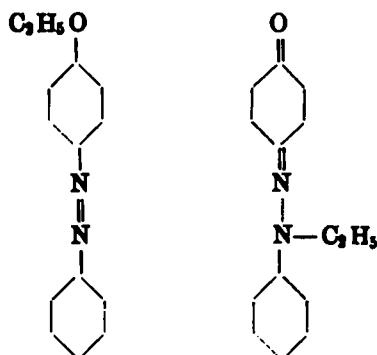


147. P. Jacobson und W. Fischer: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. I.

(Eingegangen am 14. März; vorgetragen in der Sitzung von P. Jacobson.)

Die Untersuchung, deren ersten Theil wir auf den folgenden Seiten veröffentlichen, knüpft an die im Laufe der letzten Jahre vielfach aufgeworfene, neuerdings namentlich von H. Goldschmidt¹⁾ erörterte Frage an, ob die durch Combination von Diazoverbindungen mit Phenolen entstehenden Verbindungen als Oxyazoverbindungen oder als Chinonhydrazone aufzufassen sind, bezw. in welchen Reactionen sie das Verhalten der einen oder der anderen Körperklasse zeigen.

Es schien in Rücksicht auf dieses Problem nicht überflüssig, für den Aether des einfachsten Para-Oxyazokörpers — des Oxyazobenzols — nachzuweisen, dass von den beiden möglichen Formeln:

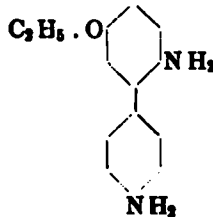


die erste Formel — diejenige eines Benzolazophenetols — die richtige ist. Wir gedachten diesen Nachweis derart zu erbringen, dass der Aether einer Spaltung durch Reduction unterworfen wurde, als deren Producte Anilin und *p*-Phenetidin zu constatiren waren.

Bei der Ausführung dieses Versuchs unter Anwendung eines Gemisches von Zinnchlorür und Salzsäure als Reductionsmittel wurden nun in der That diese beiden Spaltungsproducte erhalten — ein Befund, durch welchen die erste Formel sichergestellt wird. Allein es zeigte sich, dass nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Aethers diese Spaltung erleidet, während der weitaus grössere Theil in eine complexere, krystallisirbare Base übergeht, die sich als gleich zusammengesetzt mit der entsprechenden Hydrazoverbindung — dem Benzolhydrazophenetol — er-

¹⁾ H. Goldschmidt und Rossel, diese Berichte XXIII, 487; H. Goldschmidt und Brubacher, diese Berichte XXIV, 2300.

wies und demnach wohl zweifellos aus dieser zunächst durch Reduc-
tion gebildeten Verbindung durch Umlagerung unter dem Einfluss der
Säure des Reducionsmittels hervorgeht. Nach den bisher über Um-
lagerung von Hydrazoverbindungen vorliegenden Erfahrungen musste
man diese Base als ein Diphenyl-Derivat ansprechen, und zwar — da
in dem Ausgangsproduct eine Para-Stelle zur Azogruppe besetzt ist —
als ein solches vom Typus des Diphenylins:



Aethoxydiphenylin.

Soweit waren die Versuche schon vor mehreren Jahren von dem
Einen von uns geführt, dann aber durch andere Arbeiten zurück-
gedrängt. Vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren begannen wir nun eine erneute ge-
meinschaftliche Untersuchung jenes vermeintlichen Aethoxydiphenylins,
und unmittelbar nach Beginn derselben erschien eine Mittheilung von
Noelting und Werner ¹⁾, aus welcher wir erfuhren, dass jene Base
schon vor längerer Zeit in einer Dissertation, deren hierhergehörige
Ergebnisse aber nicht in die Zeitschriften und Handbücher überge-
gangen sind, beschrieben wurde.

R. Bohn theilt nämlich am Schluss seiner Dissertation ²⁾, in
welcher auch das Benzolazophenetol zum ersten Mal beschrieben ist,
Versuche über die Reducion dieses Aethers mit. Er erhielt durch
Reducion mit Schwefelammonium das Benzolhydrazophenetol (Schmelz-
punkt $73-74^{\circ}$), aus letzterem durch Umlagerung mit concentrirter
Salzsäure oder besser mit einer kochenden Lösung von Zinnchlorür
in concentrirter Salzsäure eine der Hydrazoverbindung isomere Base
vom Schmelzpunkt $79-80^{\circ}$, deren Zusammensetzung er durch die
Analyse feststellte, von welcher er das Verhalten gegen Eisenchlorid
und Platinchlorid kurz beschreibt, und welche er als Diphenyl-Derivat
anspricht. Noelting und Werner haben dann gelegentlich ihrer
Untersuchung über die aus Diphenylbasen entstehenden Azofarbstoffe
diese Base wieder dargestellt ³⁾, erwähnen, dass sie auch direct durch
Behandlung des Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoho-
lischer Lösung entsteht, halten es für höchst wahrscheinlich, dass ihr
eine dem Diphenylin analoge Constitution zukommt, machen aber sonst

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3252.

²⁾ Beiträge zur Kenntniss einiger Oxyzoderivate des Benzols. Zürich 1883.

³⁾ a. a. O., S. 3256.

über ihre Eigenschaften und ihr Verhalten keine neuen Angaben, abgesehen von der Bemerkung, »dass sie keine direct ziehenden Farbstoffe liefert«.

Durch ein ausführlicheres Studium der Reactionen dieser Base sind wir nun zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe keineswegs als Aethoxydiphenylin aufgefasst werden darf, dass vielmehr in ihrer Bildung das erste Beispiel für einen bisher noch nicht beobachteten eigenartigen Umlagerungsprocess von Hydrazoverbindungen vorliegt, der voraussichtlich — wie die längst bekannte Bildung von Diphenylbasen — bei einer grossen Zahl von Hydrazoverbindungen sich abspielen wird.

I. Die Reduction des Benzolazophenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Zur Darstellung unseres Ausgangsmaterials — des Benzolazophenetols — verfahren wir folgendermaassen. 40 g Oxyazobenzol wurden mit 5 g Natrium in Alkohol gelöst, dazu 35 g Jodäthyl gegeben, und 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde in der Mischung nochmals 1 g Natrium aufgelöst, und nach Zusatz von 7 g Jodäthyl wiederum 2 Stunden gekocht. Die Lösung wurde nun in eine grössere Menge alkalisch gemachtes Wasser gegossen, wobei das unveränderte Oxyazobenzol in Lösung bleibt, der Aether aber gefällt wird; letzterer wird aus Alkohol umkrystallisirt; in Uebereinstimmung mit B o h n fanden wir seinen Schmelzpunkt bei 77—78°.

Zur Reduction verwendeten wir auf 10 g Benzol-azo-phenetol eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38procentiger Salzsäure¹⁾. Nach dem Eintragen des Azokörpers in diese Lösung erwärmt man gelinde; die Reaction tritt dann nach kurzer Zeit unter lebhaftem Aufkochen ein; zur Vollendung genügt es, noch einige Minuten zu kochen. Eine vollständige Entfärbung erfolgt zwar nicht — wohl infolge der Bildung geringer Mengen von gefärbten Nebenproducten —, vielmehr bleibt die Flüssigkeit ziemlich dunkel gefärbt. Man lässt über Nacht stehen und findet am nächsten Tage ein Zinndoppelsalz in Form einer dunklen harzigen Masse abgeschieden, während die darüber stehende Flüssigkeit nun fast farblos oder schwach gelblich erscheint. Aus der abgegossenen Flüssigkeit kann man noch eine nicht ganz unbedeutliche Menge desselben Zinndoppelsalzes gewinnen, wenn man sie vorsichtig successive mit kleinen Mengen Wasser versetzt: der Wasserzusatz bewirkt zunächst Abscheidung einer milchigen Trübung; bei kräftigem Schütteln vereinigt sich die abgeschiedene Substanz zu einem Harzklümpchen, das man jedesmal vor Zusatz einer neuen Menge Wasser entfernt.

¹⁾ Vergl. O. N. Witt, diese Berichte XXI, 347 (1888).

Der leichteren Ausdrucksweise wegen sei dieses zunächst harzig auffallende Zinndoppelsalz als Fraction *A* bezeichnet; es sei bemerkt, dass dasselbe durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen farblosen Krystallen erhalten kann. Aus den vom Zinndoppelsalz *A* getrennten salzsaurèn Laugen schied sich zuweilen sehr bald, oft aber erst nach längerem Stehen ein anderes Zinndoppelsalz als dichter weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher als Fraction *B* bezeichnet werden möge, während endlich die keine Krystalle mehr absetzende Lauge unter der Bezeichnung *C* weiter unten behandelt werden soll.

Die Base des Zinndoppelsalzes *A* erhält man in üblicher Weise, indem man zunächst das Zinn aus der heissen wässrigen Lösung — wir verwendeten zur Lösung des aus 10 g Benzolazophenetol gewonnenen Salzes etwa 150 g Wasser — durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird. Aus der heiss vom Schwefelzinn filtrirten Lösung krystallisirt das Chlorhydrat der Base schon ohne weitere Concentration beim Erkalten theilweise aus. Um eine vollständige Abscheidung zu erzielen, wurde der Umstand benutzt, dass es in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich ist; durch Zusatz von etwa 30 ccm concentrirter Salzsäure erhält man einen dicken weissen Niederschlag des Chlorhydrats, der scharf abgesogen, dann auf Thon und endlich im Vacuum neben Kali getrocknet wird, wenn man das Chlorhydrat als solches aufbewahren will. Handelt es sich um die Gewinnung der freien Base, so versetzt man die wässrige kalte Lösung des Salzes mit Alkali; die zunächst in Form einer milchigen Trübung ausfallende Base setzt sich bei einigem Stehen in langen feinen Nadeln ab; zur Reinigung wird sie aus verdünntem Alkohol krystallisirt und zeigt dann den Schmelzpunkt 79—80° (vergl. unten). Das Chlorhydrat sowie die Base oxydiren sich in feuchtem Zustand und in Lösung leicht unter Violettfärbung; trocken sind sie ganz beständig.

Die Analyse der Base führte zur Formel $C_{14}H_{16}N_2O$; sie enthält also zwei Wasserstoffatome mehr als der zur Reduction verwendete Azokörper $C_{14}H_{14}N_2O$ und kann mithin als ein Umlagerungsproduct seiner Hydrazoverbindung betrachtet werden:

	Berechnet	Gefunden	
C	73.63	73.77	73.91 pCt.
H	7.03	7.20	7.42 „
N	12.31	—	12.68 „

Da die Base zwei Stickstoffatome enthält, so konnte sie zur Bildung des Chlorhydrats zwei oder nur ein Molekül Chlorwasserstoff fixiren; die Analyse des Chlorhydrats führte zur Formel $C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl$:

	Berechnet	Gefunden
N	10.61	10.81 pCt.
Cl	13.41	13.83 „

Zur Charakterisirung der Base sei hinzugefügt, dass der anfänglich gefundene Schmelzpunkt durch häufiges Umkrystallisiren auf 95° steigt. Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Ligroin weniger leicht, aber noch immer beträchtlich löslich. Sie krystallisirt aus stark verdünntem Alkohol in langen schwach violett gefärbten Nadeln aus.

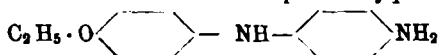
Diese Base entspricht in ihrer Zusammensetzung der von Bohn analysirten Base; auch der zuerst gefundene Schmelzpunkt stimmt mit Bohn's Angabe überein. Ebenso zeigt sie die charakteristische, von Bohn angegebene Reaction mit Eisenchlorid; sie giebt in verdünnter salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in dunkles Blau übergeht (man darf indess nicht gar zu viel Salzsäure zugeben, da durch einen sehr grossen Ueberschuss wieder Entfärbung eintritt). Auch wird sie — Bohn's Beschreibung entsprechend — von Platinchlorid oxydirt. Wir haben uns ferner überzeugt, dass sie auch durch Behandlung des Benzol-hydrazo-phenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht, halten sie demnach für identisch mit der von Bohn zuerst dargestellten Verbindung und bezeichnen sie im Folgenden als »Bohn'sche Base«. Sie ist das Hauptproduct der Reaction man erhält von ihrem Chlorhydrat durchschnittlich 60 g aus 100 g Benzol-azo-phenetol. Ihr Verhalten wird in den folgenden Abschnitten II—IV dieser Mittheilung ausführlich besprochen.

Die Base des Zinndoppelsalzes B wird in einer späteren Mittheilung gekennzeichnet werden. Sie ist der Bohn'schen Base isomer¹⁾.

Die Basen der salzsauren Lauge C: Eine Lauge, wie sie bei der Reduction von 40 g Benzol-azo-phenetol erhalten war, wurde mit festem Kali versetzt, bis sich der grösste Theil der ausgeschiedenen Zinnoxyde wieder gelöst hatte; die in Freiheit gesetzten Basen wurden nun ausgeäthert; nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 9 g eines flüssigen Basengemisches. Letzteres wurde mit Hilfe einer kleinen Linnemann'schen Colonne fractionirt und lieferte die folgenden Fractionen:

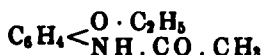
- a) $180-190^{\circ}$ circa 2 g
- b) $190-210^{\circ}$ » 2 g
- c) $240-260^{\circ}$ » 4 g.

¹⁾ Ihre Untersuchung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Klein durchgeführt. Aus dem Ergebniss unserer Versuche sei schon heute mitgetheilt, dass auch diese Base die Constitution einer Aethoxydiphenylins nicht besitzt, vielmehr höchstwahrscheinlich das *p*-Aethoxy-*p*-Amido-Diphenylamin:



Die Fraction a wurde als Anilin durch die Chlorkalk-Reaction, die Carbylamin-Reaction und durch Ueberführung in Acetanilid, das mit dem Schmelzpunkt 113° erhalten wurde, identificirt.

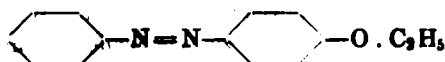
Die Fraction c erwies sich als *p*-Phenetidin durch folgende Feststellungen: Das daraus gewonnene Chlorhydrat schmilzt nach dem Sublimiren bei 235° und giebt mit Chlorkalk eine rothbraune, mit Eisenchlorid eine tiefviolette Reaction¹⁾; das mit Essigsäureanhydrid aus der Base dargestellte Acetylderivat zeigt den Schmelzpunkt 133—134° des Phenacetins und den für Phenacetin,



geforderten Stickstoffgehalt:

	Berechnet	Gefunden
N	7.84	7.99 pCt.

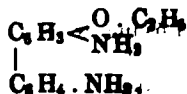
Durch die sichere Constatirung von Anilin und *p*-Phenetidin als Spaltungsproducten ist die Constitution:



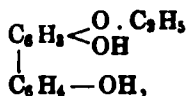
für den Aethyläther des Oxyazobenzols erwiesen. Nach den oben angeführten Zahlen, unterliegen bei den von uns gewählten Reducionsbedingungen ungefähr 25 pCt. des angewendeten Aethers der Spaltung.

II. Nachweis, dass die Bohn'sche Base die Reactionen eines Orthodiamins zeigt.

Bei unseren Versuchen über das Verhalten der Bohn'schen Base haben wir zunächst die Einwirkung von salpetriger Säure studirt. Wir gingen dabei noch von der Auffassung der Base als Aethoxydiphenylin,



aus und wollten diese Formel dadurch stützen, dass wir aus der zu erwartenden Tetrazoverbindung durch Kochen mit Wasser einen stickstofffreien Körper, ein Aethyltrioxydiphenyl:



darzustellen suchten. Dass sich die Base normal diasotiren lässt, mussten wir auch aus der Bemerkung von Noelting und Werner

¹⁾ Vergl. Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XVII, 884.

entnehmen, dass sie keine direct ziehenden Farbstoffe liefert; in dem Zusammenhang, in dem sich diese Bemerkung findet, kann man sie kaum anders als so deuten, dass zwar Azofarbstoffe daraus erhalten wurden, die aber Baumwolle nicht direct anfärben. Wir waren daher sehr überrascht, zu finden, dass sich die Bohn'sche Base überhaupt nicht normal diazotiren lässt, vielmehr nach Art der Orthodiamine ein Azimid liefert. Diese Beobachtung bildete den Ausgangspunkt für die in diesem Abschnitt zu beschreibenden Versuche, deren Verlauf dann zu einer ganz anderen Auffassung der Bohn'schen Base führte.

Azimid der Bohn'schen Base: Bei unseren ersten Versuchen wandten wir natürlich, durch obige Auffassung geleitet, auf 1 Molekül Base 2 Moleküle Nitrit an; als dann festgestellt war, dass die Base ihrer Hauptmenge nach in ein Azimid übergeht, wurde bei späteren Darstellungen nur etwas mehr als die von der Gleichung:



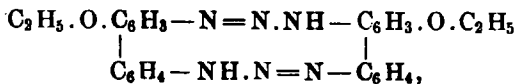
geforderte Nitritmenge in Anwendung gebracht. Wir fanden für die Gewinnung des nicht ganz leicht zu reinigenden Azimids das folgende Verfahren zweckmässig.

2 g des salzsauren Salzes werden in ca. 50 g Wasser gelöst, darauf etwas Salzsäure zugefügt, wodurch wieder Abscheidung des salzsauren Salzes eintritt; zu diesem Brei wird unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 0.6 g Natriumnitrit langsam zugefügt. Die Flüssigkeit wird nun nicht, wie bei gewöhnlichen Diazotirungen, klar (auch nicht auf Zusatz von mehr Natriumnitrit); vielmehr geht, indem das Gemisch sich violett färbt, der ursprünglich krystallinische Niederschlag des Chlorhydrats in ein dunkel gefärbtes Harz über, welches sich nach einigem Stehen auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes absetzt. Dieses Harz löst sich leicht in Alkohol auf; die dunkelrothe alkoholische Lösung wird mit ziemlich viel Wasser versetzt, wobei zunächst eine milchige Trübung eintritt. Nach einiger Zeit indess findet man die Substanz in Krystallblättchen abgeschieden, die noch mit einer dunklen Schmiere stark verunreinigt sind. Zur Entfernung dieser intensiv färbenden Verunreinigungen erwies sich die Krystallisation aus einem Gemisch von viel Ligroin und ganz wenig Benzol (etwa 10 : 1) als sehr geeignet, welches die Schmierien zurücklässt, die Azimidverbindung aber in der Wärme ziemlich reichlich löst. Zur völligen Reinigung bedarf die auch jetzt noch schwach röthlich gefärbte Substanz noch mehrfacher Krystallisationen — am besten aus verdünntem Alkohol; der Farbstoff haftet ihr sehr hartnäckig an; schliesslich aber gelingt es doch, sie ganz farblos zu erhalten.

Die Analyse zeigte, dass der Körper der aus obiger Bildungs-
gleichung sich ergebenden Formel $C_{14}H_{13}N_3O$ entsprechend zusammen-
gesetzt ist:

	Berechnet	Gefunden
C	69.72	69.72 pCt.
H	5.45	5.74 „
N	17.62	17.62 „

Die Analyse schliesst indess die Möglichkeit nicht aus, dass die
Verbindung aus 2 Molekülen Base durch Einwirkung von 2 Molekülen
salpetriger Säure sich bildet und etwa eine Formel, wie:



besitzt. Es wurde daher noch eine Moleculargewichtsbestimmung der
Verbindung nach der Gefriermethode in Eisessiglösung ausgeführt, deren
Resultat:

	Berechnet	Gefunden
M	239	219 232

die einfachste Molecularformel, $C_{14}H_{13}N_3O$, sicherstellt.

Die Verbindung schmilzt bei $107^\circ - 108^\circ$, ist in Alkohol, Aether
und Benzol leicht, in Ligroin weniger löslich; besonders schön erhält
man sie durch Krystallisation aus Eisessig in glasglänzenden, völlig
durchsichtigen, rechteckigen Tafeln. Sie besitzt schwach basischen
Charakter, löst sich in concentrirter Salzsäure zu einer farblosen
Lösung, aus der sie durch Verdünnung mit Wasser wieder unverändert
ausfällt; aus der salzsauren Lösung fällt Goldchlorid ein schön
krystallisirtes gelbes Doppelchlorid.

Die Farblosigkeit der Verbindung, ihr schwach basischer Charakter
und ihre Zusammensetzung führen dazu, sie als zur Klasse der Azimide
gehörig zu betrachten. Hierzu kommt als wichtiges Argument ihre
ausserordentliche Beständigkeit; kleinere Mengen der Substanz lassen
sich ohne jede Veränderung bei hoher Temperatur im Reagensglase
destilliren. Weitere Belege für die Azimidnatur der Verbindung liefert
das im Abschnitt III zu schildernde Verhalten gegen Jodmethyl, ferner
der Umstand, dass auch in anderen Reactionen die Bohn'sche Base
sich wie ein Orthodiamin verhält.

Nach diesem Befunde musste nun die oben citirte Angabe von
Noelting und Werner, wonach aus der Bohn'schen Base Azo-
farbstoffe erhältlich sind, sehr befremdlich erscheinen und bedurfte
einer Prüfung. Wenn die Base ein Azimid liefert — d. h. also, wenn
die ursprünglich wohl entstehende Diazoverbindung in ein inneres
Anhydrid übergeht, — so ist nicht einzusehen, woher der für die
Bildung von Azofarbstoffen nothwendige Paarling kommen soll. Wir

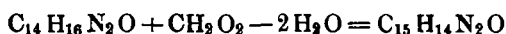
vermutheten, dass Noelting und Werner eine etwas verunreinigte Base, der vielleicht geringe Mengen von Anilin und Phenetidin anhaften mochten, in Händen hatten und wiederholten daher den Diazotirungs-Versuch mit einer sehr häufig umkrystallisirten Substanzprobe. Hierbei zeigte sich, dass in der That die von dem rohen Azimid abfiltrirte Lösung noch die Eigenschaften einer Diazolösung besitzt; sie entwickelt beim Kochen Stickstoff und giebt beim Vermischen mit alkalischer α -Naphthollösung sehr deutliche Rothfärbung. Es ergibt sich hieraus, dass die Bohn'sche Base bei der Einwirkung von salpetriger Säure nicht vollständig in das Azimid übergeht, sondern zum Theil — wenn auch wohl nur zum sehr geringen Theil — eine Diazoverbindung liefert.¹⁾

Die im Vorstehenden beschriebene Beobachtung der Azimidbildung bei der Diazotirung der Bohn'schen Base musste zu Versuchen anregen, ob auch in anderen Reactionen die Base sich wie ein Orthodiamin verhält. In dieser Richtung war zunächst das Verhalten gegen organische Säuren bezw. deren Anhydride zu prüfen, durch deren Einwirkung die Bildung von basischen Anhydroverbindungen zu erwarten war. Der mit Ameisensäure angestellte Versuch lieferte sofort eine Bestätigung dieser Erwartung.

Methenylverbindung der Bohn'schen Base: Die Base wurde mit der zehnfachen Menge wasserfreier Ameisensäure 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Als die Lösung nun in Wasser gegossen wurde, zeigte sich bereits, dass eine basische Verbindung gebildet war; denn die Mischung blieb klar und erst auf Zusatz von überschüssiger Sodaauslösung erfolgte Trübung durch Abscheidung der gebildeten Methenylbase. Letztere wurde ausgeäthert und hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers als Oel, das erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Um sie rasch zu reinigen, erwies sich die Verwandlung in ihr Nitrat, welches in salpetersäurehaltigem Wasser sehr schwer löslich ist und gut krystallisirt, als zweckmässig. Man löst die Base zunächst in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser auf und fügt

¹⁾ Wir haben die so entstehenden Azofarbstoffe nicht isolirt und nicht näher untersucht; da sich aus den weiter unten beschriebenen Umwandlungen der Bohn'schen Base ergibt, dass letztere überhaupt kein Diphenyl-Derivat und kein primäres Diamin ist, so gehören sie selbstverständlich nicht zur Gruppe der Disazofarbstoffe, und ihre Farbe-Eigenschaften können daher nicht zur Bestätigung der Regel herangezogen werden, nach welcher die vom Diphenylin und analogen Basen sich ableitenden Azofarbstoffe Baumwolle nicht direct anfärben. Auf Grund weiterer Versuche, die erst später veröffentlicht werden sollen, kann ich schon heute mittheilen, dass auch die von Noelting und Werner in derselben Richtung untersuchten Basen aus Phenyl-azo-orthokresetol und Orthotolyl-azo-phenetol nicht zur Klasse der Diphenylbasen gehören dürften.

nun einige Cubikcentimeter starker Salpetersäure zu; das Nitrat scheidet sich sofort als Krystallbrei ab und ist in der Regel gleich farblos; nöthigenfalls löst man es noch einmal in wenig Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt die erkaltete Lösung wieder mit Salpetersäure. Aus dem Nitrat erhält man durch Zersetzung mit Soda, Ausäthern und Krystallisation aus Lignoïn nun die reine Base, deren Analyse zeigte, dass sie nach der Gleichung



gebildet ist.

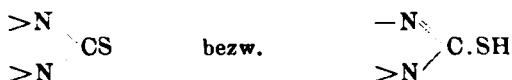
	Berechnet	Gefunden
C	75.60	75.72 pCt.
H	5.89	5.91 »
N	11.80	11.69 »

Die Verbindung bildet derbe farblose Krystalle, schmilzt bei 77—78° und ist in Aether und Weingeist leicht, in Lignoïn weniger leicht löslich. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag, mit Platinchlorid einen harzigen braunen Niederschlag.

Eine Aethenylverbindung der Bohn'schen Base erhält man in ganz analoger Weise durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Bohn'sche Base. Die Aethenylbase selbst wurde nicht krystallisirt, sondern nur ölig erhalten; daher wurde zur analytischen Bestätigung das wieder in hübschen derben Nadeln aus der salpetersauren Lösung krystallisirende Nitrat verwendet, welches sich als nach der Formel $\text{C}_{16} \text{H}_{18} \text{N}_2 \text{O} \cdot \text{HNO}_3$ zusammengesetzt erwies:

	Berechnet	Gefunden
N	13.37	13.54 pCt.

Ein Schwefelkohlenstoff-Derivat der Bohn'schen Base, das wohl als eine Anhydroverbindung der Thiokohlensäure mit der Gruppe:



aufzufassen ist und sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet, sei im Anschluss an diese basischen Anhydroverbindungen beschrieben. Löst man 0.2 g der Base in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Schwefelkohlenstoff und erhitzt 6 Std. auf dem Wasserbade unter Rückfluss, so scheiden sich beträchtliche Mengen des unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung gebildeten Reactionsproducts schon beim Erkalten der Mischung in langen Nadeln ab. Um bessere Ausbeute zu erzielen, verjagt man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und

krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Das so erhaltene Product, das in quantitativer Ausbeute entsteht, wurde der Analyse unterworfen, welche die von der Bildungsgleichung:



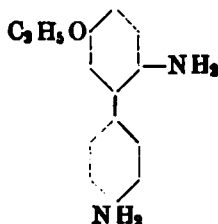
geforderte Zusammensetzung erwies:

	Berechnet	Gefunden
N	10.40	10.14 pCt.
S	11.87	12.06 „

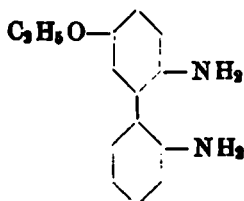
Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, weissen, seideglänzenden, asbestähnlichen Nadeln, schmilzt bei 229° und wird von Alkohol selbst in der Wärme nicht reichlich gelöst. Sie besitzt saure Natur, löst sich daher in verdünnter Kalilauge auf und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

III. Die Constitution der Bohn'schen Base.

Der Verlauf der im vorigen Abschnitt geschilderten Versuche hatte erkennen lassen, dass die Bohn'sche Base in mehreren Reactionen sich wie ein Orthodiamin verhält. Man konnte demnach kaum noch an der aus Analogie-Schlüssen in Rücksicht auf ihre Entstehung gefolgerten Formel:



festhalten, da man ja weiss, dass das Diphenylin sich normal diazotiren lässt und eine Diacetylverbindung liefert. Die Orthodiamin-Natur der Base würde sich indessen allenfalls bei der in folgender Formel wiedergegebenen Stellung der Amidgruppen:



verstehen lassen, welche der Peri-Stellung in der Naphtalinreihe entspricht¹⁾; zu Gunsten dieser Möglichkeit liesse sich die Anhydrid-

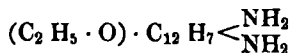
¹⁾ Vergl. Bamberger u. Philip, diese Berichte 20, 240.

bildung der Diphensäure anführen, deren Carboxylgruppen ja diese Peri-Diphenyl-Stellung inne haben.

Allein zur Zeit unserer Versuche wurde das Peri-diamido-diphenyl von Täuber¹⁾ entdeckt und erwies sich in seinem Verhalten nach den Angaben dieses Autors als ganz abweichend von der Bohn'schen Base; denn es lässt sich in eine Tetrazoverbindung überführen, liefert also durch Einwirkung von salpetriger Säure kein Azimid; es giebt durch Kochen mit Eisessig keine Anhydroverbindung, sondern ein Diacetylderivat.

Wenn man nun auch allenfalls aus stereochemischen Speculationen die Möglichkeit zweier Peri-Diphenyl-Stellungen, von denen die eine maleinöide zur Bildung von Anhydroverbindungen geeignet, die andere fumaröide dafür ungeeignet ist, herleiten und durch derartige Erwägungen die Differenz im Verhalten der Bohn'schen und Täuber'schen Base erklären könnte, so haben doch weitere Beobachtungen über das Azimid der Bohn'schen Base gezeigt, dass die Auffassung der Base als primäres Diamin der Diphenylgruppe überhaupt nicht aufrecht erhalten werden kann.

Wäre nämlich die Bohn'sche Base ein Aethoxy-diamidodiphenyl, dessen Formel unabhängig von jeder Annahme über die Stellung der Gruppen durch den Ausdruck:



gegeben wird, so würde das Azimid durch die Formel:



ausgedrückt werden, enthielte mithin in der Azimidgruppe noch ein vertretbares Wasserstoffatom und gehörte zur Klasse der secundären Azimide. Nach den über solche Verbindungen vorliegenden Angaben²⁾ müsste sich nun die Gegenwart eines Wasserstoffatoms in der Azimidgruppe durch saure Natur — Löslichkeit in Alkalien, sowie Bildung von Silber- und Quecksilbersalzen — und Acetylierbarkeit des Azimids zu erkennen geben.

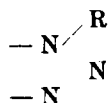
Aber alle diese Eigenschaften zeigt unser Azimid nicht. Es löst sich nicht in Alkalien, es giebt in alkoholischer Lösung mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag. Als wir es mit überschüssigem Acetylchlorid längere Zeit unter Rückfluss kochten, das Acetylchlorid dann verjagten und den Rückstand aus Ligroin umkrystallisirten, schieden sich zwar neben den charakte-

¹⁾ Diese Berichte 24, 198.

²⁾ Vgl. besonders: Zincke u. Lawson: Ann. 240, 110. — Zincke u. Arzberger, Ann. 249, 350. — Nölting u. Abt, Ber. 20, 2999.

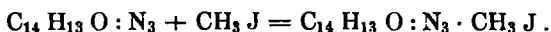
ristischen tafelförmigen Krystallen des Azimids einige farblose glänzende Nadeln von anderem Aussehen ab, die aber nach ganz kurzem Liegen an der Luft ihren Glanz verloren und nun nach nochmaliger Krystallisation ebenfalls die Form und den Schmelzpunkt des unveränderten Azimids zeigten; jene nadelförmigen Krystalle dürften danach nichts anderes als eine lockere Verbindung des Azimids mit Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid darstellen.

Dieses Verhalten musste Zweifel an der secundären Natur unseres Azimids erwecken; es wies darauf hin, dass eher in unserer Substanz ein tertiäres Azimid — d. h. eine Verbindung mit der Gruppe:



— vorliegen möchte. Um über diese Frage in's Klare zu kommen, haben wir die Einwirkung von Jodmethyl auf die fragliche Substanz untersucht. Enthielt unser Azimid $\text{C}_{14} \text{H}_{13} \text{N}_3 \text{O}$ noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom, so müsste letzteres bei der Behandlung mit Jodmethyl zunächst durch Methyl ersetzt, darauf Jodmethyl zur Bildung eines quaternären Azammoniumjodids fixirt werden:

$\text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O} : \text{N}_3 \text{H} + 2 \text{CH}_3 \text{J} = \text{C}_{14} \text{H}_{12} \text{O} : \text{N}_3 (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \text{J} + \text{HJ}$; besäße es dagegen die Constitution eines tertiären Azimids, so müsste schon die Addition von einem Molekül Jodmethyl zur Bildung einer Azammonium-Verbindung genügen:



Einwirkung von Jodmethyl auf das Azimid der Bohnschen Base: Das Azimid wurde mit der zehnfachen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt; als dann der Rohrinhalt, welcher theils schon aus goldgelben Nadeln bestand, zur Verjagung des überschüssigen Jodmethyls auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wurde, hinterblieb eine Masse, die sich in heissem Wasser leicht löste. Die filtrirte und darauf genügend eingeeengte Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von langen goldgelben glänzenden Nadeln. Die so erhaltene Verbindung zeigt in allen Stücken das Verhalten eines Azammoniumjodids; aus ihrer wässerigen Lösung wird durch Kali nicht etwa eine Base, sondern vielmehr das unveränderte Jodid abgeschieden; dagegen erhält man durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt und Schwermetallsalze wie Eisenvitriol und Kupfervitriol fällt.

Es war nun die Frage zu entscheiden, ob diese durch ihr Verhalten als quaternäres Jodid gekennzeichnete Verbindung der Formel

$C_{16}H_{18}N_3OJ$ oder $C_{15}H_{16}N_3OJ$ entspricht. Die Differenzen in den sich für beide Möglichkeiten berechnenden Procentzahlen sind zwar grösser als die üblichen Analysenfehler, immerhin aber doch so unbedeutend, dass es uns nicht gerathen schien, auf diese für uns nun so wichtige Frage die Antwort lediglich in Analysenzahlen zu suchen. Wir haben uns begnügt, den Jodgehalt, für welchen die Differenz verhältnissmässig gross ist, einmal zu bestimmen:

	Berechnet		Gefunden
	für $C_{16}H_{18}N_3OJ$	für $C_{15}H_{16}N_3OJ$	
J	32.06	33.29	33.59 pCt.

und darauf verzichtet, diese deutlich zu Gunsten der tertiären Natur unseres Azimids sprechende Zahl durch weiteres analytisches Material zu ergänzen. Denn es schien uns viel aussichtsvoller und sicherer, die Entscheidung auf einem anderen Wege zu suchen.

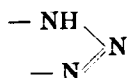
Es war zu erwarten, dass das beschriebene quaternäre Jodid sich durch Erhitzen in Jodmethyl und ein tertiäres Azimid spalten würde. War nun unser Azimid von vornherein eine tertiäre Verbindung, so musste durch diese Spaltung die ursprüngliche Substanz regenerirt werden; enthielt es dagegen noch ein vertretbares Wasserstoffatom, so musste ein Methylderivat der ursprünglichen Verbindung entstehen. Der durch diese Erwägung veranlasste Versuch hat ein unzweideutiges Resultat geliefert.

Die Spaltung wurde durch Erhitzen des Jodmethylats auf 190° in einer offenen rechtwinklig gebogenen Glasröhre, die an dem einen Ende behufs Aufnahme der Substanz zu einer Kugel aufgeblasen war, ausgeführt. Nach dem Schmelzen der Substanz war eine ziemlich reichliche Gasentwicklung durch das Abdestilliren von Jodmethyl zu bemerken. Nachdem jene Temperatur etwa eine Stunde lang constant erhalten war, wurde der Versuch beendet. Der Rückstand wurde mit Ligroïn extrahirt, und aus der Ligroïn-Lösung kam nun unser ursprüngliches Azimid in seiner charakteristischen Krystallform heraus; nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol zeigte es den Schmelzpunkt 108° ; zum Ueberfluss wurde sein Vorliegen noch durch eine Stickstoff-Bestimmung:

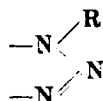
	Berechnet	Gefunden
N	17.62	17.72 pCt.

bestätigt — ein methylyrtes Azimid würde 16.63 pCt. N verlangen. — Eine kleine Menge des Erhitzungsproductes, die bei der Behandlung mit siedendem Ligroïn nicht in Lösung ging, erwies sich als unverändertes Azammoniumjodid durch Löslichkeit in Wasser, Fällbarkeit mit Kali und Jodgehalt; die Spaltung war mithin nicht ganz vollständig verlaufen.

Das Azimid der Bohn'schen Base liefert also durch Addition von Jodmethyl ein quaternäres Azammoniumjodid, welches durch Abspaltung von Jodmethyl wieder in das ursprüngliche Azimid verwandelt wird. Es geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass jenes Azimid nicht ein vertretbares Wasserstoffatom und demnach nicht die Gruppe:



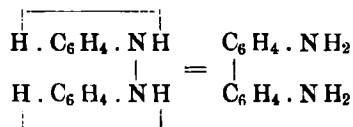
enthalten kann, dass es vielmehr ein tertiäres Azimid mit der Gruppe:



sein muss. Demzufolge kann die Bohn'sche Base selbst nicht ein primäres Diamin sein, muss vielmehr eine Imidgruppe und eine Amidgruppe in ihrem Molekül enthalten.

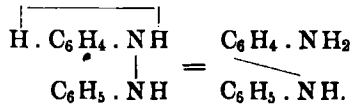
Wie konnte eine solche Base durch Umlagerung einer Hydrazo-Verbindung entstehen?

Aus zahlreichen Beispielen ist bekannt, dass Hydrazoverbindungen unter Umständen — wenn bestimmte Stellungen der Benzolkerne unbesetzt sind — sich in Basen mit zwei Amidgruppen umlagern. Wenn man eine Erklärung für diese merkwürdige »Benzidin-Umlagerung« sucht, so könnte man an eine intramolekulare Reduktion und Oxydation denken. Die Gegenwart von starken Säuren wird die Verwandlung der indifferenten Hydrazogruppe — NH . NH — in zwei basische Amidgruppen begünstigen; um den hierfür nöthigen Wasserstoff zu liefern, giebt jeder Benzolkern je ein Wasserstoffatom ab, und an den von Wasserstoff nun befreiten Stellen vereinigen sich die beiden Benzolkerne mit einander. Im einfachsten Fall — beim Hydrazobenzol — wird dieser Vorgang durch die Gleichung:



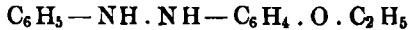
ausgedrückt. Träte nun eine solche Wanderung von Wasserstoff nur in einem Benzolkern ein, so würde die zugehörige Imidgruppe wieder in Amid verwandelt, müsste sich von der zweiten Imidgruppe trennen,

und letztere könnte nun mit der am Stickstoff freien Valenz in die offene Stelle des Benzolkerns eingreifen:

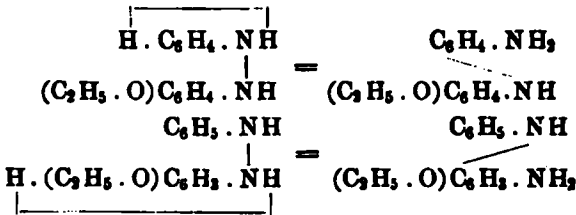


So könnte — gewissermaassen durch eine ›halbe Benzidinumlagerung‹ — aus dem Hydrazobenzol eine Base mit einer Amidgruppe und einer Imidgruppe (Amidodiphenylamin) entstehen.

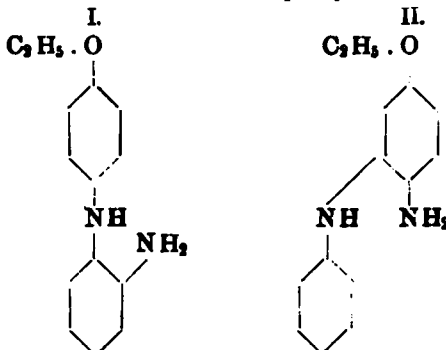
Ob eine solche Umwandlung gerade beim Hydrazobenzol möglich ist, wäre zum Gegenstand besonderer Versuche zu machen; es ist nicht sonderlich wahrscheinlich, da die beiden Hälften des Moleküls gleich sind, und daher kein Grund dafür vorliegt, warum eine Hälfte ein besonderes Verhalten zeigen sollte. In unserem Falle aber sehen wir aus einer Hydrazoverbindung mit zwei ungleichen Hälften:



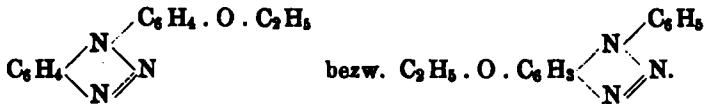
thatsächlich eine Base hervorgehen, die zweifellos eine Amidgruppe und eine Imidgruppe enthält. Es liegt daher nahe, diese Base als auf die bezeichnete Weise gebildet anzusehen. Infolge der Ungleichheit der beiden Molekülhälften ist es hier nicht gleichgültig, in welchem Benzolkern die Wanderung erfolgt; man hat die beiden Möglichkeiten:



zu unterscheiden. In Rücksicht auf die Orthodiaminnatur der gewonnenen Base wären ferner diese zwei möglichen Reactionsproducte bezüglich der Stellung der Imid- und Amidgruppe in folgender Weise — als Derivate des Ortho-Amidodiphenylamins — zu formuliren:



Mit diesen beiden Formeln würde das Verhalten der Bohn'schen Base — soweit es bis jetzt betrachtet wurde — in jeder Weise harmoniren. Es erklärt sich, warum die Base nur ein Molekül Chlorwasserstoff zur Salzbildung fixirt, warum sie wie ein Orthodiamin fungirt, denn sie ist ja nichts anderes als ein Derivat des Orthophenylendiamins; es erklärt sich endlich die tertiäre Natur der entsprechenden Azimido-Verbindung:

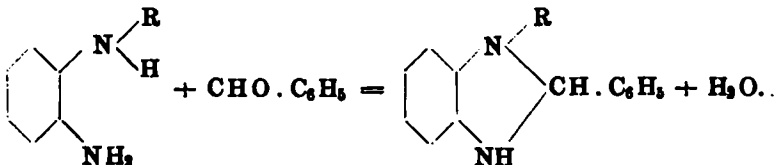


Durch diese Erwägungen wurden unsere weiteren Versuche bestimmt. Es handelte sich zunächst darum, das Verhalten der Bohn'schen Base speciell darauf zu prüfen, ob es dem typischen Verhalten des Orthoamidodiphenylamins und ähnlicher Basen entspricht. Gerade in der letzten Zeit sind für diese Basen durch Untersuchungen von O. N. Witt, Otto Fischer (mit Sieder und Busch), Kehrman und Messinger charakteristische Reactionen bekannt geworden, deren Anwendung zur Prüfung der Frage sehr geeignet erschien.

IV. Anwendung der typischen Reactionen des Orthoamidodiphenylamins auf die Bohn'sche Base.

Einwirkung von Benzaldehyd auf die Bohn'sche Base.

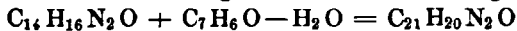
Nach dem von O. Fischer u. Sieder ¹⁾ beim Orthoamidoditolylamin angestellten Versuch war die Bildung einer basischen dihydrierten Anhydroverbindung zu erwarten:



0.5 g Base, 0.35 g Benzaldehyd und 3 ccm Alkohol wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Wie stets die Lösungen der leicht oxydirbaren Base, so ist auch diese Lösung zunächst violett gefärbt; man erkennt den Eintritt der Reaction daran, dass bald ein Farbumschlag in Orange erfolgt. Das Erwärmen wurde eine halbe Stunde fortgesetzt; darauf wurden etwa 20 ccm Alkohol zugefügt, und die

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3800.

alkoholische Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt; aus der filtrirten Lösung fiel das Reactionsproduct auf Wasserzusatz zunächst milchig aus, setzte sich aber nach einigem Stehen in nadelförmigen schwach gelblichen Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von viel Ligroin und wenig Benzol zeigte es den Schmelzpunkt 152°. Es ist — entsprechend der von Fischer und Busch untersuchten Verbindung — nach der Gleichung:



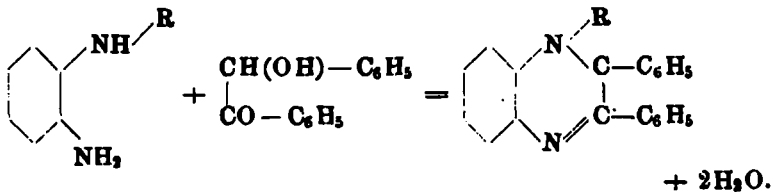
entstanden, wie die Stickstoff-Bestimmung zeigt:

	Berechnet	Gefunden
N	8.89	9.10 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Sie erweist sich als ausgeprägte Base, denn sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; das Chlorhydrat krystallisirt in langen farblosen Nadeln, seine stark verdünnte Lösung zeigt eine schön blauviolette Fluorescenz.

Einwirkung von Benzoïn auf die Bohn'sche Base.

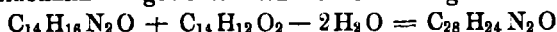
In diesem Falle musste nach O. Fischer's¹⁾ Erfahrungen ein schwach basisches, in Lösung lebhaft fluorescirendes Dihydrochinoxalin entstehen:



2 g Base wurden mit 2.5 g Benzoïn in einem zuerst mit Kohlensäure gefüllten, dann zugeschmolzenen Rohr 10 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde in derselben Weise verarbeitet, wie es O. Fischer für den Versuch mit Orthoamidoditolyllamin und Benzoïn beschreibt; die dabei beobachteten Erscheinungen entsprechen genau O. Fischer's Schilderung. Als wir die ätherische Lösung des Reaktionsgemisches zunächst mit einem Gemenge von 2 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Wasser schüttelten, wurde die gebildete Chinoxalinbase mit tiefrother Farbe von der starken Salzsäure aufgenommen; als nun die salzsaure Lösung reichlich mit Wasser verdünnt wurde, schied sich infolge der Dissociation des Chlorhydrats die Base wieder als gelber Niederschlag ab. Sie wurde wieder ausgeäthert, hinterblieb nach dem Verdunsten des Aethers zunächst als

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 719. Vergl. auch Kehrman u. Messinger, diese Berichte XXIV, 1875.

dunkle harzige Masse, wurde darauf in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und schied sich jetzt aus der nun rein gelben Lösung in kleinen Kryställchen ab. Noch hübscher resultirte sie durch Krystallisation aus Ligroïn, woraus sie in kleinen rosettenförmig gruppirten Prismen ausschoss. Die Analyse bestätigte, dass hier ein Dihydrochinoxalin — gebildet nach der Gleichung:



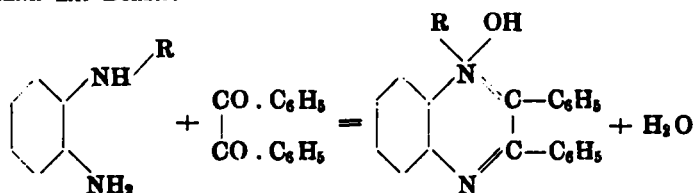
— vorliegt.

	Berechnet	Gefunden
C	83.14	83.22 pCt.
H	5.95	6.08 >
N	6.95	7.23 •

Die Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 126—128°, ist in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn weniger leicht löslich. Sie zeigt das typische Verhalten der Dihydrochinoxaline: in verdünnter alkoholischer Lösung fluorescirt sie prächtig gelbgrün; die concentrirte alkoholische Lösung, mit Salzsäure versetzt, nimmt tiefe Rothfärbung an, die beim Verdünnen wieder verschwindet.

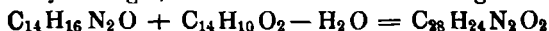
Einwirkung von Benzil auf die Bohn'sche Base.

Dieser Versuch musste — in Analogie mit der von Kehrmann und Messinger¹⁾ untersuchten Condensation von Orthoamidodiphenylamin mit Benzil:



— zur Entstehung einer fluorescirenden Azoniumbase führen.

Vermischt man die beiden Lösungen von 1 g Base und 1 g Benzil in je 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 0,16 g 38-procentiger Salzsäure, so tritt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ein Farben-Umschlag der Lösung aus Roth in Orange ein. Nach vierstündigem Erhitzen wurde die Lösung mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Der hierdurch in reichlicher Menge gefällte graue Niederschlag wurde in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt. Bei dem Erkalten der Lösung schied sich nun das Reactionsproduct in kleinen gelben tafelförmigen Krystallen ab. Die Analyse zeigte, dass es nach der Gleichung:



gebildet war.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1239, 1799. — Vergl. O. N. Witt, diese Berichte XX, 1183; XXIV, 1511.

	Berechnet	Gefunden	
C	79.97	80.19	80.23 pCt.
H	5.73	6.06	6.28 >
N	6.69	6.70	— >

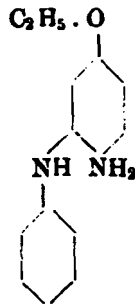
Wir fanden für die Verbindung zunächst den Schmelzpunkt stets unscharf zwischen 150 und 165°. Bei einer neuen Darstellung durch Hrn. Fertsch hat sich der Grund dafür herausgestellt; die Substanz verändert sich rasch in der Nähe ihres Schmelzpunkts; man darf daher bei der Schmelzpunkts-Beobachtung nicht zu langsam erhitzen. Bei mässig raschem Erhitzen findet man den Schmelzpunkt bei etwa 145°; sobald aber die Substanz geschmolzen ist, beginnt, wenn man die Temperatur zwischen 145 und 150° hält, wieder eine Abscheidung von Krystallen, die ziemlich rasch fortschreitet, und die aus dem Schmelzfluss gebildeten Krystalle schmelzen nun erst bei 162—163°.

Die Verbindung ist in Alkohol mässig, in Benzol und Aether leicht, in Ligroin schwer löslich. — Sie zeigt durchaus das Verhalten der Azoniumbasen: ausgeprägte Basicität, Fluorescenz als freie Base, Nichtfluorescenz in saurer Lösung. Ihre verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt prächtig grünlichgelb, auf Zusatz von Salzsäure aber verschwindet die Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit orangerother Farbe, ebenso in concentrirter Salpetersäure, in concentrirter Schwefelsäure dagegen mit tief himbeerrother Farbe; beim Verdünnen dieser Lösungen tritt Umschlag der Farbe ein, und man erhält goldgelbe Lösungen. Mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid giebt die alkoholische, mit verdünnter Salzsäure versetzte Lösung der Substanz intensiv kanariengelbe Niederschläge, von denen ersterer aus deutlichen Prismen besteht.

Nach den Beobachtungen von O. Fischer und Busch¹⁾ musste man erwarten, dieselbe Azoniumbase auch aus dem oben beschriebenen, durch Einwirkung von Benzoin entstehenden Dihydrochinoxalin durch Oxydation zu erhalten. Es wurde daher eine concentrirte alkoholische Lösung jenes Dihydrochinoxalins mit einer concentrirten Eisenchloridlösung in der Siedehitze zusammengebracht; sofort entstand eine Trübung, und nach kurzem Stehen auf dem Wasserbade hatte sich ein dichter Brei von gelben Nadelchen — ein Eisendoppelsalz der Azoniumbase — abgeschieden. Letzterer wurde abgesaugt und mit Natronlauge versetzt; die freie Base wurde ausgeäthert und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. So erhielten wir eine Substanz, die sich als durchaus identisch mit der aus Benzil und Bohn'scher Base dargestellten Verbindung erwies.

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1870.

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Versuche zeigen, dass die Bohn'sche Base — das Umlagerungsproduct des Benzol-hydrazophenetols — in allen Stücken sich wie das Orthoamidodiphenylamin und ähnliche Basen verhält. In Anbetracht dieser bis in's Kleinste gehenden Analogie kann kaum noch ein Zweifel darüber obwalten, dass ihre Entstehung im Sinne der in Abschnitt III gegebenen Entwicklung zu deuten ist; zur völligen Aufklärung ihrer Constitution bedurfte es noch der Auswahl zwischen den beiden dort gegebenen Möglichkeiten. Durch eine Reihe weiterer Versuche ist es gelungen, den entscheidenden Nachweis dafür zu erbringen, dass die Formel:



die zutreffende ist; diese Versuche sollen indess erst in einer demnächst erscheinenden Abhandlung zugleich mit Beobachtungen über die Natur der neben der Bohn'schen Base in geringer Menge entstehenden isomeren Base (vergl. Abschnitt I), die noch der Abrundung bedürfen, mitgetheilt werden.

Wir sehen somit, dass Hydrazoverbindungen ausser der Benzidinumlagerung noch eine andere Art der Umlagerung erleiden können, durch welche Basen vom Typus des Amidodiphenylamins gebildet werden.

Das Studium der Reduction von Azoverbindungen mit sauren Reductionsmitteln gewinnt dadurch von Neuem an Interesse. Es handelt sich darum, zu ermitteln, welche Art der Constitution die Azokörper zu dieser ›halben Benzidinumlagerung‹ (vergl. Abschnitt III) befähigt. Auch dürfte sich vielleicht noch in anderen Fällen herausstellen, dass unter den schon beschriebenen Reductionsproducten von Azoverbindungen manche fälschlich als Diphenylbasen aufgefasst worden sind.

Nach diesen Richtungen sind mehrere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium in Angriff genommen worden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.