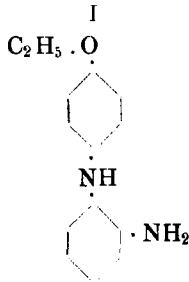


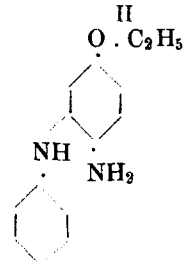
134. P. Jacobson, F. C. Fertsch und W. Fischer: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. II.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. März 1892 von P. Jacobson.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ berichteten P. Jacobson und W. Fischer über die Untersuchung einer Base, welche als Hauptproduct bei der Reduction des Benzol-azo-phenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht. Es wurde nachgewiesen, dass diese schon früher von R. Bohn erhaltene Base aus der entsprechenden Hydrazoverbindung — dem Benzolhydrazophenetol, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ — durch einen eigenthümlichen Umlagerungsprocess hervorgeht, der als »halbe Benzidinumlagerung« interpretirt wurde. Durch ihre Reactionen erwies sich jene Base unzweideutig als ein Derivat des Orthoamidodiphenylamins, und bei Berücksichtigung ihrer Entstehung konnten nach diesem Befund nur zwei Structurformeln:

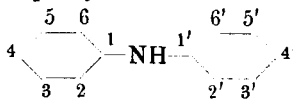


o-Amidophenyl-*p*-Phenetidin.



m-Anilido-*p*-Phenetidin.

als Ausdruck ihrer Constitution in Betracht kommen. ²⁾ Legt man der Bezeichnung von Diphenylamin-Derivaten — das Schema:



zu Grunde, so sind diese beiden Möglichkeiten als

2-Amido-4'-Aethoxy-diphenylamin (I) und

2-Amido-5'-Aethoxy-diphenylamin (II)

von einander zu unterscheiden.

In dieser Abhandlung theilen wir die Versuche ³⁾ mit, welche uns zu einer definitiven Entscheidung betreffs der Constitution der »Bohn'schen Base« geführt haben.

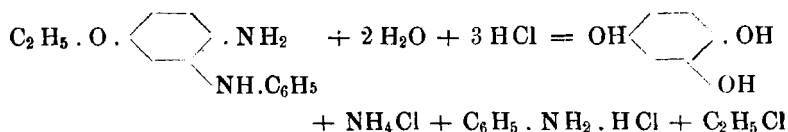
Einen wichtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage lieferte bereits die Untersuchung der Spaltung, welche die Bohn'sche Base

¹⁾ Diese Berichte 25, 992 (1892). ²⁾ l. c. S. 1006—1008.

³⁾ Dieselben sind ausführlicher in den Dissertationen der Herren W. Fischer (Heidelberg 1892) und F. C. Fertsch (Heidelberg 1893) beschrieben.

erleidet, wenn man 5 g ihres Chlorhydrats mit 25 ccm 38procentiger Salzsäure und 25 ccm Wasser 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt. Das Rohr öffnet sich unter starkem Druck und Entweichen von Chloräthyl; der flüssige Rohrinhalt enthält eine dunkel gefärbte Substanz suspendirt, und die davon abfiltrirte salzsaure Lösung lieferte nun, als sie alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt wurde, ein stark ammoniak- und anilinhaltiges Destillat. Das Anilin wurde zunächst durch die Chlorkalk-Reaction erkannt. Da es uns aber darauf ankam, nachzuweisen, dass es als ein wesentliches Product der Spaltung in beträchtlicher Menge auftritt, so haben wir es auch in Substanz aus dem Destillat isolirt und erhielten 12 pCt. reines Anilin (auf die Menge des angewendeten Chlorhydrats berechnet).

Bei einer Betrachtung der beiden zur Wahl stehenden Formeln ist nun sofort ersichtlich, dass aus einer Verbindung der Formel I wohl kaum Anilin entstehen kann; die Formel II erklärt dagegen gut das Auftreten der beobachteten Spaltungsproducte — Ammoniak, Anilin und Chloräthyl —, wie die Gleichung:

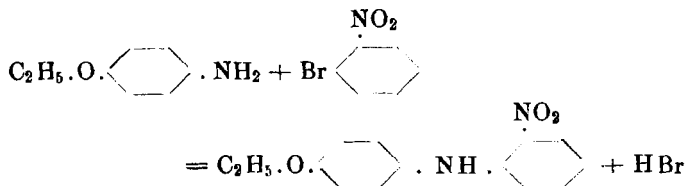


zeigt. Nach dieser Gleichung betrüge die theoretische Ausbeute an Anilin 35 pCt.

Sprach mithin das Resultat des Spaltungsversuchs auch schon deutlich zu Gunsten der Formel II, so haben wir uns doch bemüht, diese Formel auf noch sicherem Wege als richtig zu erweisen. Zu diesem Zwecke haben wir durch Reactionsreihen, welche die Constitution des Endproductes garantirten, die Verbindungen der Formeln I und II synthetisch dargestellt und sie mit der Umlagerungsbasis des Benzol-hydrazo-phenetols verglichen.

I. Synthese des *o*-Amidophenyl-*p*-Phenetidius oder 2-Amido-4'-Aethoxy-diphenylamins.

Die Synthese gelang leicht, indem man Phenetidin mit Ortho-Bromnitrobenzol combinirte:



und in dem Reactionsproduct die Nitrogruppe reducirte.

Orthonitrophenyl-Paraphenetidin oder 2-Nitro-4'-Aethoxy-diphenylamin (C_2H_5O) C_6H_4 .NH. C_6H_4 (NO₂): 1 Th. Bromnitrobenzol wurde mit 1½ Th. Phenetidin und 1½ Th. Alkohol im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt — eine braune, dickflüssige Masse — wurde auf dem Wasserbad verdampft, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Phenetidin mit verdünnter Salzsäure digerirt. Als er nunmehr in heissem Alkohol gelöst wurde, schieden sich beim Erkalten der mit Thierkohle behandelten Lösung prächtige orangegelbe, prismatische Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 84° schmolzen und den der gewünschten Nitroverbindung entsprechenden Stickstoffgehalt zeigten.

Analyse: Ber. Procente: N 10.88.
Gef. » » 10.89.

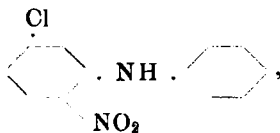
Orthoamidophenyl-Paraphenetidin oder 2-Amido-4'-Aethoxy-diphenylamin (C_2H_5 .O) C_6H_4 .NH. C_6H_4 .NH₂. Die Reduction der eben beschriebenen Nitroverbindung verlief unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure sehr leicht. Auf 1 g wurden 15 ccm einer Lösung von 40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38 procentiger Salzsäure verwendet. Nach beendigter Reduction schied sich beim Erkalten — ganz ähnlich wie bei der Reduction des Benzol-azophenetols¹⁾ — ein harziges Zinndoppelsalz ab, das in verdünnter Lösung entzinnt wurde; aus der vom Schwefelzinn filtrirten Lösung fielen nach genügendem Einengen auf Zusatz von concentrirter Salzsäure reichliche Mengen eines Chlorhydrats aus. Die daraus in Freiheit gesetzte Base wurde durch Krystallisation aus vordünntem Alkohol gereinigt und analysirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31.
Gef. » » 12.27.

Ueber die Eigenschaften der Base vergl. den Abschnitt III dieser Abhandlung.

II. Synthese des *m*-Anilido-*p*-Phenetidins oder 2-Amido-5-Aethoxy-diphenylamins.

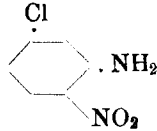
Für die Synthese dieser Base wählten wir das 2-Nitro-5-Chlor-diphenylamin:



welches bekanntlich nach Laubenheimer²⁾ aus 1.3.4-Chlordinitrobenzol durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten wird, zum

¹⁾ Diese Berichte 25, 994 (1892). ²⁾ Diese Berichte 9, 771 (1876).

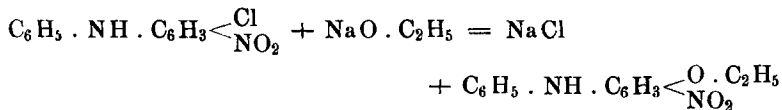
Ausgangspunkt; die Constitution dieser Verbindung kann als sicher festgestellt gelten, da das in analoger Reaction — nämlich aus Chlornitrobenzol durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak — gebildete Chlornitroanilin ¹⁾:



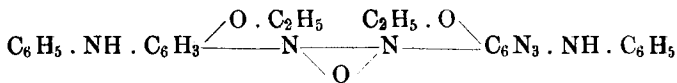
einerseits auch durch Nitrirung von *m*-Chloranilin ²⁾ entsteht und andererseits durch Einwirkung von Aethylnitrit ¹⁾ in *p*-Chlornitrobenzol übergeht.

In diesem Nitrochlordiphenylamin tauschten wir durch die im Folgenden zu beschreibenden Versuche das Chloratom gegen Aethoxyl, darauf die Nitrogruppe gegen Amid aus und gelangten so zu dem gewünschten Amido-äthoxy-diphenylamin.

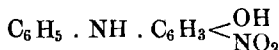
Zunächst wurde das Nitrochlordiphenylamin der Einwirkung von Natriumäthylat behufs Auswechselung des Chloratoms gegen Aethoxyl unterworfen; und zwar erhitzen wir je 3 g des Nitrokörpers in geschlossenen Röhren mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol 6 Stunden auf 120°. Die Untersuchung des Röhreninhalts zeigte, dass nur ein Theil (etwa 15 pCt.) der angewendeten Verbindung die gewünschte Umsetzung:



erlitten hatte; ein kleiner Theil war — augenscheinlich in Folge weiterer Einwirkung des Natriumäthylats — in die entsprechende Azoxyverbindung:



übergegangen; die Hauptmenge endlich (mehr als 50 pCt.) hatte ihr Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht und war in das Anilidonitrophenol:



verwandelt, welch' letzteres natürlich durch Aethylierung leicht in das entsprechende Anilidonitrophenetol übergeführt und auf diese Weise wieder für unsere Zwecke nutzbar gemacht werden konnte.

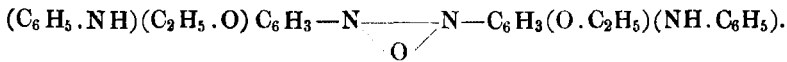
¹⁾ Laubenheimer, diese Berichte 9, 1826 (1876).

²⁾ Beilstein und Kurbatow, Ann. d. Chem. 182, 105 (1876).

Wenn man den Röhreninhalt, der unter den obigen Reaktionsbedingungen erhalten wird, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, so scheidet sich zunächst das *m*-Anilido-*p*-Nitrophenetol (oder 2-Nitro-5 Aethoxy-diphenylamin) $(C_2H_5.O)(NO_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$ krystallinisch ab; durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es gereinigt; es bildet schöne orangegelbe Nadelchen, schmilzt bei $106 - 106.5^{\circ}$ und ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 65.09, H 5.44, N 10.88.
Gef. » » 65.15, » 5.89, » 10.92.

Durch weiteren Wasserzusatz gewinnt man nun eine Fällung, die eine in Alkohol nicht so leicht lösliche Substanz enthält: das Dianilido-azoxy-phenetol



Nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol erhielten wir die Verbindung in hellgoldgelben schönen Nadelchen; sie schmilzt bei 125° , ist in Alkohol und Aether leicht, in Benzol schwerer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 71.74, H 6.00, N 11.99.
Gef. » » 71.60, » 6.10, » 11.88.

Wenn man endlich die alkalisch-alkoholische Lauge, die auf weiteren Wasserzusatz keine Fällung mehr liefert, mit Schwefelsäure ansäuert, so erhält man das Hauptproduct der Reaction — das *m*-Anilido-*p*-Nitrophenol oder 2-Nitro-5-Oxydiphenylamin $(OH)(NO_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$ — als rothbraunen krystallinischen Niederschlag. Die Verbindung schmilzt bei 165° , ist in Alkohol leicht löslich und schießt daraus in rothbraunen, zu Wärrchen vereinigten Krystallen an; schwerer löslich ist sie in Benzol, aus welchem Lösungsmittel sie in glänzenden Blättchen krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.21.
Gef. » » 12.29.

Durch Behandlung mit Bromäthyl und Natriumäthylat in alkoholischer, am Rückflusskühler siedender Lösung liess sie sich vollkommen glatt in das oben beschriebene Anilidonitrophenetol überführen. Die Hauptmenge des für unsere Versuche nothwendigen Materials wurde auf diese Weise bereitet.

Die Reduction des Anilidonitrophenetols zu *m*-Anilido-*p*-Phenetidin (oder 2-Amido-5-Aethoxydiphenylamin) $(C_2H_5.O)(NH_2)C_6H_3.NH.C_6H_5$ wurde mittels alkoholischen Schwefelammoniums in geschlossenem Rohr ausgeführt ¹⁾, nachdem sich gezeigt hatte, dass das Gemisch von Zinnchlorür bezw. Zinn und Salzsäure selbst unter

¹⁾ Vgl. Schöpff, diese Berichte 23, 1842 (1890).

Zusatz von Alkohol die Reduction nur äusserst langsam bewirkt. Je 0.5 g des Nitrokörpers wurden mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm einer alkoholischen Schwefelammoniumlösung, welch' letztere in 100 ccm etwa 11 g Schwefelammonium enthielt, 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde alsdann in eine Schale gebracht, der Alkohol verjagt, der Rückstand etwa 20 Minuten mit sehr verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt; der in Salzsäure unlösliche Theil erwies sich als reiner Schwefel; die davon filtrirte salzsaure Lösung wurde im Kohlensäurestrom auf ein kleines Volum eingeeengt, worauf nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat der entstandenen Base reichlich ausfiel. Aus dem salzsauren Salze wurde durch Natronlauge die freie Base zunächst milchig abgeschieden; nachdem sie durch kurzes Stehen flockig und filtrirbar geworden war, wurde sie aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31.

Gef. » » 12.48.

Ueber die Eigenschaften der Base vergl. den folgenden Abschnitt.

III. Vergleich der Bohn'schen Base mit den beiden synthetischen Basen.

Behufs Entscheidung der Frage, um die es sich bei unseren Versuchen handelte, musste die Untersuchung der beiden Basen, deren Darstellung im Vorstehenden beschrieben ist, weiter ausgedehnt werden, als anfänglich beabsichtigt war. Denn es zeigte sich, dass die beiden isomeren Basen — *o*-Anidophenyl-*p*-Phenetidin und *m*-Anilido-*p*-Phenetidin — in freiem Zustand sowohl wie auch als Chlorhydrate an ihren äusseren Eigenschaften kaum von einander zu unterscheiden sind. Beide krystallisiren in farblosen Nadeln, die sich an der Luft schwach violett färben; beide schmelzen bei 95°; die Chlorhydrate beider Basen sind in Wasser ziemlich leicht löslich, werden aber durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung als voluminöse Niederschläge ausgefällt. Genau die gleichen Eigenschaften zeigt auch das Umlagerungsproduct des Benzolhydrazophenetols — die Bohn'sche Base; es war somit zwar schon durch diese Feststellungen eine werthvolle Bestätigung der früher für ihre Bildung und Constitution gegebenen Interpretation¹⁾ gewonnen; allein für die definitive Auswahl unter den beiden möglichen Formeln erschien es unbedingt erforderlich, die beiden synthetischen Basen auch in ihren Umwandlungen zu studiren und an den Eigenschaften ihrer Derivate womöglich gröbere, den Vergleich erleichternde Unterschiede aufzufinden. Die Ergebnisse der dahin zielenden Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1006—1007 (1892).

	I. <i>o</i> -Amidophenyl- <i>p</i> -Phenetidin.	II. <i>m</i> -Anilido- <i>p</i> -Phenetidin.
Verhalten gegen Eisenchlorid in salzsaurer Lösung.	Mit wenig Eisenchlorid intensive Rothfärbung, mit mehr Eisenchlorid rothbrauner Niederschlag; durch Zusatz von conc. Salzsäure wird die Färbung nur etwas intensiver, ändert aber ihre Nuance nicht.	Rothviolette Färbung, auf Zusatz von mehr Eisenchlorid intensiver werdend; durch Zusatz von conc. Salzsäure Umschlag in blauviolette Färbung.
Eigenschaften des Azimids.	Krystallisirt aus Ligroïn in derben Spiessen. schmilzt bei 95—96°.	Krystallisirt aus Ligroïn in Tafeln, schmilzt bei 107°.
Eigenschaften der Methenylverbindung.	Krystallisirt aus Ligroïn in Täfelchen, schmilzt bei 79—80°.	Krystallisirt aus Ligroïn in Täfelchen, schmilzt bei 77°.
Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung.	Bleibt beim Erhitzen auf dem Wasserbade der Hauptmenge nach unverändert; liefert beim Erhitzen unter Druck auf 150° eine Verbindung, welche aus Alkohol sich als schweres, aus kleinen Täfelchen bestehendes Krystallpulver abscheidet und bei 227° schmilzt.	Reagirt glatt beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; das Reactionproduct krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, leichten Nadeln und schmilzt bei 228°.
Eigenschaften der durch Condensation mit Benzil entstehenden Azoniumbase.	Sintert bei 170°, schmilzt bei 175—180°, löst sich in conc. Schwefelsäure mit dunkelrothbrauner Farbe.	Schmilzt zunächst bei 144° bis 147°, beginnt aber gleich wieder zu krystallisiren und schmilzt dann erst bei 164° bis 165°; löst sich in conc. Schwefelsäure mit himbeerrother Farbe.

Bei einem Vergleich der beiden Columnen fällt es auf, dass die beiden isomeren Basen, die in freiem Zustand gleichen Schmelzpunkt und gleichen Krystallhabitus zeigen, diese überraschende Aehnlichkeit auch in Gestalt einiger Derivate — man vergleiche die Methenylverbindungen — hervortreten lassen.

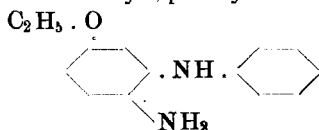
Allein andererseits ergeben sich doch auch markante Unterschiede; man beachte namentlich das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, die Eigenschaften des Azimids und des Benzilderivats.

Mit Hilfe dieser Unterschiede konnte die eingangs gestellte Frage beantwortet werden. Man braucht nur die in der ersten Abhandlung¹⁾ gegebene Charakteristik der Bohn'schen Base durchzusehen, um in

¹⁾ Diese Berichte 25, 992 ff. (1892).

dem Verhalten dieser Base alle in der Columnne II für das *m*-Anilido-*p*-Phenetidin aufgeführten Merkmale getreu wiederzufinden.

Damit ist die Frage nach der Constitution der Bohn'schen Base gelöst; diese Base, welche als Hauptproduct bei der Umlagerung der Benzolhydrazophenetols $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ auftritt, ist als *m*-Anilido-*p*-Phenetidin oder 2-Amido-5-Aethoxydiphenylamin:



aufzufassen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

135. P. Jacobson, F. Henrich und J. Klein: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. III.

(Eingegangen am 16. März.)

In den beiden vorangehenden Abhandlungen¹⁾ ist der Beweis erbracht, dass das Hauptproduct der Umlagerung des Benzolhydrazophenetols ein Derivat des Orthoamidodiphenylamins ist. Schon in der ersten Abhandlung²⁾ wurde indess erwähnt, dass bei der Reduction des Benzolazophenetols mit Zinnchlorür und Salzsäure noch eine zweite Base entsteht, welche ebenfalls dem Benzolhydrazophenetol isomer und daher als Umlagerungsproduct desselben anzusehen ist. Diese zweite, nur in verhältnissmässig geringer Menge gebildete Base, welche von W. Fischer³⁾ zuerst beobachtet und analysirt, aber nicht näher untersucht wurde, soll auf den folgenden Seiten geschildert werden.

I. Gewinnung und Eigenschaften der Base.

Die Reduction des Benzolazophenetols führten wir in Portionen von je 5 g aus. In 80 g einer gelinde erwärmten Zinnchlorürlösung (40 g Zinnchlorür auf 100 ccm concentrirter Salzsäure) wurde diese Menge in kleinen Theilen eingetragen; nach erfolgter Lösung wurde schliesslich noch einige Minuten gekocht. Die auf diese Weise aus 20—30 Einzelversuchen gewonnenen farblosen Lösungen wurden vereinigt und schieden nach dem Erkalten in bedeutender Menge das harzige Zinndoppelsalz⁴⁾ ab, welches die Bohn'sche Base enthält;

¹⁾ Diese Berichte 25, 992 (1892) und die vorstehende Abhandlung. ²⁾ S. 996.

³⁾ Inaugural-Dissertation (Heidelberg 1892), S. 14—16.

⁴⁾ Diese Berichte 25, 994 (1892).