Product besass nunmehr, nachdem es noch durch Abpressen auf Thon von geringen Mengen ölicher Beimengungen befreit war, sofort den richtigen Schmp. 29°, welchen es auch im Gemisch mit dem Hönigschmid'schen Präparat beibehielt. Um der Identificirung noch erhöhte Sicherheit zu geben, haben wir ferner das aus Methoxybenzidin erhaltene Methoxydiphenyl durch 8-stündiges Erhitzen auf 150° mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) und etwas rothem Phosphor verseift und den Vergleich auf das Oxydiphenyl ausgedehnt, welch' Letzteres dem Röhreninhalt durch Ausschütteln mit Aether entzogen, aus der ätherischen Lösung in verdünnt-alkalische Lösung übergeführt und dann wieder mit Kohlensäure ausgefällt wurde; es zeigte nach der Krystallisation aus Petroläther den Schmp. 56°, gab bei der Mischprobe mit dem gleichschmelzenden, von Hönigschmid dargestellten *o*-Oxydiphenyl keine Schmelzpunkterniedrigung und krystallisirte wie dieses in langen, übereinander gelagerten, prismatischen Stäbchen.

Prüfung auf Bildung anderer Basen bei der Reduction.

Wie aus den Angaben des vorigen Abschnittes ersichtlich ist, gelingt es leicht, 70 pCt. der rohen Umlagerungsbasis in Form von Methoxybenzidin abzuscheiden. Beim Herausarbeiten dieses Betrages waren die Mutterlaugen I (salzsauer) und II (schwefelsauer) abgefallen, in denen nun auf etwaiges Vorhandensein weiterer Umlagerungsbasen zu fahnden war. Die Mutterlauge I enthielt 15—20 pCt.,

¹⁾ Vergl. Monatsh. f. Chem. 22, 567—570 [1901]. — Vergl. ferner über *o*-Oxydiphenyl: Gräbe und Schestakow, Ann. d. Chem. 284, 320, [1895]; Borsche, Ann. d. Chem. 312, 225 [1900].

die Mutterlauge II nur 4—5 pCt. des Gesamtbetrages an Umlagerungsbasen. Bezüglich der Basenfraction aus Mutterlauge II wurde nur festgestellt, dass sie mit Anisaldehyd das S. 4078 beschriebene Bis-*p*-methoxybenzalderivat des Methoxybenzidins liefert, demnach sicher zum grössten Theil aus Methoxybenzidin besteht.

Auch die Basenfraction aus Mutterlauge I enthält jedenfalls noch erhebliche Mengen Methoxybenzidin, welches aber von anderen Basen begleitet ist. Zwar ist die Anwesenheit irgend erheblicher Mengen eines Parasemidins darin ausgeschlossen; denn beim Kochen mit Chromsäuregemisch wurde kein Chinongeruch wahrgenommen, und bei der Bleisuperoxyd-Probe (vergl. S. 4075—4076) wurde schliesslich eine nur ganz schwach blau gefärbte Eisessig-Lösung erhalten. Dagegen deuten auf die Gegenwart eines Orthosemidins die folgenden Reactionen:

a) Die salzsaure Lösung giebt mit Nitrillösung¹⁾ eine intensive Braunfärbung; nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines dunkelgefärbten Niederschlages.

b) Nach der Condensation mit Benzil²⁾ wurde durch Abscheidung mit Ammoniak ein öliges, basisches Product erhalten, welches zwar in alkoholischer Lösung nicht fluorescirte, sonst aber die Reactionen der Stilbazoniumbasen zeigte; denn es löste sich in concentrirter Salzsäure mit orangerother, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv kirschrother Farbe, und auf Wasserzusatz schlugen beide Färbungen in gelb um. Aber es gelang nicht, durch Ueberführung in das Nitrat oder das Eisenchlorid-Doppelsalz ein krystallisirtes Product zu erzielen.

Um das Orthosemidin vielleicht in Form seines Methenylderivates zu fassen, haben wir an 4.5 g Basenfraction aus Mutterlauge I (entsprechend 30 g Methoxyazobenzol) die Ameisensäure-Trennung³⁾ ausgeführt und erhielten nach der unter den üblichen Bedingungen angestellten Formylierung 1.5 g basisches Product, welches zur Reinigung im Vacuum destillirt wurde, aber auch hiernach keine Neigung zum Erstarren zeigte. Dass dieses Product noch keine annähernd reine Methenylverbindung war, ergab sich, als man eine Probe in salzsaurer Lösung diazotirte und dann in alkalische α -Naphtollösung eingoss: es stellte sich erhebliche Rothfärbung ein; jenes Product enthielt also noch diazotirbare Base (vermuthlich nicht formylylirtes Methoxybenzidin) und wurde daher zum zweiten Mal der »Ameisensäure-Trennung« unterworfen. Auch das basische Product dieser zweiten Formylierung zeigte bei der Diazotir- und Kuppelungs-Probe noch eine Rothfärbung, die freilich schwächer als vorher ausfiel. Der jetzt noch übrig gebliebene Vorrath genügte gerade zur Darstellung eines (ziemlich gut krystallisirten) Pikrats in einer zur vollständigen Analyse ausreichenden Menge;

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 129 [1895].

²⁾ Vergl. ebenda S. 134.

³⁾ Vergl. ebenda S. 144.

die Analyse stimmte nun in der That auf das Pikrat einer Methenylbase $C_{14}H_{12}ON_2$, wie sie aus einem dem Methoxyhydrazobenzol isomeren Orthosemidin hervorgehen müsste.

0.1674 g Sbst.: 0.3238 g CO_2 , 0.0518 g H_2O . — 0.1272 g Sbst.: 17.1 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{14}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 52.94, H 3.33, N 15.29.

Gef. » 52.75, » 3.79, » 15.32.

Unsere Versuche ergeben mithin, dass der zur Umlagerung gelangte Theil des *m*-Methoxyhydrazobenzols zu mindestens 75–80 pCt. in *m*-Methoxybenzidin übergeht. Für die daneben verlaufende Bildung eines Parasemidins wurden gar keine Anhaltspunkte gewonnen, während ein Orthosemidin in geringer Menge — höchstens zu ca. 5 pCt. — zu entstehen scheint.

Berlin, im November 1903.

689. P. Jacobson und A. Loeb: Ueber Verbindungen aus der *meta*-Reihe des Diphenyls und die Constitution der aus parasubstituirten Hydrazoverbindungen entstehenden Diphenylbasen.

[Mitgetheilt von P. Jacobson.]

(Eingegangen am 24. November 1903.)

In der vorangehenden Mittheilung ist über den Abbau eines Aethoxybenzidins zu einem Aethoxydiphenyl durch Entamidirung berichtet (S. 4074–4075). Der Zweck dieses Versuches war der Nachweis, dass in dem Ausgangsproducte die Aethoxy-Gruppe die *meta*-Stellung zur Verknüpfungsstelle der beiden zum Diphenyl-Complex zusammengelagerten Benzolkerne einnimmt. Um das erhaltene Aethoxydiphenyl nun als die *meta*-Verbindung zu identificiren, haben wir auf einem synthetischen Wege, der über die Constitution keinen Zweifel erlaubte, das bislang unbekannte *m*-Oxydiphenyl und seinen Aethyläther bereitet. Wir gingen vom *m*-Nitrilanilin aus und verwandelten dessen Isodiazoverbindung nach dem schönen Verfahren von Kübling¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 28, 41, 523 [1895]; 29, 165 [1896].