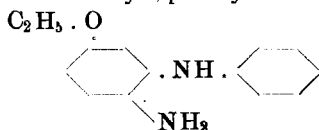


dem Verhalten dieser Base alle in der Columnne II für das *m*-Anilido-*p*-Phenetidin aufgeführten Merkmale getreu wiederzufinden.

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).

die Lauge wurde davon abgossen und blieb nun längere Zeit stehen. Es fiel dann allmählich das krystallinische Zinndoppelsalz, welches die neue, hier zu beschreibende Base enthält, ebenfalls in sehr bedeutender Quantität aus, so dass man hoffen durfte, eine beträchtliche Menge dieser zweiten Base zu erhalten. Allein jenes Zinndoppelsalz besitzt offenbar nicht die gewöhnliche Zusammensetzung der Zinndoppelchloride organischer Basen, sondern muss viel zinnreicher sein. Das Entzinnen der wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff — bekanntlich auch sonst nicht gerade eine rasch verlaufende Operation — erforderte in diesem Falle geradezu auffallend lange Zeit und sehr starke Verdünnung; es fielen wohl gewaltige Massen von Schwefelzinn nieder, aber die davon filtrirte Lösung enthielt verhältnissmässig geringe Mengen der organischen Base.

Die entzinte Lösung wurde zunächst im Kohlensäurestrom auf etwa die Hälfte concentrirt und darauf mit Quecksilberchloridlösung versetzt. Nach ganz kurzer Zeit beginnt nun die Abscheidung eines prächtig krystallisirten Quecksilberdoppelchlorids in glänzenden, farblosen Blättchen, die sich an der Luft leicht färben. Die Verwandlung in dieses Doppelsalz erwies sich als sehr geeignet für die Reindarstellung der neuen Base. Wenn man die heisse wässrige Lösung desselben mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Quecksilbersulfids eine Lösung des Chlorhydrats, aus welcher in der Kälte durch Ammoniak die Base schon in krystallinischer Form gefällt wird. Zur Reinigung krystallisirt man sie aus Ligroïn oder aus verdünntem Alkohol um.

Die Ausbeute betrug bei einem Versuch, der mit 145 g Benzolazophenetol unternommen war, 5 g reine Base; die Abscheidung des krystallinischen Zinndoppelsalzes (vergl. oben) hatte in diesem Falle ziemlich bald begonnen und war nach einigen Tagen unterbrochen worden. Bei einem späteren Versuch erhielten wir aus 120 g Azokörper 6 g Base; das krystallinische Zinndoppelsalz hatte hier erst nach mehreren Tagen sich auszuscheiden begonnen und war erst nach dreimonatlichem Stehen der salzsauren Lösung gesammelt worden.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O$:

Ber. Procente: C 73.63, H 7.03, N 12.31.

Gef. » » 73.77, » 7.20, » 11.92.

Die Base krystallisirt in hübschen, farblosen Nadeln, die sich an der Luft rasch färben, schmilzt bei $98 - 99.5^{\circ}$ und ist in Alkohol sehr leicht, in Ligroïn selbst in der Wärme nicht gerade leicht löslich. Von der Bohn'schen Base unterscheidet sie sich wesentlich dadurch, dass ihr Chlorhydrat in verdünnter Salzsäure keineswegs sehr schwer löslich ist und daher beim Versetzen seiner wässrigen Lösung mit Salzsäure nicht so leicht gefällt wird, in besonders prägnanter Weise

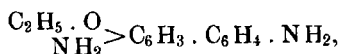
aber durch das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen salpetrige Säure.

Mit Eisenchlorid giebt die verdünnte salzsaure Lösung zunächst eine intensive Blaufärbung, welche schon durch Zusatz von mässig concentrirter Salzsäure wieder verschwindet.

Ganz eigenthümlich ist das Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung mit einem Tropfen Natriumnitrit, so tritt eine tief dunkelviolette Färbung auf; fügt man tropfenweise mehr Nitrit hinzu, so hellt sich die Flüssigkeit auf, und man erhält schliesslich eine klare goldgelbe Lösung.

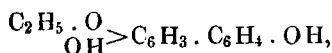
II. Die Constitution der Base.

Durch die Untersuchung der Bohn'schen Base hatte es sich gezeigt, dass das Benzolhydrazophenetol seiner Hauptmenge nach die halbe Benzidinumlagerung^a erleidet. Wir vermutheten zunächst in der als Nebenproduct der Umlagerung auftretenden Base, um die es sich in dieser Abhandlung handelt, das Resultat einer eigentlichen Benzidinumlagerung. Wir glaubten, dass dieser Base nun die Formel eines Aethoxydiphenyls,



zukommen möchte, welche früher fälschlich der Bohn'schen Base zuertheilt war.

Als wir indess Versuche anstellten, diese Auffassung durch Diazotirung und Ueberführung in den entsprechenden Dioxykörper,



zu stützen, machten wir Beobachtungen, die zu einer ganz anderen Constitutionsauffassung führten und für den weiteren Gang unserer Untersuchung entscheidend wurden.

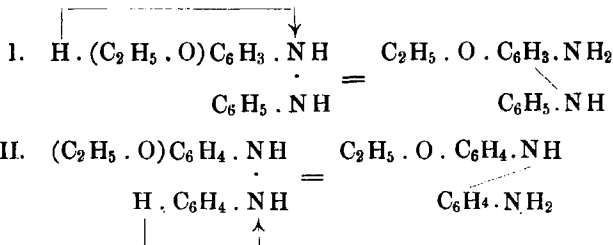
Wir hatten — entsprechend jener Auffassung — die Base in salzsaurer Lösung mit 2 Molekülen Nitrit diazotirt und die vermeintliche Tetrazolösung gekocht. Unter Stickstoffentwicklung war die Abscheidung eines Products erfolgt, welches sich aber bei den Reinigungsversuchen als höchst unerfreulicher Natur erwies. Wir hofften nun, vielleicht bei der Zersetzung der Tetrazolösung durch längeres Stehen in der Kälte günstigere Resultate zu erzielen und liessen daher eine diazotirte Probe über Nacht stehen. Am folgenden Tage fanden wir in der That eine prächtige Krystallisation von langen gelben Nadeln vor, deren Verhalten indess keineswegs auf den erwarteten Dioxykörper passte; diese Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich waren, erwiesen sich vielmehr sogleich als ein salzsaures Salz, da ihre Lösung mit Silbernitrat eine reichliche Chlor-silberfällung lieferte. Die nächstliegende Vermuthung, dass ein Diazo-

chlorid (bezw. Tetrazochlorid) vorliegen möchte, wurde bald zur Gewissheit; denn es zeigte sich, dass die wässrige Lösung der Substanz mit alkalischer Phenol- und α -Naphthollösung sehr intensive Färbungen giebt und beim Versetzen mit Alkali — wobei zunächst ein gelber harziger Niederschlag abgeschieden wird — und darauffolgendem gelindem Erwärmen reichlich Stickstoff entwickelt.

Aber andererseits zeigte jene schön krystallisirte Verbindung doch wieder Eigenschaften, die man von einem dem Aethoxydiphenylin entsprechenden Tetrazochlorid nicht erwarten konnte. Sie ist intensiv gelb gefärbt und besitzt eine für Diazoverbindungen höchst auffallende Beständigkeit; ohne jede Schwierigkeit lässt sie sich aus warmem Wasser umkrystallisiren; kleine Mengen ihrer wässrigen Lösung konnten sogar einige Zeit über der freien Flamme gekocht werden, ohne dass eine Veränderung wahrnehmbar war.

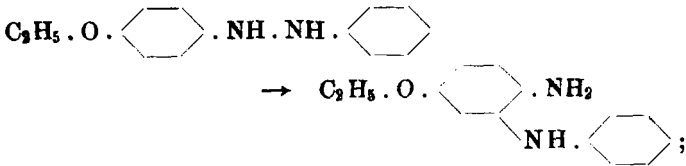
Aehnliche Beobachtungen sind nun von Ikuta ¹⁾ bei der Diazotirung des Paraamidodiphenylamins gemacht worden. Ikuta beschreibt das Diazosulfat dieser Base als goldgelbe Nadeln, die aus heissem Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Diese Analogie legte uns die Erwägung nahe, ob nicht in unserer Base ein Derivat des Paraamidodiphenylamins vorliegen möchte.

Wie ein solches durch Umlagerung des Benzolhydrazophenetols entstehen könnte, ist auf Grund der Erklärung, die früher ²⁾ für die Bildung der Bohn'schen Base gegeben wurde, leicht einzusehen. Es ist daselbst schon darauf hingewiesen, dass für die »halbe Benzidiuumlagerung« jener Hydrazoverbindung zwei Alternativen bestehen:



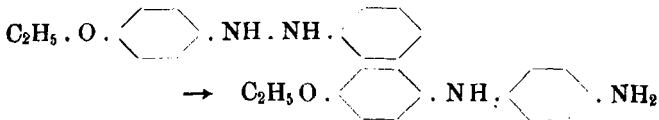
Im ersten Fall greift der äthoxylfreie Benzolkern mit der zugehörigen Imidgruppe in den äthoxylhaltigen Kern ein; da er hier die Parastellung zur stickstoffhaltigen Gruppe, welche ja nach allen unseren Erfahrungen bei derartigen Substitutionen bevorzugt wird, besetzt findet, so ist es von vornherein zu erwarten, dass er die Orthostellung aufsucht:

¹⁾ Ann. d. Chem. 243, 281 (1888). ²⁾ Diese Berichte 25, 1007 (1892).



dieser Vorgang wird durch die Bildung der Bohn'schen Base realisiert und stellt die Hauptreaction dar.

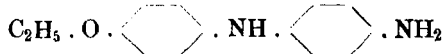
Im zweiten Fall dagegen greift der äthoxylhaltige Benzolkern in den äthoxylfreien Kern ein, welcher letzterer in der Para-Stellung zur stickstoffhaltigen Gruppe kein den Eintritt hinderndes Substituens enthält; wenn mithin die Reaction überhaupt nach dieser Richtung verläuft, so ist die Bildung eines Para-Amidodiphenylaminderivats:



zu erwarten. Diesem Vorgang konnte die als Nebenproduct auftretende Base, die uns hier beschäftigt, ihre Entstehung verdanken.

Um diese Auffassung, nach welcher unsere Base als

4 - Aethoxy - 4' - Amidodiphenylamin,



erscheint, zu begründen, beschlossen wir zunächst, durch möglichst viele Reactionen zu ermitteln, ob die Base Stickstoff in zweierlei Form enthält; da obige Formel eine Imidgruppe und eine Amidgruppe aufweist, so musste bei solchen Vorgängen, zu deren Eintritt die Amidgruppe im Gegensatz zur Imidgruppe befähigt, nur die Hälfte des vorhandenen Stickstoffs in Reaction treten.

Wir haben nun nachgewiesen, dass

- 1) das aus wässriger Salzsäure krystallisirende Chlorhydrat auf 1 Molekül der Base nur 1 Molekül Salzsäure enthält,
- 2) bei der Acetylrung der Base mit Eisessig ein Monoacetyl-Derivat, bei der Acetylrung mit Acetylchlorid dagegen ein Diacetyl-Derivat entsteht,
- 3) nur die Hälfte des Stickstoffs in diazotirbarer Form gebunden ist,
- 4) bei der Einwirkung von überschüssigem Schwefelkohlenstoff die Reaction zwischen 2 Mol. Base und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff unter Austritt von 1 Mol. Schwefelwasserstoff verläuft, und endlich
- 5) bei der Einwirkung von Aldehyden, auch wenn dieselben im Ueberschuss angewendet werden, nur einmal der Rest des Aldehyds in das Molekül der Base eintritt.

Im Folgenden geben wir kurz eine Beschreibung der Versuche, auf welche sich die eben ausgesprochenen Sätze stützen.

Das Chlorhydrat der Base fällt beim Erkalten der warmen, salzsauren Lösung von mässiger Concentration in Form farbloser Nadeln, die sich an der Luft allmählich dunkel färben, aus. Ueber Kalk getrocknet, zeigte es den der Formel $C_{14}H_{16}N_2O \cdot HCl$ entsprechenden Chlorgehalt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.40.

Gef. » » 13.16.

Das Monacetyl-Derivat wird gewonnen, wenn man die Base mit überschüssigem Eisessig mehrere Stunden kocht, darauf mit Wasser fällt; es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, verfilzenden Nadeln und schmilzt bei 134° .

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 71.04, H 6.68, N 10.40.

Gef. » » 71.31, » 6.59, » 10.58.

Das Diacetyl-Derivat wurde durch halbstündiges Erhitzen der Base mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade, Zersetzen mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol dargestellt; es bildet scharf begrenzte, rechteckige Täfelchen und schmilzt bei $175-176^\circ$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 69.40, H 6.12, N 9.03.

Gef. » » 69.18, » 6.52, » 8.95.

Zur Herstellung des Diazochlorids wurde absichtlich auf 1 Mol. der Base nicht 1 Mol. Nitrit angewendet, sondern die doppelte Menge; denn es sollte durch diesen Versuch ja dargethan werden, dass auch bei Gegenwart von überschüssiger salpetriger Säure nur eine Diazo-, nicht eine Tetrazoverbindung entsteht. Die Base wurde in salzsäurehaltigem Wasser zu einer nicht zu verdünnten Lösung, die beim Erkalten das Chlorhydrat theilweise ausfallen liess, gelöst. Unter Eiskühlung liess man nun die Nitritlösung zutropfen; jeder Tropfen verursachte zunächst eine intensiv violette Färbung, welche beim Umschütteln verschwindet, während sich ein amorpher brauner Niederschlag abscheidet; diese Erscheinung wiederholte sich so lange, bis etwa 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Base zugesetzt war; während die zweite Hälfte der Nitritlösung zutropfte, verschwand allmählich der Niederschlag, und es resultirte schliesslich eine fast klare gelbe Lösung. Von einer geringen Menge brauner Flocken wurde abfiltrirt, und nun begann im Filtrat sofort die Abscheidung des schön krystallisirenden Diazochlorids, welche man durch etwa einstündiges Stehen in Eiswasser sich vollenden liess. Die Krystalle — hellgelbe Blättchen — wurden abgesaugt, aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt und über Nacht im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Da die Verbindung immerhin sich bei längerem Stehen zu verändern

beginnt, unterliessen wir es, das Trocknen längere Zeit bis zur Gewichtskonstanz fortzusetzen. Die Analyse liefert wohl aus diesem Grunde etwas zu niedrige Werthe, die aber nichtsdestoweniger unzweifelhaft darthun, dass Stickstoff und Chlor in dem Atomverhältniss von 3 : 1 zugegen sind:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_3OCl$.

Procente: N 15.29, Cl 12.86.

Gef. » » 14.73, » 12.33.

Die Zahlen würden noch besser stimmen, wenn man annimmt, dass die Diazoverbindung mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt (Ber. Proc.: 14.35 N, 12.08 Cl).

Auf die ungewöhnliche Beständigkeit dieser Diazoverbindung ist oben schon hingewiesen worden; es sei hier hinzugefügt, dass Kupferpulver, in ihre kalte wässrige Lösung eingetragen, keine Stickstoffentwicklung veranlasst. Indessen darf nicht unerwähnt bleiben, dass beim Kochen einer etwas grösseren Menge der Lösung nach ganz kurzer Zeit Stickstoffentbindung und Abscheidung eines Niederschlags erfolgte, während kleinere Mengen sich ohne Veränderung einige Zeit kochen lassen.

Der Sulfoharnstoff wurde erhalten, indem $\frac{1}{2}$ g der Base, in wenig Alkohol gelöst, mit 2 g Schwefelkohlenstoff durch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wobei sich reichlich Schwefelwasserstoff entwickelte; nach dem Verjagen des Alkohols und Schwefelkohlenstoffs blieb eine gelbliche krystallinische Masse zurück, welche aus Alkohol in Form gelblichgrauer Nadelchen vom Schmp. 155—156° krystallisirte.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{15}N_2O)_2CS$.

Procente: N 11.23, S 6.40.

Gef. » » 11.54, » 6.40.

Ein Monobenzylidenderivat resultirte, als die Base mit etwas mehr als der zwei Molekülen entsprechenden Menge Benzaldehyd durch etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt wurde; die beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle zeigten nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 109—110°.

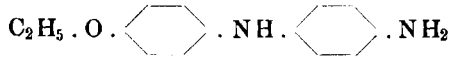
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}NO(N:CH.C_6H_5)$.

Procente: N 8.86.

Gef. » » 9.23.

Durch die Zusammensetzung der eben beschriebenen Derivate ist bewiesen, dass unsere Base nur eine primäre Amidgruppe im Molekül enthält; dass das zweite Stickstoffatom in Form einer Imidgruppe gebunden ist, wird hiernach sehr wahrscheinlich. Mit einem Orthodiamin haben wir es nicht zu thun, da die Acetylierung nicht eine Anhydrobase, die Diazotirung nicht ein Azimid entstehen lässt. Dagegen erscheint die Annahme, dass Imid- und Amidgruppe in der

Parastellung zu einander stehen, in Rücksicht auf die völlige Analogie in dem Verhalten unserer Base mit dem *p*-Amidodiphenylamin durchaus berechtigt; zur Stütze derselben kann noch hinzugefügt werden, dass die Base, in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat kurze Zeit erwärmt, einen intensiven Chinongeruch entwickelt. Die oben entwickelte Formel:

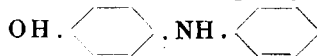


erklärt demnach das Verhalten unserer Base in allen Stücken.

III. Synthetische Gewinnung der Base.

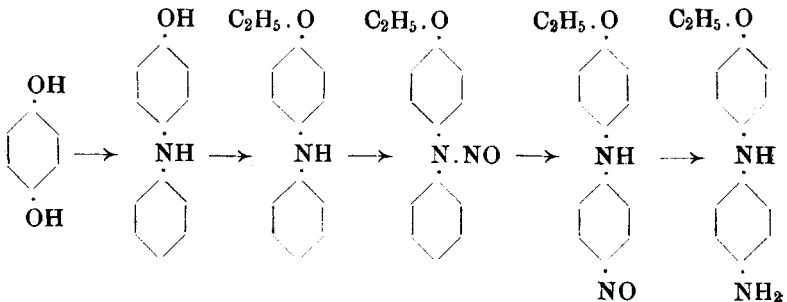
Um die Constitutionsauffassung, welche durch die im Abschnitt II beschriebenen Versuche gewonnen war, endgültig zu begründen, suchten wir einen Weg, der uns durch synthetische Reactionen von gut studirtem Verlauf als Endproduct das 4-Aethoxy-4'-amidodiphenylamin liefern musste, und verglichen die so erhaltene Base mit dem Umlagerungsproduct des Benzolhydrazophenetols.

Durch Erhitzen von Hydrochinon mit Anilin und Chlorcalcium hat Calm ¹⁾ bereits vor einiger Zeit das *p*-Oxydiphenylamin:



dargestellt. Der Aethyläther dieser Oxybase erschien uns als ein für unseren Zweck geeigneter Ausgangspunkt. Genau so, wie man vom Diphenylamin durch Nitrosirung, Umlagerung des Nitrosamins mit alkoholischer Salzsäure und Reduction des durch die Umlagerung entstandenen *p*-Nitrosodiphenylamins zum *p*-Amidodiphenylamin gelangt ²⁾, konnte man die Ueberführung des *p*-Aethoxydiphenylamins in *p*-Aethoxy-*p*-amidodiphenylamin zu verwirklichen hoffen.

In der That verlaufen die angedeuteten Reactionen überaus glatt, und die Synthese, die vom Hydrochinon aus zu der gewünschten Base über die folgenden Zwischenstufen:



führt, gelang daher ohne Schwierigkeit.

¹⁾ Diese Berichte 16, 2799 (1883); 17, 2431 (1884).

²⁾ Vergl. Ikuta, Ann. d. Chem. 243, 272 (1888).

Zur Darstellung des *p*-Oxydiphenylamins haben wir — entsprechend den Angaben von Calm — 10 g Hydrochinon mit 34 g Anilin und 20 g Chlorcalcium 8—10 Stunden auf 250—260° erhitzt, das Reactionsproduct aber in etwas einfacherer Weise, als es von Philip und Calm vorgeschrieben ist, verarbeitet. Wir haben es nämlich direct im Wasserstoffstrom fractionirt, auf diese Weise das niedrig siedende Anilin vom hochsiedenden Oxydiphenylamin getrennt und letzteres durch nochmalige Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt. Das so gewonnene Product ist für die Aetherificirung durchaus rein genug; ganz rein erhält man es durch Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn.

p-Aethoxydiphenylamin, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Eine möglichst concentrirte, alkoholische Lösung von *p*-Oxydiphenylamin (1 Mol.) wird mit einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl (etwas mehr als 1 Mol.) und metallischem Natrium (1 Atom) vermischt und bis zum Eintritt der neutralen Reaction (3—4 Stunden) gekocht. Nach dem Erkalten fügt man nochmals etwas Jodäthyl und Natriumäthylatlösung hinzu, um wieder bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction im Sieden zu erbalten. Wenn man nun die erkaltete Lösung nach Zusatz von etwas Kalilauge vorsichtig mit Wasser fällt, so scheidet sich der Aethyläther des Oxydiphenylamins in feinen Nadelchen ab. Man trocknet ihn auf Thon und reinigt ihn zweckmässig durch Destillation; die zwischen 340 und 360° übergehende Fraction liefert durch einmalige Krystallisation aus Ligroïn ein reines Präparat.

Analyse: Ber. Procente: C 78.84, H 7.06, N 6.59.

Gef. « « 78.71, « 7.34, « 6.73.

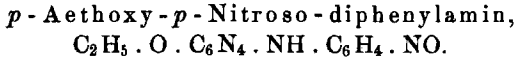
Das Aethoxydiphenylamin krystallisirt in langen, flachen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 73—74°, siedet völlig unzersetzt bei 348° (corr.); es löst sich sehr leicht in Aether und Benzol, bedeutend schwerer in Ligroïn; in mässig concentrirter Salzsäure löst es sich in der Wärme und scheidet sich beim Erkalten wieder in Form eines mit Wasser leicht zersetzlichen salzsauren Salzes ab.

p-Aethoxy-diphenylnitrosamin: $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$.

Das Aethoxydiphenylamin (1 Mol.) wird, in der fünffachen Menge Alkohol gelöst, mit concentrirter Salzsäure (1 Mol. HCl) versetzt; zu dieser in einem Kältegemisch befindlichen Lösung giebt man tropfenweise unter fortwährendem Schütteln eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.), wobei das Gemisch sich zunächst grün, dann braunroth färbt. Man fällt nun das Nitrosamin durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zu der abgekühlten Lösung, wäscht es mit Wasser aus und krystallisirt es nach dem Trocknen auf Thon mehrmals aus Ligroïn um.

Analyse: Ber. Procante: C 69.38, H 5.80, N 11.60.
 Gef. « » 69.23, « 5.95, « 11.84.

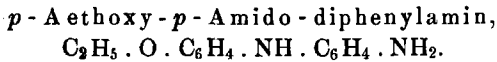
Das Nitrosamin krystallisirt in vortrefflich ausgebildeten, durchsichtigen, derben, kurzen Prismen, schmilzt bei 73—75°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin schwerer löslich und zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.



Die Umlagerung des Nitrosamins wurde nach dem schönen Verfahren von Otto Fischer und Hepp¹⁾ ausgeführt; die von den genannten Autoren für die Herstellung des *p*-Nitroso-Methylanilins gegebene Vorschrift erwies sich auch in unserem Falle als direct anwendbar. Das salzsaure Salz der Nitrosobase schied sich in bläulich schimmernden Kryställchen ab; durch Digeriren mit kaltem Wasser und schwacher Sodalösung wurde es in die freie Base verwandelt, letztere durch Krystallisation aus Benzol gereinigt.

Analyse: Ber. Proc.: N 11.60; gef. Proc.: N 11.80.

Die Nitrosobase krystallisirt in schönen, grünen Blättchen, schmilzt bei 150—155°, ist in Alkohol und Aether leicht löslich und zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht.

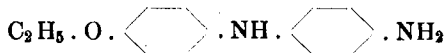


Die Reduction der eben beschriebenen Nitrosobase konnte mittels alkoholischen Schwefelammoniums genau nach der Vorschrift ausgeführt werden, welche Heucke²⁾ für die Reduction des *p*-Nitrosodiphenylamins zu *p*-Amidodiphenylamin gegeben hat. Nach beendigter Reduction wurde das Aethoxy-Amidodiphenylamin mit Wasser ausgefällt und aus Ligroin umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Proc.: N 12.31; gef. Proc.: N 12.41.

Die Base erwies sich nun durch ihren Schmelzpunkt, durch den Krystallhabitus, das Verhalten gegen Eisenchlorid und gegen salpetrige Säure als durchaus identisch mit dem oben ausführlich charakterisirten Umlagerungsproduct des Benzolhydrazo-phenetols. Der Vergleich wurde zum Ueberfluss noch auf das Monacetyl- und Diacetyl-Derivat ausgedehnt.

Es ist demnach nunmehr erwiesen, dass die bei der Umlagerung des Benzolhydrazo-phenetols als Nebenproduct auftretende Base die Constitution des 4-Aethoxy-4-Amido-diphenylamins:

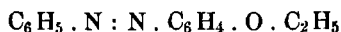


besitzt.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2991 (1886).

²⁾ Ann. 255, 188 (1889).

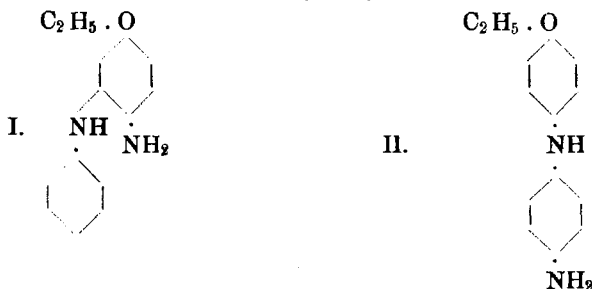
Die Versuche, welche in den beiden vorhergehenden Abhandlungen und in dieser Abhandlung mitgetheilt sind, geben nun einen klaren Ueberblick über die Vorgänge, welche sich abspielen, wenn Benzol-azo-phenetol:



in das warme Reductionsgemisch von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen wird.

Ein Theil des Azokörpers wird vollständig in Anilin und *p*-Phenetidin zerspalten; diese »Spaltungsbasen« konnten in einer Menge von ca. 25 pCt. isolirt werden.

Der grössere Theil dagegen wird nur bis zur Hydrazoverbindung reducirt, und diese Hydrazoverbindung erleidet nun die »halbe Benzidinumlagerung« in zweierlei Richtung; je nachdem der äthoxylhaltige oder der äthoxylfreie Kern ein Wasserstoffatom zur Sprengung der Hydrazogruppe hergiebt, entsteht ein Derivat des Ortho- oder des Para-Amidodiphenylamins:



Von diesen beiden »Umlagerungsbasen« entsteht die erste in überwiegender Menge — wir erhielten etwa 50 pCt. —, die zweite in geringer Menge — wir isolirten etwa 5 pCt.

Wir konnten demnach etwa 80 pCt. der Ausgangssubstanz in Form ihrer Umwandlungsproducte wiederfinden. Der Verlust von 20 pCt. wird leicht begreiflich erscheinen, da man ja für die Zerlegung derartiger Reactionsgemische in ihre Componenten keine quantitativen Methoden zur Verfügung hat. Er dürfte sich auf die angeführten vier Reactionproducte vertheilen und ihr relatives Mengenverhältniss, wie es sich in den obigen Zahlen ausdrückt, nicht wesentlich alteriren. Jedenfalls haben wir bei unseren recht zahlreichen Versuchen keine Beobachtung gemacht, die auf die Bildung noch anderer Reductionsproducte hindeutete.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.