

0,1518 g gaben 0,4162 CO₂ und 0,0886 H₂O.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,67 | 74,78 |
| H | 6,24 | 6,50 |

41) Zur *Ermittlung des Spaltungsbetrags* erwies sich wieder die Methode des Toluidinabtreibens mit Wasserdampf (vergl. Absatz 20, 38, 39) als sehr geeignet. Es wurden zwei Versuche angestellt; der erste ergab 1,8 g salzsaures Toluidin aus 5 g Azophenoläther, der zweite 3,7 g salzsaures Toluidin aus 10 g Azophenoläther.

Das aus beiden Versuchen gewonnene salzsaure Salz (5,5 g) erwies sich als reines salzsaures p-Toluidin; es wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Alkali versetzt und die freigewordene Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Eindampfen der mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung wurde der Rückstand destillirt, wobei er vollständig bei 199—200° übergang und in der Vorlage zu Krystallen erstarrte, die bei 45° schmolzen. Von den beiden Spaltungsproducten war mithin lediglich das p-Toluidin mit Wasserdampf übergegangen.

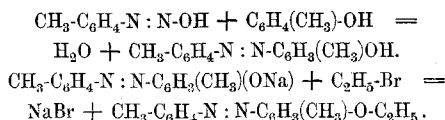
3,7 g salzsaurem Toluidin entsprechen 2,76 g freies Toluidin; die äquivalente Menge Amidophenylbenzyläther beträgt 5,09 g. Somit sind gefunden:

7,85 g Spaltungsproducte = 78,5 pC.

III. Reduction der Toluolazokresetole (o. u. m.);

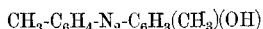
von E. Heber, F. Henrich und C. Schwarz.

42) Die sechs Azophenoläther, welche den Gegenstand dieses Theiles bilden, entstehen aus dem Ortho- bzw. Meta-kresol durch Combination mit den drei isomeren, diazotirten Toluidinen und darauffolgende Aethylierung:



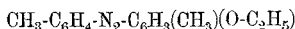
Für die gütige Ueberlassung einer grösseren Quantität von völlig reinem Orthokresol (aus Theer) möchten wir der „Chemischen Fabrik Lindenhof, C. Weyl & Co.“ in Mannheim auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

Die Eigenschaften des *Orthotoluolazo-o-kresols*,



(*2',3-Dimethyl-4-oxiazobenzol*), fanden wir den Angaben von Noelting und Werner⁶⁹⁾ entsprechend.

Das *Orthotoluolazo-o-kresetol*,



(*2',3-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol*), konnten Noelting und Werner „nur in Form eines rothen Oeles erhalten, welches nicht krystallisiren wollte“. Auch bei unseren Versuchen blieb die Substanz lange Zeit flüssig und widerstand zunächst den Versuchen, sie in krystallisirte Form zu bringen. Als indessen eine Probe des zähflüssigen Azophenoläthers *mehrere Wochen* im Exsiccator stehen blieb, war sie zu grossen rothen Krystallen erstarrt, und nunmehr konnte durch Impfen mit krystallisirter Substanz jede beliebige Menge des flüssigen Azoäthers zum Erstarren gebracht werden. Das *o-Toluolazo-o-kresetol* bleibt beim Verdunsten seiner Petrolätherlösung in rothen durchsichtigen Krystallgruppen zurück, schmilzt bei 35—37° und löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether.

0,203 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 22° und 758 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 11,05 | 11,23 |

Für die Darstellung des *Metatoluolazo-o-kresols* (*3',3-Dimethyl-4-oxiazobenzol*) wurden molekulare Mengen Diazotoluolchlorid und Orthokresol in üblicher Weise mit einander combinirt, und zwar in derart verdünnten Lösungen, dass auf je 10 g von jedem der beiden Componenten etwa 250 ccm Flüssigkeit kamen. Es schied sich zunächst eine geringe Menge eines rothbraunen Niederschlags — vermuthlich eine Disazoverbindung — ab, von dem nach 12 stündigem Stehen

⁶⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3259 (1890).

abfiltrirt wurde. In dem Filtrat wurde dann durch Einleiten von Kohlensäure das *m-Toluolazo-o-kresol* gefällt, das sich sofort krystallinisch mit gelbrother Farbe ausschied, so dass es zur Aetherificirung (vergl. unten) einer weiteren Reinigung nicht bedurfte. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur näheren Charakterisirung wurde ein kleiner Theil aus Benzol umkrystallisirt und dabei in kleinen, goldgelben, glänzenden Nadelchen erhalten, die den Schmelzp. 115° zeigten und sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol lösten.

0,1573 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 12,43 | 12,77 |

Der so erhaltene Azokörper wurde dann in gewöhnlicher Weise in seinen *Aethyläther* übergeführt, indem seine alkoholische Lösung (25 g Azokörper in 250 g Alkohol) mit Bromäthyl (45 g) und Natriumäthylat (5 g Na in 250 g Alkohol) gekocht wurde. Das *Metatoluolazo-o-kresetol* (*3',3'-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol*) krystallisirt gleich nach dem Erkalten aus der Reactionsflüssigkeit in nahezu quantitativer Ausbeute und kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen rothgelben Tafeln erhalten werden. Es zeigt den Schmelzp. 46° bis 47° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

0,1500 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei $17,5^{\circ}$ und 762 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 11,05 | 11,22 |

In Bezug auf die Eigenschaften von *Paratoluolazo-o-kresol* (*4',3'-Dimethyl-4-oxiazobenzol*) und *Paratoluolazo-o-kresetol* (*4',3'-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol*) kann wiederum auf die Angaben von Noelting und Werner⁷⁰⁾ verwiesen werden.

43) Ueber die Combinationsproducte der drei isomeren Diazotoluole mit dem *Metakresol* liegen bisher keine Angaben vor.

A. Bei der **Combination von diazotirtem Orthotoluidin mit Metakresol** unter den üblichen Verhältnissen scheidet

⁷⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3261 (1890).

die Reaktionsflüssigkeit reichlich einen dunkelrothen Niederschlag ab, von dem nach 24 stündigem Stehen abfiltrirt wurde. Dieser Niederschlag besteht zum grössten Theil aus einem in überschüssigem Alkali schwer löslichen Natriumsalz des *o*-Toluolazo-*m*-kresols und enthält ausserdem geringe Mengen einer Disazoverbindung. Die Gesammtmenge des Niederschlages wurde mit Wasser angeschlämmt und nach Zusatz von etwas Natronlauge aufgekocht, wobei sich allein das Natriumsalz löst. Die Lösung wurde durch Filtriren von der Disazoverbindung getrennt, mit dem ersten Filtrat der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit vereinigt, und zur Ausfällung des *o*-Toluolazo-*m*-kresols mit Kohlensäure behandelt. Dieses scheidet sich hierbei gleich krystallinisch mit orangerother Farbe aus. Zur Reinigung wurde es aus wenig Benzol umkrystallisirt und dabei in orange-rothen, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpt. 112° erhalten. Das *o*-Toluolazo-*m*-kresol (*2',2*-Dimethyl-4-oxiazobenzol) löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin. Die Ausbeute war eine nahezu quantitative.

0,1676 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 12,43 | 12,76 |

Das *o*-Toluolazo-*m*-kresol löst sich in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen schwer, beim Erkalten scheidet sich sein Natriumsalz, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}_2\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{-ONa}$, in sehr schönen glänzenden, gelben Blättchen aus. Zur Analyse wurden sie scharf abgesogen und im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet.

0,1369 g gaben 0,0412 Na_2SO_4 .

0,1802 g „ 17,4 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|----------|
| Na | 9,28 | 9,75 |
| N | 11,32 | 11,26 |

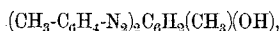
Das *Orthotoluolazo-*m*-kresol* (*2',2*-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol) — in üblicher Weise durch Aethylierung des eben beschriebenen Azophenols erhältlich — krystallisirt aus Alkohol

in sehr schönen, tiefrothen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 64° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin.

0,1344 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 19° und 759 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 11,05 | 11,28 |

Das oben erwähnte, als Nebenproduct bei der Combination entstehende *Metakresol-disazo-orthotoluol*,



krystallisirt aus Alkohol in rothbraunen, haarfeinen, langen Nadeln, besser aus Benzol in kleineren derben Kryställchen, schmilzt bei 188° und ist in Benzol leicht, in Alkohol, Ligroin und Aether schwer löslich.

0,1019 g gaben 14,4 ccm Stickgas bei 15° und 766 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 16,32 | 16,69 |

B. Die durch **Combination von diazotirtem Metatoluidin mit Metakresol** erhaltene Lösung trübte sich nach einiger Zeit durch Ausscheidung geringer Mengen eines sehr fein vertheilten, harzigen Niederschlages (Disazoverbindung, vergl. unten), von dem sie durch Filtriren durchaus nicht befreit werden konnte. Leitet man direct, ohne letzteren Niederschlag zu beachten, in die Flüssigkeit Kohlensäure ein, so scheidet sich der Azokörper stets als dunkles Harz ab, welches auch nach längerem Stehen nicht fest wird. Dasselbe ist der Fall bei directer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure. Entfernt man dagegen den Niederschlag durch mehrmaliges Ausäthern der Reactionsflüssigkeit, so fällt jetzt Kohlensäure das *m-Toluolazo-m-kresol* (*3',2-Dimethyl-4-oxyazobenzol*) als gelbes Oel, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus wenig Benzol erhielt man es in orangegelben, rhombischen Täfelchen, die sich in Benzol, Ligroin und Aether leicht, in Alkohol schwerer lösen und bei 106—107° schmelzen. Die Ausbeute ist nicht besonders gut, da beim Ausäthern neben der Disazoverbindung

auch ein nicht unbedeutender Theil des Toluolazokresols in die ätherische Lösung übergeht.

0,1373 g gaben 15,4 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 12,43 | 12,54 |

Das *Metatoluolazometakresol* (3'-2-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol) wird durch Aethyliren des eben beschriebenen Azophenols fast quantitativ erhalten, krystallisirt aus wenig Alkohol in schönen, rothen, derben Prismen, schmilzt bei 73° und löst sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

0,1716 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 21° und 762° mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 11,05 | 11,17 |

Das *Metakresol-disazo-metatoluol* scheidet sich aus den ätherischen Auszügen der durch Combination von Diazotoluol mit Kresol erhaltenen Flüssigkeit (vergl. oben) nach längerem Stehen in dunkel gefärbten Krystallen aus, krystallisirt aus Eisessig in langen, rothbraunen, feinen Nadeln, aus Alkohol in hübschen Stäbchen und schmilzt⁷¹⁾ bei 102—103°.

0,1191 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 16,32 | 16,33 |

C. Die **Combination des diazotirten Paratoluidins mit Metakresol** verlief ähnlich, wie unter A für die Combination Orthotoluidin-Metakresol beschrieben ist. Nur war der zunächst abgeschiedene Niederschlag von Natriumsalz und Disazoverbindung hier an Menge viel geringer als in jenem Falle.

⁷¹⁾ Beim Erhitzen färbt sich die an sich schon sehr tief gefärbte Substanz bereits vor dem Schmelzen so dunkel, dass eine Beobachtung des Schmelzpunktes auf die gewöhnliche Weise im Capillarröhrchen sehr schwierig wird; man füllte daher die Substanz in ein etwas weiteres Röhrchen, stopfte sie fest und stellte auf den Substanzpfropfen ein capillares Glasstäbchen, das mit seinem oberen verdickten Ende aus dem Schmelzröhrchen herausragte; an dem plötzlichen Herabsinken des Stäbchens konnte man nun die Schmelztemperatur scharf erkennen.

Das *Paratoluolazometakresol* (4',2-Dimethyl-4-oxyazobenzol) wird in vortrefflicher Ausbeute erhalten, krystallisirt aus Benzol in derben orangerothern Prismen, schmilzt bei 135° und ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

0,1507 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 14° und 754 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 12,43 | 12,70 |

Das daraus durch Aethylirung sehr glatt hervorgehende *Paratoluolazometakresetol* (4',2 - Dimethyl-4-äthoxyazobenzol) krystallisirt aus Alkohol in orangerothern, viereckigen Tafelchen, schmilzt bei 64° und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin leicht löslich.

0,1065 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 11,05 | 11,26 |

Das als Nebenproduct bei der Combination auftretende *Metakresol-disazo-paratoluol* krystallisirt aus Eisessig, reiner aus Alkohol, in rothbraunen Nadeln, schmilzt⁷¹⁾ bei 107° und ist leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol.

0,1178 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 23° und 759 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 16,32 | 16,43 |

1. Reduction des *Orthotoluol-azo-orthokresetols*.

44) Für die Reduction des *Orthotoluolazoorthokresetols* wurden stets die „normalen Reductionsbedingungen“ (vergl. Absatz 2) angewendet. Wenn man nach beendigter Reduction einige Minuten zur Vertreibung des Alkohols kocht und dann erkalten lässt, so beginnt reichliche Abscheidung des harzigen Zinndoppelsalzes seines *Orthosemidins*; nach zwei- bis dreistündigem Stehen giesst man die Mutterlauge (vergl. ihre Verarbeitung im folgenden Absatz 45), die bei längerem Stehen ein krystallisirtes Parasemidin-Zinndoppelsalz niederfallen lässt, ab, löst jedesmal das durch Reduction von 10 g Azophenol-

äther erhaltene harzige Zinndoppelsalz in circa 150 ccm Wasser auf, entzinnt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff und dampft die entzinnte Lösung im Schwefelwasserstoffstrome auf etwa 50—100 ccm ein. Beim Erkalten fällt nun das *salzsaure Orthosemidin* theils flockig, theils auch in Form eines bald erstarrenden Oels aus; man vervollständigt seine Abscheidung schliesslich noch durch Zusatz von 10 ccm concentrirter Salzsäure. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in salzsäurehaltigem Wasser viel schwerer löslich.

Will man das *freie Orthosemidin*, $C_{16}H_{20}N_2O$, gewinnen, so löst man das salzsaure Salz in Wasser und versetzt mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction; die Base fällt flockig nieder, wird getrocknet und aus Petroläther bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt; sie krystallisirt in flachen, spröden Prismen, welche sich an der Luft färben, schmilzt bei 78° , löst sich leicht in Aether, Benzol, heissem Alkohol, weniger in Ligroin.

0,1905 g gaben 0,5052 CO_2 und 0,1359 H_2O .

0,1440 g „ 14,0 ccm Stickgas bei $17,5^{\circ}$ und 756 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 75,19 |
| H | 7,83 | 7,94 |
| N | 10,97 | 11,19 |

Die Orthosemidinnatur dieser Base giebt sich zunächst bei der Nitritreaction zu erkennen; der erste Tropfen Nitritlösung erzeugt in ihrer salzsauren Lösung eine schmutzig violette Wolke; beim Umschütteln und weiterem Zusatz von Nitrit wird die Flüssigkeit roth und stark getrübt, nach einiger Zeit hellgelb unter Abscheidung von harzigen Klümpchen (Azimidbildung, vergl. Absatz 9).

Die Zugehörigkeit zur Gruppe der Orthosemidine wurde ferner durch die Untersuchung des Verhaltens gegen Schwefelkohlenstoff (Absatz 11) und Benzil (Absatz 12) nachgewiesen.

Das *Schwefelkohlenstoffderivat*, $C_{17}H_{18}N_2OS$, krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Aggregaten, schmilzt bei 253° ;

Aether und Benzol nehmen es in der Kälte mässig, in der Wärme leicht auf; in verdünnten Alkalien ist es leicht löslich.

0,1752 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 19° und 758 mm Druck.

0,0841 g „ 0,0647 BaSO₄.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9,42 | 9,68 |
| S | 10,75 | 10,58 |

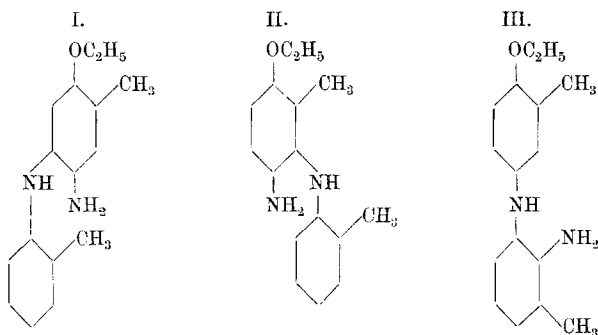
Die *Stilbazoniumbase*, C₃₀H₂₃N₂O₂, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadelchen und schmilzt bei 153°. In Alkohol löst sie sich in der Kälte mässig, in der Wärme besser. Die alkoholische Lösung fluorescirt sehr stark; durch Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwindet die Fluorescenz vollständig und die Lösung wird hellgelb. Auch die Aether- und Benzol-lösung zeigen eine unverkennbare Fluorescenz, allein in hellerer Nüance als die alkoholische Lösung. In concentrirter Salzsäure und Salpetersäure löst sich die Base mit orangerother Farbe, während englische Schwefelsäure sie mit himbeerrother Farbe löst. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe der sauren Lösungen goldgelb. Von Eisenchlorid wird die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung canariengelb gefällt.

0,1941 g gaben 0,5715 CO₂ und 0,1144 H₂O.

0,0632 g „ 3,6 ccm Stickgas bei 22° und 752 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 80,15 | 80,13 |
| H | 6,26 | 6,56 |
| N | 6,27 | 6,38 |

Nachdem durch die Untersuchung der eben beschriebenen Derivate die Orthosomidinnatur der fraglichen Base dargethan war, musste noch die Auswahl zwischen den nunmehr allein möglichen Formeln:



getroffen werden. Wenn es gelang, die Base durch Oxydation in ein Toluidotoluchinon überzuführen, so war damit die Formel III ausgeschlossen. In der That gelang dies sehr glatt bei Anwendung von Eisenchlorid unter den im Absatz 14 angegebenen Bedingungen.

Das *Orthotoluidotoluchinon*, $C_6H_2(CH_3)(O_2)-NH-C_6H_4-CH_3$, bildet dunkle, lebhaft schillernde Blättchen, schmilzt bei 145 bis 146°, löst sich in kaltem Alkohol schwer, in warmem Alkohol leicht und mit rother Farbe auf; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothvioletter Farbe aufgenommen.

0,0939 g gaben 5,3 ccm Stickgas bei 23° und 752 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 6,18 | 6,29 |

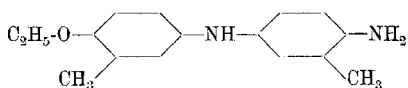
Von den beiden übrig bleibenden Formeln ist die Formel II wegen der Anhäufung von vier Orthosubstituenten sehr unwahrscheinlich (vergl. Absatz 15). Das Orthosemidin aus Orthotoluolazoorthokresetol ist demnach höchstwahrscheinlich entsprechend der Formel I als

2-Amido-2',4-dimethyl-5-äthoxy-diphenylamin
aufzufassen.

45) Wenn man nach Abscheidung der Hauptmenge des Orthosemidins die noch in den Mutterlaugen (vergl. Beginn des vorhergehenden Absatzes 44) befindlichen Basen durch überschüssige Natronlauge in Freiheit setzt, ausäthert u. s. w. und schliesslich im Vacuum destillirt, so gehen unter einem

Druck von 45—50 mm zunächst die Spaltungsbasen zwischen 130° und 190° über, und bei 260—290° folgt ein Gemisch von Ortho- und Para-Semidin; da in diesem Gemisch das Parasemidin vorherrscht, so lässt es sich daraus durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Petroläther ziemlich leicht in reinem Zustande isoliren.

Das *Parasemidin*, dem die Formel eines 4-Amido-3',3'-dimethyl-4'-äthoxy-diphenylamins



beigelegt werden muss, bildet farblose Blätter, die sich an der Luft leicht roth färben, schmilzt bei 86° und ist in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht, in Ligroin schwerer löslich. Sein salzsaures Salz bildet farblose Täfelchen und ist in Wasser schwer löslich. Die verdünnte salzsaure Lösung wird, mit Eisenchlorid versetzt, zuerst tiefblau, dann dunkelroth; concentrirte Salzsäure verändert die Farbe der mit Eisenchlorid versetzten Lösung kaum.

0,1469 g gaben 0,4045 CO₂ und 0,1046 H₂O.

0,1509 g „ 15,1 ccm Stickgas bei 21° und 746 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 75,08 |
| H | 7,83 | 7,94 |
| N | 10,97 | 11,18 |

Durch die folgenden Reactionen wird die Zugehörigkeit der Base zur Gruppe der Parasemidine bewiesen.

a. In der salzsauren Lösung erzeugt der erste Tropfen einer *Nitritlösung* eine tiefblaue Wolke, beim Umschütteln wird die Flüssigkeit dunkelroth und nach einigen Minuten gelb, ohne einen Niederschlag auszuscheiden (vergl. Absatz 9).

b. Beim Kochen der schwefelsauren Lösung mit Kaliumbichromat tritt stechender *Chinongeruch* auf (vergl. Absatz 14).

c. Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit *Bleisuperoxyd* erhält man eine tiefrothe Lösung, deren Verdunstungs-

rückstand sich in *Eisessig* mit *tiefblauer Farbe* auflöst. Die blaue Eisessiglösung wird durch Zinkstaub entfärbt.

d. Bei sechsständigem Kochen mit Eisessig (vergl. Absatz 10) entsteht ein *Monoacetylderivat*, $C_{18}H_{22}N_2O_2$; dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadelchen, schmilzt bei 143° , löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol.

0,1436 g gaben 0,3822 CO_2 und 0,0964 H_2O .

0,1262 g „ 11,0 ccm Stickgas bei 26° und 752 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 72,43 | 72,59 |
| H | 7,40 | 7,48 |
| N | 9,42 | 9,56 |

e. Durch vierständiges Kochen mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung entsteht ein *Sulfoharnstoff* von der Zusammensetzung $(C_{16}H_{19}N_2O)_2CS$ (vergl. Absatz 11); derselbe krystallisirt aus Alkohol in kurzen, derben Aggregaten, schmilzt bei $179-180^{\circ}$ und löst sich leicht in Aether, ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

0,1793 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 24° und 752 mm Druck.

0,0771 g „ 0,0333 $BaSO_4$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 10,13 | 10,39 |
| S | 5,78 | 5,94 |

Gelegentlich der beim quantitativen Versuche (vergl. den folgenden Absatz) nothwendigen „Ameisensäuretrennung“ (vergl. Absatz 18) wurde endlich noch durch Einwirkung von Ameisensäure

f. ein *Diformylderivat*, $C_{16}H_{18}N_2O(CHO)_2$, erhalten (vergl. Absatz 10). Nachdem die ätherische Lösung der gemischten Ameisensäurederivate durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure von der Methenylverbindung des Orthosemidins befreit war, schied sich die in Aether ziemlich schwer lösliche Diformylverbindung theilweise direct krystallinisch aus; der Rest wurde durch Verdunsten der ätherischen Lösung gewonnen. Die Substanz bildet kurze Nadelchen vom Schmelzpt. 146 bis

147°, löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol; auch in wässrigen Alkalien ist sie löslich.

0,1856 g gaben 0,4721 CO₂ und 0,1076 H₂O.

0,2102 g „ 17,6 cem Stickgas bei 26° und 755 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 69,18 | 69,37 |
| H | 6,42 | 6,46 |
| N | 9,00 | 9,23 |

46) Der Versuch zur *quantitativen Bestimmung der Reductionsproducte* wurde ebenso wie der in Absatz 19 für die Reduction des Benzolazophenetols beschriebene Versuch an- gestellt.

Von 10 g o-Toluolazo-o-kresetol ausgehend, erhielt man zunächst aus dem harzigen Zinndoppelsalz 1,40 g salzsaures Orthosemidin, entsprechend 1,23 g freiem Orthosemidin.

Bei der Vacuumdestillation der Mutterlaugenbasen resultirten:

3,25 g Spaltungsbasen,

5,25 g Gemisch von Ortho- und Para-Semidin.

2 g des Semidingemisches ergaben bei der Ameisensäure- trennung:

0,654 g Methenylverbindung, entsprechend 0,629 g Orthosemidin

1,646 g Diformylverbindung, „ $\frac{1,350 \text{ g Parasemidin}}{1,979 \text{ g.}}$

Das Semidingemisch besteht mithin aus 1,65 g Ortho- und 3,60 g Para-Semidin.

Sonach wurden gefunden:

| | | |
|-----------------|-----------------------|--------------|
| 1,23 + 1,65 g = | 2,88 g Orthosemidin | 29 pC. |
| | 3,60 g Parasemidin | 36 pC. |
| | 3,25 g Spaltungsbasen | 33 pC. |
| | | <hr/> 98 pC. |

2. Reduction des Metatoluolazoorthokresetols.

47) Wenn man das Metatoluolazoorthokresetol unter den „normalen Reductionsbedingungen“ (vergl. Absatz 2) reducirt und das Reductionsgemisch nach Beendigung der Reduction auf etwa zwei Drittel des Volumens der angewandten Zinn-

chlorürlösung eindampft, so scheidet sich nach etwa dreistündigem Stehen schon eine nicht unbeträchtliche Quantität eines harzigen Zinndoppelsalzes ab; durch Stehenlassen über Nacht und Zusatz von wenig Wasser vervollständigt man die Abscheidung desselben und giesst dann die Mutterlauge (vergl. über ihre Verarbeitung den folgenden Absatz 48) ab.

Aus diesem zunächst ausfallenden Zinndoppelsalz, das übrigens unter Umständen auch theilweise krystallinisch erhalten wird, gewinnt man in üblicher Weise (vergl. z. B. Absatz 22) durch Entzinnen und Eindampfen der salzsauren Lösung das *salzsaure Orthosemidin* in einer Ausbeute von circa 48 pC.

Das *freie Orthosemidin*, $C_{16}H_{20}N_2O$, — durch Zersetzung des Chlorhydrats in kalter wässriger Lösung mit Soda gewinnbar — krystallisirt aus Ligroin in hübschen, farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 91—91,5°.

0,1481 g gaben 0,4059 CO_2 und 0,1020 H_2O .

0,1464 g „ 14,1 cem Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 74,71 |
| H | 7,83 | 7,67 |
| N | 10,97 | 11,12 |

Wenn man durch die wässrige Lösung des Chlorhydrats längere Zeit einen Luftstrom leitet, so scheidet sich in geringer Menge ein Oxydationsproduct ab, das in Alkohol, Aether, Benzol schwer, in Ligroin nicht löslich ist, aus Alkohol in ziegelrothen, haarförmigen und netzartig gelagerten Krystallen anschießt, bei 229° schmilzt und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver Lilafarbe löst; dasselbe wurde nicht näher untersucht.

Die Orthosemidinnatur der Base ergibt sich aus ihrer Ueberführbarkeit in ein Azimid (vergl. Absatz 9) und eine Stilbazoniumbase (vergl. Absatz 12).

Das *Azimid*, $C_{16}H_{17}N_3O$, schießt aus Ligroin in hübschen Blättern an, die indess nur durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Ligroin und darauf aus Alkohol durch Wasserzusatz an-

nähernd farblos zu erhalten sind; es schmilzt bei 83—84° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt; von concentrirter Salzsäure wird es theilweise gelöst, theilweise in eine weisse Substanz umgewandelt, die beim Kochen der Lösung nicht schmilzt und wohl ein in concentrirter Salzsäure schwer lösliches Chlorhydrat des Azimids darstellt.

0,1424 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 14° und 753 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 15,77 | 15,96 |

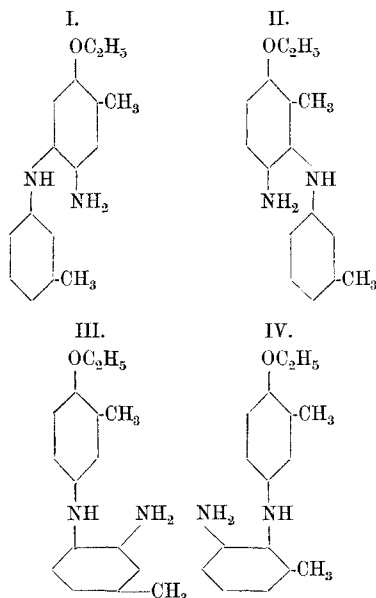
Die *Stilbazoniumbase*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol im prächtigen, canariengelben, derben Stäbchen, schmilzt auch nach mehrfachem Umkrystallisiren nicht scharf bei 137,5—140° und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Sie löst sich in Alkohol mit schöner, grüngelber Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet; concentrirte Schwefelsäure löst mit kirschrother Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in goldgelb umschlägt; concentrirte Salzsäure giebt eine himbeerrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls hellgelb wird. In der verdünnten salzsauren Lösung erzeugt verdünnte Salpetersäure einen hellgelben, Eisenchlorid einen flockigen, dunkelgelben Niederschlag.

0,1450 g gaben 0,4267 CO_2 und 0,0876 H_2O .

0,1383 g „ 7,55 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 80,15 | 80,26 |
| H | 6,26 | 6,73 |
| N | 6,27 | 6,28 |

Durch die Orthosemidinumlagerung könnten nun aus Meta-toluolhydrazoorthokresetol folgende vier Isomere entstehen:



Die Formeln III und IV konnten indess für die vorliegende Base vollkommen dadurch ausgeschlossen werden, dass es gelang, einerseits durch Erhitzen mit Salzsäure reichlich Metatoluidin aus ihr abzuspalten (vergl. Absatz 15; aus 3 g salzsaurem Orthosemidin wurden 1,35 g Gemisch von Chlorammonium und salzsaurem Toluidin, daraus 0,6 g vollständig constant bei 197° siedendes m-Toluidin erhalten), andererseits sie durch Oxydation mit Eisenchlorid (vergl. Absatz 14) in ein Toluidotoluchinon überzuführen.

Das *Metatoluidotoluchinon*, $C_6H_2(O_2)(CH_3)(NH-C_6H_4-CH_3)$, bildet prachtvolle, purpurrothe, sammetglänzende Nadeln, schmilzt bei 142°, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt unter Entwicklung eines rothen Dampfes, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter, in concentrirter Salzsäure mit rothvioletter Farbe und fällt aus beiden Lösungen auf Wasserzusatz wieder aus.

0,1543 g gaben 0,4180 CO_2 und 0,0809 H_2O .

0,1511 g „ 8,3 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

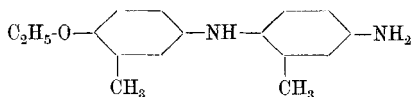
| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 73,98 | 73,89 |
| H | 5,74 | 5,84 |
| N | 6,18 | 6,28 |

Die Formel II ist wegen der Anhäufung von vier Substituenten in der Orthostellung unwahrscheinlich. Sonach ist höchstwahrscheinlich das Orthosemidin aus m-Toluolazo-o-kresetol der Formel I entsprechend als

2-Amido-3',4-dimethyl-5-äthoxy-diphenylamin
aufzufassen.

48) Die von dem harzigen Orthosemidin-Zinndoppelsalz abgeessene Mutterlauge (vergl. Beginn des Absatzes 47) scheidet bei längerem Stehen, wenn nicht zu viel Wasser zur Fällung des harzigen Zinndoppelsalzes verwandt war, schöne weisse Krystallnadeln aus, die sich an der Luft stark blau färben; neutralisirt man die Lauge *partiell* (vergl. Absatz 17) durch concentrirte Sodalösung, so kann man die Abscheidung dieses Salzes, in welchem das fast zinnfreie Chlorhydrat eines *Parasemidins* vorliegt, beschleunigen und vervollständigen. Zur Entfernung geringer Zinnmengen wurde es zunächst in verdünnter wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und durch Eindampfen der entzinneten Lösung wieder in krystallisirter Form gewonnen. Durch Zersetzung mit Ammoniak wurde dann die freie Base daraus abgeschieden.

Das *Parasemidin*, das seiner Entstehung zufolge als *4-Amido-2,3'-dimethyl-4'-äthoxydiphenylamin*:



aufzufassen ist, krystallisirt aus Ligroin in langen Nadeln, schmilzt bei 99—100° und ist in Alkohol leicht, in Ligroin schwerer löslich. In der verdünnten salzsauren Lösung erzeugt Eisenchlorid eine tiefblaue Farbenreaction mit einem schwachen Stich ins Röthliche; die intensive Färbung verschwindet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure.

0,1398 g gaben 0,3851 CO₂ und 0,0967 H₂O.

0,1448 g „ 14,0 ccm Stickgas bei 16,5° und 752 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 75,11 |
| H | 7,83 | 7,70 |
| N | 10,97 | 11,13 |

Da die Base nur in kleiner Menge zur Verfügung stand, so musste von der Herstellung von Derivaten Abstand genommen werden. Ihre Parasemidinnatur ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure (vergl. Absatz 9): der erste Tropfen Natriumnitritlösung ruft in der verdünnten salzsauren Lösung eine tief dunkelblaue Färbung hervor, die bei weiterem Zusatz von Nitrit durch grün in orangeroth umschlägt.

49) Es ist in Absatz 2 schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass der *Versuch über das quantitative Verhältniss der Reductionsproducte beim m-Toluolazo-o-kresetol* vor Ausarbeitung der vollkommeneren Untersuchungsmethoden abgeschlossen war; namentlich das Verhältniss zwischen Ortho- und Para-Semidin ist daher in diesem Falle nicht so scharf wie sonst festgestellt worden, da die Ameisensäuretrennung noch nicht angewendet werden konnte.

Bei der Verarbeitung von 20 g Toluolazokresetol wurden zunächst aus dem harzigen Zinndoppelsalz (vergl. Absatz 48) erhalten:

9,7 g salzsaures Orthosemidin = 8,5 g freies Orthosemidin.

Partielle Neutralisation der Mutterlauge (vergl. Absatz 49) ergab darauf eine Abscheidung von

1,15 g salzsaurem Parasemidin = 1,0 g freiem Parasemidin.

Durch vollständige Neutralisation der Mutterlauge, Ausäthern u. s. w. wurden endlich 5,75 g eines Basengemisches gewonnen, das zur weiteren Untersuchung einer Destillation im Vacuum unterworfen wurde; bei langsamem Erhitzen gingen bis 200° unter 100 mm Druck 3,6 g *Spaltungsbasen* in die Vorlage, während im Kölbchen 2,15 g *Rückstand* blieb, der auf Grund der Nitritprobe sich als *Semidingemisch mit vorwaltendem Parasemidin* erwies.

Es sind sonach erhalten:

| | | |
|-----------------------|----------|----------------------------|
| 8,5 g Orthosemidin | = 43 pC. | } 59 pC. Umlagerungsbasen. |
| 1,0 g Parasemidin | = 5 pC. | |
| 2,15 g Semidingemisch | = 11 pC. | |
| 3,6 g Spaltungsbasen | = 18 pC. | |

3. Reduction des Paratoluolazoorthokresetols.

50) Das Paratoluolazoorthokresetol wurde unter den „normalen Reducionsbedingungen“ (vergl. Absatz 2) reducirt; dampft man die klare, nahezu farblose Reducionsmischung auf etwa das ursprüngliche Volum der angewandten Zinnchlorür-lösung ein und lässt über Nacht stehen, so scheidet sich sehr reichlich ein harziges Zinndoppelsalz ab, welches — in gewöhnlicher Weise entzinnt u. s. w. — das in Wasser schwer lösliche *Orthosemidinchlorhydrat* in schönen glänzenden Krystallen liefert.

Das *freie Orthosemidin*, $C_{16}H_{20}N_2O$, — durch kohlen-saures Alkali aus dem Chlorhydrat abgeschieden — krystallisirt aus Ligroïn oder verdünntem Alkohol in weissen Nadelchen, die sich beim Liegen an der Luft und durch Licht leicht violett färben und schmilzt bei 76° . Ein Tropfen Eisenchlorid ruft in der sehr verdünnten salzsauren Lösung eine schwach rosa Färbung hervor, die nach kurzem Stehen in Carminroth mit einem Stich ins Blaue umschlägt; concentrirte Salzsäure verändert an der Farbe nichts.

0,1347 g gaben 0,3705 CO_2 und 0,0970 H_2O .

0,1505 g „ 14,9 ccm Stickgas bei 19° und 752,5 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 75,01 |
| H | 7,83 | 7,66 |
| N | 10,97 | 11,23 |

Die Zugehörigkeit der Base zur Gruppe der Orthosemidine wurde durch Untersuchung ihres Verhaltens gegen salpetrige Säure (Absatz 9), Schwefelkohlenstoff (Absatz 11) und Benzil (Absatz 12) dargethan.

Das *Azimid*, $C_{16}H_{17}N_3O$, — unter Anwendung von Amylnitrit dargestellt — kann nur durch häufiges Umkrystallisiren

aus Ligroin und verdünntem Alkohol von den anhaftenden färbenden Substanzen befreit werden. Man erhält es dann in farblosen, länglichen Blättchen, die bei 131° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, etwas schwerer in Ligroin lösen. Es destillirt in kleinen Portionen unzersetzt und löst sich in warmer concentrirter Salzsäure.

0,0979 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 15,77 | 15,82 |

Das *Schwefelkohlenstoffderivat*, $C_{17}H_{18}N_2OS$, wurde dargestellt, indem 1 g Base, in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff sechs Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs scheiden sich dann aus der Lösung beim Erkalten hübsche Nadeln eines weissen, leicht bläulich gefärbten Körpers ab. Sie zeigen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. $205-206^{\circ}$, sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wässrigen Alkalien, unlöslich in Ligroin.

0,1103 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei $19,5^{\circ}$ und 760 mm Druck.

0,0919 g „ 0,0703 $BaSO_4$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9,42 | 9,77 |
| S | 10,75 | 10,91 |

Die *Stilbazoniumbase*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$, entstand in reichlicher Ausbeute und resultirte nach einmaligem Umkrystallisiren schon rein in schönen canariengelben, glänzenden Nadeln mit einem, wie häufig bei diesen Basen, unscharfen Schmelzp. $146-149^{\circ}$. Der hübsche Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. Die alkoholische Lösung zeigt eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet; concentrirte Salzsäure löst den Körper mit intensiv orangerother Farbe, concentrirte Schwefelsäure mit kirschrother Farbe; bei Wasserzusatz zu den Lösungen in den concentrirten Säuren schlagen die Farben derselben in Goldgelb um. Verdünnte

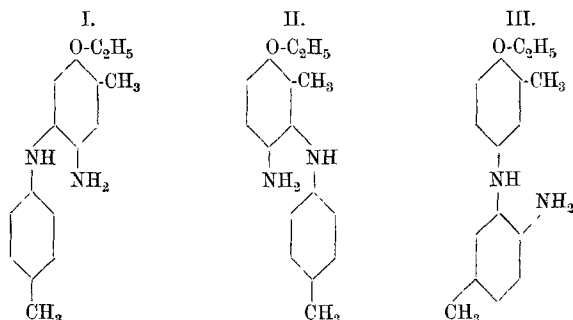
Salpetersäure erzeugt in der verdünnten salzsauren Lösung einen flockigen Niederschlag eines schwer löslichen Nitrats, Eisenchlorid eine krystallinische Fällung.

0,1524 g gaben 0,4472 CO₂ und 0,0843 H₂O.

0,1434 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 80,15 | 80,02 |
| H | 6,26 | 6,16 |
| N | 6,27 | 6,46 |

Von den drei Formeln, welche einem Orthosemidin aus p-Toluolazo-o-kresetol beigelegt werden können:



konnte die dritte vollständig durch Untersuchung der *Spaltung*, welche die Base beim *Erhitzen mit Salzsäure* erleidet, ausgeschlossen werden. Der Versuch wurde so angestellt, wie im Absatz 15 angegeben, und ergab aus 1,5 g salzsaurem Orthosemidin 0,5 g *Paratoluidin*, welches durch seinen Schmelzpunkt (43°), wie auch den Schmelzpunkt seiner Acetylverbindung (gefunden 147°), identificirt wurde. Da ferner die Formel II wegen der Anhäufung von vier Orthosubstituenten unwahrscheinlich ist, so bleibt als wahrscheinlichster Ausdruck der Constitution für das eben besprochene Orthosemidin die Formel I eines

2-Amido-4,4'-dimethyl-5-äthoxy-diphenylamins

übrig.

51) Zur Beurtheilung des *quantitativen Verhältnisses der Reductionsproducte* wurden die folgenden Zahlen gewonnen.

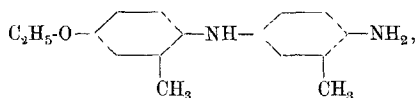
Aus 24 g p-Toluolazo-o-kresetol erhielt man durch Entzinnen des zuerst abgeschiedenen harzigen Zinndoppelsalzes 10,2 g salzsaures Orthosemidin. Aus den Mutterlaugen gewann man durch Alkalisiren, Ausäthern u. s. w. ein Basengemisch im Gewicht von 8,0 g. Als dieses Basengemisch mit Salzsäure digerirt wurde, schieden sich wiederum 1,16 g reines salzsaures Orthosemidin ab; als nun der Rest der Basen aus der salzsauren Lösung wieder durch Alkali abgeschieden, ausgeäthert, getrocknet und im Vacuum bis 215° abdestillirt wurde, ergab sich, dass es aus 2,0 g Orthosemidin und 5 g Spaltungsbasen bestand.

Sonach sind erhalten:

| | |
|----------------------|--|
| 11,36 g salzsaures | } Orthosemidin = 12,0 g freies Orthosemidin = 50 pC. |
| 2,0 g freies | |
| 5,0 g Spaltungsbasen | = 21 pC. |

4. Reduction des Orthotoluolazometakresetols.

52) Das o-Toluolazo-m-kresetol lässt sich unter den „normalen Reducionsbedingungen“ (vergl. Absatz 2) sehr leicht reduciren. Zur Gewinnung des als Hauptproduct der Reduction entstehenden *Parasemidins*:



4-Amido-2',3'-dimethyl-4'-äthoxy-diphenylamin,

dampft man das saure Reducionsgemisch behufs Vertreibung des Alkohols auf das ursprüngliche Volum des Reducionsmittels ein, versetzt nach dem Erkalten unter Eiskühlung direct mit so viel Natronlauge, dass sich die anfangs abgeschiedenen Zinnoxyde wieder möglichst lösen, äthert sorgfältig aus, trocknet die ätherische Lösung der Basen mit Kaliumcarbonat, destillirt den Aether im Wasserbade ab und destillirt darauf das rückständige Basengemisch im Vacuum. Unter 70 mm Druck gehen nun bis 190° die Spaltungsbasen über, und zwischen 285° und 295° folgt ein reichliches Destillat

eines zähen, gelben Oeles, das in der Vorlage krystallinisch erstarrt und sich bei der Nitritreaction als fast ganz reines Parasemidin erweist; löst man dieses Destillat in wenig Benzol und versetzt die Lösung mit so viel Petroläther, bis die dadurch entstehende Trübung nicht mehr verstärkt wird, so scheidet sich das *Parasemidin*, $C_{16}H_{20}N_2O$, in schönen, derben, lanzettförmigen, weissen Blättchen ab; es schmilzt bei 86° und ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich; wird seine salzsaure Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so tritt eine tiefviolette Färbung ein, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in ein Roth von geringerer Intensität übergeht.

0,1128 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

0,1127 g „ 0,3102 CO_2 und 0,0795 H_2O .

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 75,09 |
| H | 7,83 | 7,86 |
| N | 10,97 | 11,07 |

Man kann auch sehr bequem das Parasemidin in Form seines sehr schwer löslichen *Sulfats*, $(C_{16}H_{20}N_2O)_2H_2SO_4$, isoliren, indem man die Destillation nach dem Abtreiben der Spaltungsbasen unterbricht und die im Fractionirkolben zurückbleibende, dicke, zähe Masse in einem Ueberschuss sehr verdünnter Schwefelsäure auflöst; aus der filtrirten Lösung fallen dann sehr reichlich blassrosa gefärbte Krystalle des Sulfats aus (circa 45 pC. des angewendeten Azokörpers); durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in langen, farblosen Nadeln.

0,0689 g gaben 5,6 ccm Stickgas bei 14° und 754 mm Druck.

0,1523 g „ 0,0570 $BaSO_4$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9,20 | 9,48 |
| S | 5,25 | 5,14 |

Als Parasemidin wurde die Base an den folgenden Reactionen erkannt.

a. Wird sie in verdünnter, salzsaurer Lösung, die einen reichlichen Ueberschuss von Salzsäure enthält, mit Nitritlösung versetzt, so tritt bei Zusatz des ersten Tropfens eine tief indigblaue Färbung ein; bei weiterem Zusatz von Nitrit schlägt die tiefblaue Farbe in orangeroth um; die Lösung bleibt klar (vergl. Absatz 9).

b. Durch 10—12 stündiges Kochen mit etwa dem zehnfachen Gewicht Eisessig (vergl. Absatz 10) entsteht ein *Monoacetylderivat*, $C_{16}H_{19}N_2O(CO-CH_3)$, das aus verdünntem Alkohol in bläulichweissen, kleinen Stäbchen vom Schmelzpunkt 144° krystallisirt und sich leicht in Alkohol, Benzol, schwerer in Aether und Ligroin löst.

0,1441 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

0,1510 g „ 0,1018 H_2O und 0,4017 CO_2 .

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 72,43 | 72,56 |
| H | 7,40 | 7,51 |
| N | 9,42 | 9,52 |

c. Durch einstündiges Erhitzen mit dem zehnfachen Gewicht Acetylchlorid entsteht ein *Diacetylderivat*, $C_{16}H_{18}N_2O(CO-CH_3)_2$; dasselbe ist nicht ganz leicht zu krystallisiren; am besten wird es durch Fällen der Benzollösung mit Petroläther erhalten; man erhielt es so in kleinen, glänzenden, weissen Krystallen, die bei 115° — aber nicht ganz scharf — schmolzen.

0,0936 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 8,26 | 8,12 |

d. Als zu einer schwach siedenden Lösung von 1 g Sulfat in verdünnter Schwefelsäure eine wässrige Lösung von 3 g Kaliumbichromat zutropfen gelassen wurde, destillirte mit den Wasserdämpfen reichlich in schönen gelben Krystallen Tolu-chinon, das durch Geruch und Schmelzp. ($67-68^{\circ}$) identificirt wurde.

e. Als die ätherische Lösung der Base mit Bleisuperoxyd geschüttelt wurde, nahm sie tiefrothe Färbung an; der Ver-

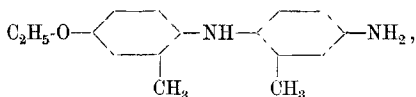
dunstungsrückstand gab nun mit Eisessig eine tiefblaue Lösung, die auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt wird.

53) Bei einem *quantitativ ausgeführten Reduktionsversuche* wurden aus 20 g o-Toluolazo-m-kresetol bei der Vacuumdestillation des Basengemisches (vergl. den vorigen Absatz) erhalten:

$$\begin{array}{r} 10,6 \text{ g Spaltungsbasen} = 53 \text{ pC.} \\ 8,6 \text{ g Parasemidin} = 43 \text{ pC.} \\ \hline 96 \text{ pC.} \end{array}$$

5. *Reduction des Metatoluolazo-m-kresetols.*

54) Das m-Toluolazo-m-kresetol verhielt sich ganz analog dem in Absatz 52—53 behandelten o-Toluolazo-m-kresetol. Auch hier wurde es für die Isolirung des als Hauptproduct der Reaction entstehenden *Parasemidins*:



4-Amido-2',2'-dimethyl-4'-äthoxy-diphenylamin,

am zweckmässigsten gefunden, die Basen aus der Reduktionsmischung direct durch Alkali abzuscheiden und das Gemisch durch Vacuumdestillation zu trennen; die hochsiedende Fraction (Siedep. 270—276° unter 55 mm Druck) erwies sich durch die Nitritreaction wieder als einheitliches Parasemidin. Das destillierte Parasemidin wurde aus wenig Benzol unter Zusatz von Ligroïn umkrystallisirt; die Base krystallisirt in farblosen, derben Prismen, schmilzt bei 95—96° und löst sich leicht in Benzol, Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn; ihre salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die durch Zusatz von concentrirter Salzsäure aufgehoben wird.

0,1228 g gaben 12,2 ccm Stickgas bei 23° und 754 mm Druck.

0,1872 g „ 0,5138 CO₂ und 0,1327 H₂O.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| C | 74,96 | 74,85 |
| H | 7,83 | 7,90 |
| N | 10,97 | 11,10 |

Die folgenden Reactionen charakterisiren die Base als Parasemidin.

a. In verdünnter salzsaurer Lösung erzeugt der erste Tropfen Natriumnitritlösung eine intensiv blauviolette Färbung, die bei weiterem Nitritzusatz in hellgelb übergeht, während die Abscheidung eines Niederschlags nicht beobachtet wird (vergl. Absatz 9).

b. Durch Kochen mit Eisessig entsteht ein *Monoacetylderivat*, $C_{16}H_{19}N_2O(CO-CH_3)$; giesst man die Eisessiglösung in Wasser, so wird durch Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure das Reactionsproduct schnell vollständig ausgefällt; der erhaltene weissgraue Niederschlag wurde durch Filtration von der Lösung getrennt, in wenig Alkohol gelöst und mit etwas Thierkohle aufgeköcht. Die filtrirte Lösung, wieder mit Wasser versetzt, gab nun eine krystallinische Abscheidung von feinen, verfilzten, blassrothen Nadeln, die den Schmelzpt. 116° zeigten, sich in Alkohol, Aether, Benzol leicht lösten, in Ligroin aber unlöslich waren.

0,1159 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 24° und 750 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 9,42 | 9,54 |

c. Durch Kochen mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung entsteht ein *Sulfoharnstoff* von der Zusammensetzung $(C_{16}H_{19}N_2O)_2CS$ (vergl. Absatz 11); derselbe blieb nach dem Abdestilliren des Alkohols und Schwefelkohlenstoffs als braunes, durchsichtiges Harz zurück; durch Krystallisation aus wenig Methylalkohol erhielt man ihn in kleinen derben Krystallen; sie schmolzen bei $70-72^{\circ}$ zu einer zähflüssigen Masse, die aber erst etwa 100° höher dünnflüssig wurde.

0,1259 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

0,0942 g „ 0,0412 $BaSO_4$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 10,13 | 10,06 |
| S | 5,78 | 6,02 |

d. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösung mit Kaliumbichromat tritt sofort intensiver Chinongeruch auf.

e. Die Reaction mit Bleisuperoxyd verlief genau, wie in Absatz 52 unter e. angegeben ist.

55) Ein *quantitativ ausgeführter Reductionsversuch* ergab aus 5 g Toluolazokresetol:

| | | | | | |
|-------|------------------------|-------------|---|--------|-----------------------|
| 2,5 g | Destillat von 135—170° | unter 55 mm | = | 50 pC. | Spaltungsbasen, |
| 2,2 g | „ „ | 270—276° | „ | 55 mm | = 44 pC. Parasemidin, |
| | | | | | <u>94 pC.</u> |

6. Reduction des Paratoluolazo-m-kresetols.

56) Das Paratoluolazo-m-kresetol gehört zu jenen Azophenoläthern, welche bei der Reduction unter den „normalen Reductionsbedingungen“ (vergl. Absatz 2) zum grössten Theile gespalten werden (vergl. Absatz 4). Wenn man daher aus dem Reductionsgemisch die Basen in gewöhnlicher Weise abscheidet (vergl. z. B. Absatz 52) und das Basengemisch im Vacuum destillirt, so geht unter 80 mm Druck der bei weitem grösste Theil bis etwa 180° über; im Kolben bleibt eine verhältnissmässig geringe Quantität eines Rückstandes; löst man denselben in verdünnter Salzsäure, filtrirt die salzsaure Lösung und versetzt sie mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich sofort ein Oel aus, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

In der so gewonnenen Substanz liegt das *Chlorhydrat eines Orthosemidins* vor, wie durch die Ueberführung in eine *Stilbazoniumbase* nachgewiesen wurde. Bei dem Umkrystallisiren der durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung gefällten Stilbazoniumbase (vergl. die Vorschrift in Absatz 12) löste sich ein Theil leicht in wenig Alkohol und krystallisirte in grünlichgelben, derben Stäbchen aus, die den Schmelzp. 164° bis 166° hatten; der andere bei weitem grösste Theil löste sich nun äusserst schwer in viel Alkohol und krystallisirte in langen, feinen, canariengelben Nadeln aus, die bei 175—177° schmolzen. Anfangs lag die Vermuthung nahe, dass diese beiden Producte, welche ein von einander verschiedenes Aus-

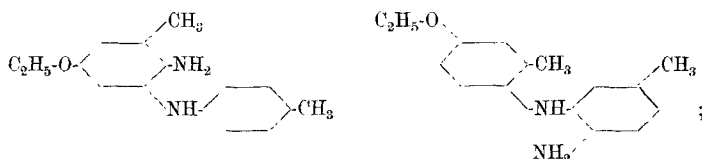
sehen und anscheinend verschiedene Löslichkeit zeigten, zwei verschiedene Körper seien (vergl. unten die beiden möglichen Semidinormeln). Man krystallisirte sie daher noch mehrmals um, um zu sehen, ob diese eben angeführten Verschiedenheiten sich gleich blieben. Es zeigte sich aber, dass das vorher in wenig Alkohol lösliche Product bei wiederholter Krystallisation sich immer schwerer löste und immer mehr Alkohol zur vollständigen Lösung brauchte, ebenso erhöhte sich allmählich der anfänglich circa 10° niedrigere Schmelzpunkt der Krystalle, welche nun auch in ihrem Aussehen der höher schmelzenden Fraction immer ähnlicher wurden. So wurden schliesslich aus beiden Krystallisationen vollkommen identische Präparate erzielt.

Die *Stilbazoniumbase*, $C_{30}H_{28}N_2O_2$, bildet in reinem Zustande schöne, lange, canariengelbe, feine Nadeln, die bei 176° anfangen zu sintern und bei $178-179^{\circ}$ erst vollständig geschmolzen sind; sie löst sich leicht in Benzol und Aether, schwer in Alkohol; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tief kirschrother Farbe, die beim Verdünnen der Lösung in gelb umschlägt.

0,1125 g gaben 6,4 ccm Stickgas bei 20° und 736 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 6,27 | 6,29 |

Für das Orthosemidin, von welchem sich diese Azoniumbase ableitet, sind seiner Entstehung zu Folge zwei Formeln denkbar:



zur Entscheidung zwischen ihnen sind einstweilen keine weiteren Versuche angestellt worden.

57) Das *quantitative Verhältniss der Reductionsproducte* erhellt aus folgenden Zahlen:

Aus 10 g p-Toluolazo-m-kresetol wurde durch Reduction, Alkalisiren, Ausäthern u. s. w. ein Basengemisch im Gewicht von 9,2 g erhalten. Dieses Gemisch lieferte bei der Destillation unter 80 mm Druck:

| | | |
|--------------------------|---|-----------------------|
| 6,8 g Destillat bis 180° | = | 68 pC. Spaltungsbasen |
| 2,4 g Rückstand | = | 24 pC. Orthosemidin |
| | | 92 pC. |

IV. Reduction des m-Xylolazokresetols.

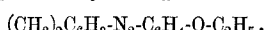
von G. Schkolnik.

58) Das *m-Xylolazophenol*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH}) =$ (*2',4'-Dimethyl-4-oxyazobenzol*), ist noch nicht beschrieben. Die Combination der diazotirten, salzsauren Xylidinlösung ($\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$) mit alkalischer Phenollösung verläuft nicht sehr glatt; vielmehr scheidet sich schon bei Beginn des Zusatzes der Diazolösung ein harziger Niederschlag ab, der beim Umschütteln zunächst verschwindet, bei neuem Zusatz der Diazoverbindung aber wieder auftritt und so fort. Als die gesammte Menge der Diazolösung zugegeben war, war die Flüssigkeit zunächst zwar klar, aber nach einigem Stehen hatte sich ein sehr beträchtlicher Absatz (vermuthlich Disazoverbindung) gebildet. Nach 24 stündigem Stehen wurde die tiefrothe Lösung filtrirt und der Oxyazokörper durch Einleiten von CO_2 ausgefällt. Er wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt. Er bildet braune Prismen, schmilzt bei 134° und ist leicht löslich in Aether und Alkohol.

0,2091 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 26° und 747 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|----------|
| N | 12,43 | 12,41 |

Zur Darstellung des *Xylolazophenetol*,



(*2',4'-Dimethyl-4-äthoxyazobenzol*) werden 20 g Xylolazophenol in 200 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 5 g Natrium,