

Reduction der Aether des Paratoluidin-azo- α -Naphtols.

Aus dem Paratoluidin-azo- α -Naphtol werden durch Kochen desselben mit alkoholischer Kalilauge und Jodmethyl oder Bromäthyl die entsprechenden Aether erhalten. Der Methyläther bildet rothe Prismen vom Schmp. 100—101°, der Aethyläther schmilzt bei 125°. Leider entstehen diese Körper noch viel weniger glatt als die entsprechenden Derivate des Anilin-azo- α -Naphtols. Es war uns dies um so störender, weil bei der Reduction die Paratoluidinderivate noch günstiger für unsere Zwecke sich verhalten, als die Anilinderivate. Sie werden nämlich ganz glatt in nur eine Base verwandelt, welche sich als das höhere Homologe der vorstehend beschriebenen erweist. Die Entstehung einer zweiten Base, wie bei den Anilinderivaten findet nicht statt. Dieser Umstand wirft ein gewisses Licht auf die vermuthliche Constitution der dem Chlorhydrat II zu Grunde liegenden Base.

In einer demnächst folgenden Abhandlung werden wir auf diese Verhältnisse näher eingehen. Einstweilen ist schon durch die vorstehend geschilderten Thatsachen der Beweis erbracht, dass die Aether der vom α -Naphtol sich ableitenden Azofarbstoffe bei der Reduction eine eigenartige, von den bisherigen Beobachtungen verschiedene Umwandlung erleiden. Wir behalten uns die weitere Untersuchung dieser Reaction vor.

Charlottenburg, Technische Hochschule, im März 1892.

149. Ernst Täuber: Ueber ein neues *o*-Amidoditolyllamin, ein Umlagerungsproduct des *p*-Hydrazotoluols.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das *p*-Hydrazotoluol wird unter dem Einfluss wässriger Mineralsäuren hauptsächlich in *p*-Azotoluol einerseits und in *p*-Toluidin andererseits umgewandelt, doch wurde schon vor längerer Zeit ein Umlagerungsproduct des *p*-Hydrazotoluols beobachtet, von dem man annahm, dass es in analoger Weise entstehe, wie Benzidin aus Hydrazobenzol und welches als *p*-Tolidin bezeichnet wurde. Melms beobachtete diese Base zuerst ¹⁾; er erhielt sie durch Einwirkung von schwefliger Säure auf die alkoholische Lösung des Hydrazotoluols. Später ²⁾ gewann Goldschmidt dieselbe Verbindung, indem er statt schwefliger Säure verdünnte Schwefelsäure anwandte.

¹⁾ Diese Berichte III, 554.

²⁾ Diese Berichte XI, 1626.

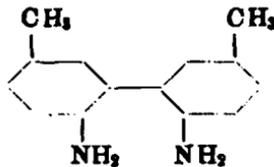
Die Base wurde von G. Schultz mehrere Jahre später ¹⁾ einer nochmaligen Untersuchung unterworfen, auch wurde eine erspriessliche Darstellungsweise derselben angegeben. Schultz betrachtet, wie es bisher geschehen war, die Base als ein Tolidin, d. h. als einen Diphenylabkömmling.

Die Diphenylbindung kann in dem vorliegenden Falle natürlich nicht durch die beiden zur Hydrazogruppe in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome vermittelt werden, weil diese mit Methylgruppen verbunden sind.

Man musste daher mit der Möglichkeit rechnen, dass die Umlagerung der Hydrazotoluole durch Säuren überhaupt nicht in analoger Weise verlaufe wie diejenige des Hydrazobenzols in Benzidin; deshalb liess man mit einigem Recht die Frage nach der Constitution der Tolidine offen (vergl. Beilstein's Handbuch, Th. III, 1045).

Die Aufklärung der Constitution des sogenannten *p*-Tolidins war schon aus diesem Grunde gewiss nicht ohne Interesse.

Ich unterzog mich dieser Aufgabe und ging dabei von folgender Erwägung aus: Hydrazobenzole, in welchen die in Parastellung zur Hydrazogruppe befindlichen Wasserstoffatome nicht substituirt sind, lagern sich zu *p*-Diamidodiphenylabkömmlingen um; sind nun die Parastellen besetzt, so wird die Diphenylbindung wahrscheinlich mittels der in Orthostellung zur Hydrazogruppe befindlichen Kohlenstoffatome stattfinden, d. h. es werden Abkömmlinge des *o*-Diamidodiphenyls gebildet werden. Hiernach musste das aus *p*-Hydrazotoluol gewonnene Tolidin folgende Constitution besitzen:



Dieses Tolidin habe ich unlängst ²⁾ in Gemeinschaft mit R. Loewenherz dargestellt und durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Dimethylcarbazol übergeführt. Ich konnte somit unschwer entscheiden, ob dem *p*-Tolidin in der That die obige Constitution zukomme.

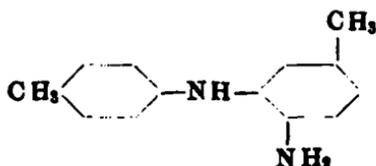
Die nach der Schultz'schen Vorschrift dargestellte Base erwies sich jedoch als zweifellos verschieden von dem oben bezeichneten Tolidin. Die Schmelzpunkte der beiden Verbindungen liegen um 25° auseinander, und beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr bildet das

¹⁾ Diese Berichte XVII. 472.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2598.

p-Tolidin kein Carbazol. Durch salpetrige Säure wird es zwar verändert, jedoch ohne Bildung einer Diazoverbindung. Essigsäureanhydrid wie auch Eisessig wirken in der Siedehitze gleichfalls auf die Base ein; es entsteht jedoch keine Acetylverbindung, sondern ein basischer Körper, der wenig Neigung zum Krystallisiren zeigt.

Nachdem noch durch eine vollständige Elementaranalyse bestätigt worden war, dass die Base in der That ein Isomeres des Hydrazotoluols ist, liess sich das geschilderte Verhalten kaum noch anders erklären, als durch die Annahme, dass ein *o*-Amidoditolyamin von der Constitution vorliege:



Diese Annahme fand durch eine eingehende Untersuchung ihre volle Bestätigung. Die Base zeigt in ihren Reactionen grösse Aehnlichkeit mit dem von Otto Fischer und Ludwig Sieder¹⁾ dargestellten und beschriebenen *o*-Amidoditolyamin, welches sich von dem symmetrischen Ditolyamin ableitet.

Dass ein substituirtes *o*-Diamin vorliegt geht mit Sicherheit aus der Bildung einer Azoniumverbindung durch Einwirkung von Benzil auf die alkoholisch-salzsäure Lösung der Base, sowie aus der Entstehung eines wohl charakterisirten, schön krystallisirenden Azimids durch Behandlung der Base mit salpetriger Säure hervor. Die Entstehung des *o*-Amidoditolyamins aus *p*-Hydrazotoluol endlich schliesst jede von der obigen abweichende Deutung seiner Constitution aus, da es eben wegen dieser Bildungsweise zwei *p*-Toluidinreste enthalten muss.

Meine Beobachtungen stehen nicht im Einklange mit den Angaben von G. Schultz, der durch Einwirkung von salpetriger Säure und siedendem Alkohol auf das *p*-Tolidin ein Ditolyl erhielt, während ich auf diese Weise, wie erwähnt, eine Azimidverbindung, und zwar in nahezu quantitativer Ausbeute, gewann. Man könnte nun annehmen, dass die Umlagerung des *p*-Hydrazotoluols unter gewissen von Schultz unbewusst befolgten oder von mir mangelhaft nachgeahmten Bedingungen doch unter Bildung eines Diphenylabkömmlings verlaufe; indessen messe ich dieser Erklärung nicht viel Wahrscheinlichkeit bei, da ich bei allen von mir unter wechselnden Bedingungen ausgeführten Versuchen, ausser etwas *p*-Toluidin, nur *o*-Amidoditolyamin beobachtet habe, und diesen Körper fast immer in recht guter Ausbeute erhielt. Eher glaube ich annehmen zu dürfen, dass das von Schultz ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3798.

wendete Azotoluol nicht reine Paraverbindung war, sondern ein Isomeres enthielt. Da Schultz den Schmelzpunkt der von ihm untersuchten Base nicht angiebt, so konnte diese Annahme freilich nicht bewiesen werden.

o-Amidoditolyamin.

Für die Darstellung des *o*-Amidoditolyamins verwendet man vortheilhaft *p*-Hydrazotoluol, da dieses leichter zugänglich ist als die Azoverbindung, und in der Ausbeute an Amidoditolyamin ein Unterschied in beiden Fällen nicht beobachtet wurde. Die Darstellung von reinem *p*-Azotoluol nach Schultz durch partielle Reduction der alkoholisch-alkalischen Lösung von Nitrotoluol mit Zinkstaub gelingt nur schwer und giebt schlechte Ausbeute, während man durch vollständige Reduction, also durch Zusatz von Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung, die Hydrazoverbindung im Zustande grosser Reinheit und in nahezu quantitativer Ausbeute erhält.¹⁾ 50 g *p*-Hydrazotoluol wurden mit 500 ccm Alkohol übergossen und eine Auflösung von 60 g Zinnsalz in 150 ccm 25procentiger Salzsäure unter Abkühlung und gutem Umrühren langsam zugefügt. Schon innerhalb weniger Stunden ging bei zeitweiligem Umschütteln der Masse das Hydrazotoluol grössten Theils in Lösung. Nach 24 Stunden wurde das doppelte Volumen Wasser und unter guter Abkühlung ein Ueberschuss von Natronlauge zugefügt. Dabei wurde das Umlagerungsproduct in weissen Kryställchen erhalten. Das Rohproduct, welches noch zinnhaltig war, wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und die abgekühlte filtrirte Lösung allmählich mit Wasser versetzt.

Die Base wird so in fettglänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 107° erhalten. Sie ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Petroläther, sehr schwer in Wasser.

Die alkoholische Lösung der Base wird durch Eisenchlorid bordeaux-, die des salzsauren Salzes blutroth gefärbt. Die farblose Lösung des *o*-Amidoditolyamins in conc. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit eine tiefblaue Färbung an, die nach einiger Zeit in graugrün übergeht.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂
H	7.80	7.55 pCt.
C	79.06	79.24 „
N	13.10	13.21 „

¹⁾ *p*-Azotoluol gewinnt man am besten aus der Hydrazoverbindung, indem man durch die unter Rückflusskühler siedende alkoholische Lösung der letzteren einen Luftstrom leitet. Bei langsamem Erkalten der Lösung erhält man grosse, orangefarbige Blätter vom Schmp. 144°.

Azoniumverbindung.

2 g *o*-Amidoditolyllamin und 2 g Benzil wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit 3.5 ccm 25procentiger Salzsäure mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde Wasser zugefügt und der Alkohol vollkommen verjagt. Die erkaltete wässrige Lösung wurde von wenig Harz abfiltrirt und mit Ammoniak übersättigt. Dabei fiel die Azoniumbase als ein dicker, schwefelgelber Niederschlag aus. Derselbe wurde auf porösem Thon an der Luft getrocknet und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Azoniumbase wurde so in kleinen, prismatischen Krystallen von grünlich-gelber Farbe erhalten, die den Schmelzpunkt 173° besitzen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{21}N_2O$
H	6.30	5.94 pCt.
C	83.07	83.17 »
N	6.92	6.93 »

In Wasser ist die Verbindung vollkommen unlöslich; in amorphem Zustande löst sie sich äusserst leicht in Alkohol und noch leichter in Benzol und in Aether, während sie im krystallisirten Zustande in diesen Lösungsmitteln und auch in Salzsäure ziemlich schwer löslich ist. Die alkoholische Lösung fluorescirt grün, die ätherische und die benzolische bläulich-grün. Salpetersäure fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen des salzsauren Salzes das schwer lösliche Nitrat als schwefelgelben Niederschlag.

Azimid.

6 g *o*-Amidoditolyllamin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, zu der Lösung wurden 10 ccm concentrirte Schwefelsäure und 15 ccm einer 50procentigen Lösung von Aethylnitrit in Alkohol hinzugefügt und dann einige Zeit auf dem Wasserbade gekocht. Durch Zusatz von viel Wasser wurde eine dunkle, harzige Substanz abgeschieden, die in der Kälte erstarrte. Sie wurde abfiltrirt und durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt, wobei der Destillirkolben im Oelbade bis über 200° erhitzt wurde.

Das farblose Destillat wog mehr als 4.5 g. Es wurde aus verdünntem Alkohol in weissen, körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt 93° erhalten.

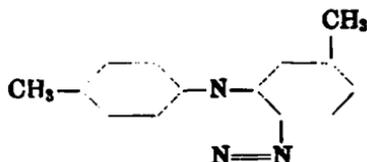
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_3$
H	6.07	5.83 pCt.
C	75.53	75.34 »
N	19.20	18.83 »

Das Azimid zeigt deutlich basische Eigenschaften. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bleibt es zunächst gelöst, dann fallen bei weiterem Verdünnen weisse Nadeln aus, die offenbar das schwefelsaure Salz darstellen und durch viel Wasser wieder in die amorphe Base übergehen. Auch in 25procentiger Salzsäure ist das Azimid leicht löslich.

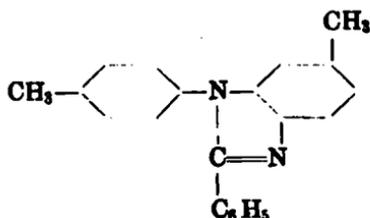
Siedender Alkohol, Aether und Benzol lösen die Verbindung sehr leicht, Petroläther wesentlich schwerer, in Wasser ist sie ganz unlöslich.

Ihre Constitution entspricht zweifellos folgender Formel:



Benzenylbase.

Die Lösungen molecularer Mengen *o*-Amidoditolyamin und Benzaldehyd in der 10fachen Menge Alkohol wurden vereinigt; dabei trat eine grüngelbe Färbung ein, welche wahrscheinlich von der Bildung einer Benzylidenverbindung herrührte. Die Mischung wurde jetzt kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann im offenen Kolben bei Seite gestellt. Im Verlauf mehrerer Tage schieden sich derbe, gelbe Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in nahezu farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 185° übergeführt wurden. Ihre Zusammensetzung entspricht folgender Formel:



Analyse:

	Gefunden		Ber. für C ₂₁ H ₁₈ N ₂
	I.	II.	
H	6.27	6.30	6.04 pCt.
C	84.43	84.65	84.56 »

Die Verbindung ist höchst wahrscheinlich aus der zunächst gebildeten Benzylidenverbindung durch langsame Oxydation entstanden. Sie ist eine deutliche, wenn auch schwache Base und bildet ein schwer lösliches, körnig krystallisirendes salzsaures Salz.

Es war nach den hier niedergelegten Beobachtungen anzunehmen, dass auch andere *p*-substituirte Hydrazoverbindungen einer analogen Umlagerung in Diphenylaminabkömmlinge fähig seien, und dass diejenigen, welche noch eine unbesetzte Parastelle enthalten, Derivate des *p*-Amidodiphenylamins liefern würden.

Die letztere Vermuthung scheint indessen nicht ganz zutreffend zu sein, denn ich finde in dem jüngst erschienenen Sitzungsberichte der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg¹⁾ eine kurze Mittheilung des Hrn. P. Jacobson, wonach das Phenylazophenetol durch Reduction und Umlagerung gleichfalls einen Abkömmling des *o*-Amidodiphenylamins liefert.

Organ. Labor. d. techn. Hochschule zu Berlin.

150. Emil Fischer und Richard S. Curtiss: Ueber die optisch isomeren Gulonsäuren.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. März; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die *d*. und *l*. Gulonsäure, von welchen die erste durch Reduction der Zuckersäure²⁾ und die zweite durch Anlagerung von Blausäure an die Xylose³⁾ entsteht, bilden schön krystallisirende Lactone, welche optisch und krystallographisch Antipoden sind. Bringt man gleiche Mengen beider Verbindungen in wässriger Lösung zusammen, so ist dieselbe optisch inactiv und beim Verdampfen bleibt eine ebenfalls inactive Krystallmasse, welche 20° niedriger schmilzt, als die activen Componenten. Dieses Präparat wurde deshalb früher für eine Verbindung der beiden activen Lactone gehalten und als *i*. Gulonsäurelacton beschrieben.⁴⁾

Die weitere Untersuchung hat aber ergeben, dass hier ein Irrthum vorliegt; denn die Krystalle, welche aus der inactiven wässrigen Lösung sich abscheiden, sind nur ein mechanisches Gemenge der activen Lactone.

Durch langsame Krystallisation ist es uns gelungen, die einzelnen Individuen so gross zu erhalten, dass sie mechanisch getrennt und

¹⁾ Cöthener Chemiker-Zeitung 1892, 304.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 525.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 529.

⁴⁾ Diese Berichte XXIV, 534.