

136. P. Jacobson: Untersuchungen über Réductionsproducte von Azoverbindungen. IV.

(Eingegangen am 16. März.)

In drei vorangegangenen Mittheilungen ist eingehend am Beispiel des Benzol-hydrazo-phenetols über eine bisher unbekannte Umlagerungsart der Hydrazoverbindungen berichtet worden. Von der gewöhnlichen Benzidin-Umlagerung, bei welcher die beiden mit der Hydrazogruppe verbundenen Benzolkkerne je ein Wasserstoffatom hergeben um aus der Hydrazogruppe zwei Amidgruppen zu bilden, unterscheidet sich diese neue Umlagerungsart dadurch, dass nur aus einem Benzolkern ein Wasserstoff entnommen wird, und demgemäss auch nur eine Amidgruppe entsteht; ich habe diesen Process daher als »halbe Benzidinumlagerung« bezeichnet. Die eigentliche Benzidinumlagerung führt zu Diamidderivaten des Diphenyls, die halbe Benzidinumlagerung zu Monamidderivaten des Diphenylamins, und zwar kann letztere sowohl Verbindungen vom Typus des Orthoamidodiphenylamins, wie auch des Paramidodiphenylamins entstehen lassen.

Gleichzeitig mit meiner ersten Mittheilung in diesen Berichten erschienen Arbeiten von Otto N. Witt und Christoph Schmidt<sup>1)</sup> und von E. Täuber<sup>2)</sup>, durch welche ebenfalls Umlagerungsproducte von Hydrazoverbindungen als Derivate des Ortho-Amidodiphenylamins erkannt wurden.

Nachdem somit dieser eigenartige Umlagerungsprocess von drei Seiten fast gleichzeitig an drei verschiedenen Beispielen beobachtet war, konnte man nicht daran zweifeln, dass er eine Reaction von allgemeinerer Geltung darstellt. Es sei auch daran erinnert, dass eine ganz ähnlich verlaufende Umlagerung bald darauf von Otto Fischer und Hepp<sup>3)</sup> beim Erhitzen von Azokörpern mit Eisessig beobachtet und zur Erklärung des Indulinbildungsprocesses herangezogen wurde.

Schon in meiner ersten Mittheilung stellte ich weitere Untersuchungen darüber in Aussicht, von welchen Umständen der Eintritt und Verlauf der halben Benzidinumlagerung abhängt. Ich habe seitdem mehrere Herren Praktikanten des hiesigen Universitätslaboratoriums zu Arbeiten über den fraglichen Gegenstand veranlasst und erlaube mir heute einige Resultate dieser Arbeiten ganz kurz mitzutheilen. Ein eingehender Bericht über die einzelnen Versuche<sup>4)</sup> wird später an anderer Stelle folgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 1013.

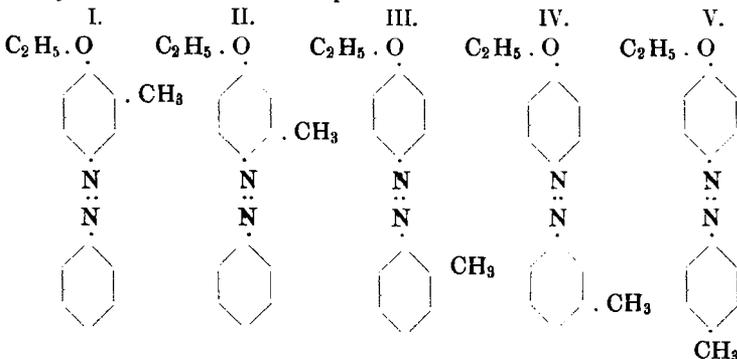
<sup>2)</sup> ebenda 1019.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2731.

<sup>4)</sup> Zum Theil sind dieselben schon ausführlich in den Dissertationen der Herren J. Klein (Heidelberg 1892), F. Marsden (Heidelberg 1892) und F. C. Fertsch (Heidelberg 1893) beschrieben.

Um die Ausdrucksweise bei Besprechung dieser Arbeiten zu erleichtern, schlage ich vor, die halbe Benzidinumlagerung fortan »Semidin-Umlagerung« zu nennen; statt der schleppenden Bezeichnungen »Orthoamidodiphenylaminbasen« und »Paraamidodiphenylaminbasen« kann man dann die bequemen Klassennamen »Orthosemidine« und »Parasemidine« gebrauchen. Ich bemerke ausdrücklich, dass ich hiermit nicht eine Aenderung in der Nomenclatur der einzelnen Umlagerungsproducte herbeiführen will; es wird sich vielmehr empfehlen, die einzelnen Umlagerungsbasen nach wie vor mit Namen zu belegen, die ihre Beziehung zu der gemeinsamen Stammsubstanz — dem Diphenylamin — hervortreten lassen; dagegen wird es sich auf den folgenden Seiten zeigen, dass es bequem ist, für die ganze Gruppe der durch die halbe Benzidinumlagerung gebildeten Basen eine kurze generelle Bezeichnung zur Verfügung zu haben.

Ich habe zunächst einige Herren veranlasst, Homologe des Benzolazophenetols in derselben Weise zu reduciren, wie dies für das Benzolazophenetol selbst geschehen war. Durch solche Versuche wollte ich anfangs nur die Semidin-Umlagerung in einigen neuen Fällen nachweisen, um ihre allgemeine Gültigkeit darzuthun. Allein der Verlauf dieser Versuche war so mannigfaltig, dass eine systematische Untersuchung über das Verhalten dieser Homologen von Interesse schien; es sind daher von den Herren C. Düsterbehn, F. C. Fertsch, J. Klein und F. Marsden alle fünf isomeren Monomethylderivate des Benzolazophenetols:



Benzol-azo-orthokresetol.

Benzol-azo-metakresetol.

Orthotoluol-azo-phenetol.

Metatoluol-azo-phenetol.

Paratoluol-azo-phenetol.

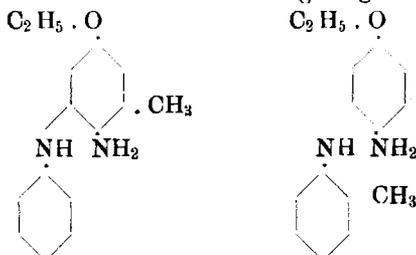
in Bezug auf ihr Verhalten beim Eintragen in das überschüssig angewendete warme Reductionsgemisch von Zinnchlorür und Salzsäure geprüft worden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Noeltling und Werner (diese Berichte 23, 3252) haben bereits Mittheilungen über die Umlagerung der Azophenoläther I und III gemacht; aus ihren Angaben ist nicht ersichtlich, ob sie die Umlagerungsbasen oder die

Dabei hat sich nun gezeigt, dass lediglich das Benzolazoorthokresetol (Formel I) sich dem methylnfreien Azokörper ganz analog verhält; wie das Benzolazophenetol liefert es als Hauptproduct der Umlagerung ein Orthosemidin, als Nebenproduct in sehr geringer Menge ein Parasemidin und wird theilweise — aber höchstens zu einem Drittel — gespalten. Einigermaassen ähnlich verhält sich das Metatoluolazophenetol (Formel IV); es wird zur grösseren Hälfte in Semidine umgelagert, unter denen das Orthosemidin zwar vorherrscht, aber doch das gleichzeitig gebildete Parasemidin nur wenig an Menge übertrifft, zur kleineren Hälfte gespalten.

Benzolazometakresetol (Formel II) und Orthotoluolazophenetol (Formel III) werden zwar ebenfalls zur kleineren Hälfte gespalten, zur grösseren Hälfte umgelagert; aber als Umlagerungsproduct konnte in diesen Fällen kein Orthosemidin gefunden werden, während umgekehrt das Parasemidin in einer Menge von etwa 50 pCt. isolirt werden konnte. Die Parasemidinbildung, welche in den bisher besprochenen Fällen Nebenreaction war, wird hier also zum Hauptprocess, die Orthosemidinbildung dagegen, die bei dem methylnfreien Stammkörper die Hauptreaction darstellt, tritt bei diesen Homologen überhaupt nicht ein.

Diese beiden Homologen nun, welche sich in so prägnanter Weise von ihrem Stammkörper unterscheiden, dagegen unter einander gleichartiges Verhalten zeigen, besitzen in ihrer Constitution die gemeinsame Eigenthümlichkeit, dass sie eine Orthostellung zur Azogruppe durch Methyl substituirt enthalten. Die Möglichkeit der Orthosemidinbildung ist dadurch theoretisch zwar keineswegs aufgehoben, denn es bleiben ja noch drei Orthostellungen zur Azogruppe frei. Aber die Producte einer etwa eintretenden Orthosemidin-Umlagerung



würden in ihren Molekülen drei Substituenten in der Orthostellung zu einander gewissermaassen angehäuft enthalten. Es scheint, dass

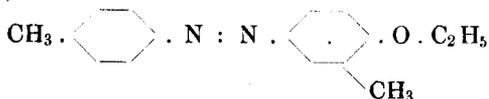
Spaltungsbasen oder Gemische in Händen hatten; sie fassen die Umlagerungsproducte als Diphenylbasen auf, ohne dafür Beweise zu bringen. Die Natur der entstehenden Umlagerungsbasen als Ortho- oder Parasemidine ist nun von uns in jedem einzelnen Falle durch eine eingehende Untersuchung festgestellt worden, über deren Einzelheiten indess erst später berichtet werden soll (vergleiche auch die eben citirten Dissertationen).

gegen das Zustandekommen einer solchen Atomgruppierung ein Widerstand besteht; es liegt nahe, diesen Widerstand auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen; durch derartige Erwägungen kann man sich eine Erklärung dafür schaffen, dass die Gegenwart einer orthoständigen Methylgruppe schon den Eintritt der Orthosemidinbildung verhindert und die Parasemidinbildung zur Hauptreaction macht.

Im Anschluss daran sei gleich erwähnt, dass die Herren Heber und Schwartz auch die isomeren Toluol-azo-kresetole untersucht haben; auch bei diesen Versuchen ist die Regel bestätigt worden, dass das Vorhandensein einer Methylgruppe in der Orthostellung zur Azogruppe die Orthosemidinbildung verhindert bzw. erschwert.

Wiederum ganz abweichend ist das Verhalten des *p*-Toluol-azophenetols (Formel V). Dieselben Reductionsbedingungen, unter welchen seine Isomeren (I—IV) sowohl wie auch der methylfreie Stammkörper der Hauptmenge nach Umlagerungsproducte der entsprechenden Hydrazoverbindung liefern, führen hier zu einer fast quantitativen Spaltung in *p*-Toluidin und *p*-Phenetidin. Trotzdem ist der entsprechende Hydrazokörper<sup>1)</sup> der Semidin-Umlagerung fähig; denn wenn man ihn aus dem Azokörper zunächst durch gelinde Reduction mit Schwefelammonium isolirt, darauf in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür-Salzsäurelösung behandelt, so liefert er reichlich ein Orthosemidin. Aber bei der Einwirkung von warmer Zinnchlorürlösung erweist sich eben jener zweifach parasubstituirte Azokörper als besonders bereit zur Spaltung und als wenig geneigt zur Umlagerung.

Diese leichte Spaltbarkeit wird indessen nicht immer beobachtet, wenn zwei Parastellungen zur Azogruppe besetzt sind; das Paratoluol-azo-*o*-kresetol<sup>2)</sup>:



verhält sich vielmehr nach Versuchen von Hrn. Schwartz durchaus wie das Benzolazophenetol; es liefert, mit warmer Zinnchlorürlösung reducirt, mehr als 50 pCt. eines Orthosemidins und wird nur zur kleineren Hälfte gespalten.

Man wird hiernach der Annahme zuneigen, dass die symmetrische Vertheilung der Substituenten zu beiden Seiten der Azogruppe die Bevorzugung der Spaltung gegenüber der Umlagerung bedingt. Man konnte sich dann weiter fragen, ob nicht die leichte Spaltbarkeit des *p*-Toluolazophenetols ebenso wie

<sup>1)</sup> Vergl. Noelting und Werner, diese Berichte 23, 3258.

<sup>2)</sup> Vgl. Noelting u. Werner, diese Berichte 23, 3261.

durch Einführung einer unsymmetrisch gestellten Methylgruppe in den Kern dadurch aufgehoben werden könnte, dass man die eine der para-ständigen Substituenten erheblich schwerer als die andere macht, dass man also bei symmetrisch bleibender Stellung der Substituenten die Massen zu beiden Seiten der Azogruppen möglichst ungleichartig vertheilt.

Aus diesem Grunde hat Hr. Schkolnik den Benzyläther des *p*-Toluolazophenols:



untersucht, hat aber gefunden, dass dieser Aether ebenso wie der Aethyläther äusserst leicht schon bei etwa 60° durch Zinnchlorür-Salzsäure-Lösung fast quantitativ in Toluidin und den Benzyläther des *p*-Amidophenols gespalten wird.

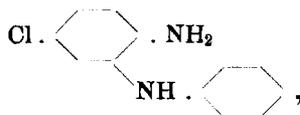
Neben diesen Untersuchungen, welche den Einfluss der Stellung indifferenten Substituenten auf das Verhalten der Azophenoläther bei der Reduction klarlegen sollten, habe ich einige Arbeiten zur Beantwortung der folgenden Frage veranlasst:

»Ist jedes einfach parasubstituirte Hydrazobenzol



der Semidinumlagerung fähig, oder übt die Natur der in der Parastellung befindlichen substituierenden Gruppe einen bestimmten Einfluss auf die Art der Umlagerung aus?«

Hr. Fertsch hat zunächst die Umlagerung des *p*-Chlorhydrazobenzols, die schon den Gegenstand einiger früherer Versuche von Mentha und Heumann<sup>1)</sup> bildete, untersucht und erhielt allerdings das entsprechende Orthosemidin:



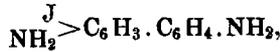
das schon von Ernst<sup>2)</sup> auf anderem Wege dargestellt war, — aber, wie nachdrücklich betont werden muss, nur in äusserst geringer Menge; es ist bisher noch nicht gelungen, über die Hauptproducte der Umlagerung in diesem Falle ein sicheres Urtheil zu gewinnen.

Dagegen konnte Hr. Fertsch aus dem Gemisch, welches sich bei der Reduction des *p*-Jodazobenzols mit Zinnchlorür und Salz-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2970.

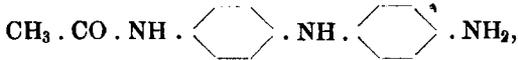
<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3423.

säure bei Gegenwart von Alkohol bildet, eine Base in reichlicher Menge isoliren, welche unzweifelhaft ein Joddiamidodiphenyl,



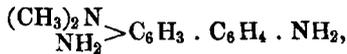
ist; denn durch Diazotirung und Zersetzung mit Jodkalium wurde der Stickstoff der Base völlig eliminiert; es entstand ein Trijoddiphenyl, das über Zinkstaub destillirt Diphenyl lieferte. Noelting und Werner<sup>1)</sup> haben bereits ein Umlagerungsproduct des Jodhydrazobenzols als Joddiphenylin aufgefasst, ohne dasselbe aber näher zu charakterisiren und ihre Auffassung zu begründen.

Ferner hat Hr. Kunz das *p*-Acetylamidohydrazobenzol<sup>2)</sup> mit Zinnchlorür und Salzsäure umgelagert und in reichlicher Menge eine Base erhalten, die sich als *p*-Acetyldiamidodiphenylamin,



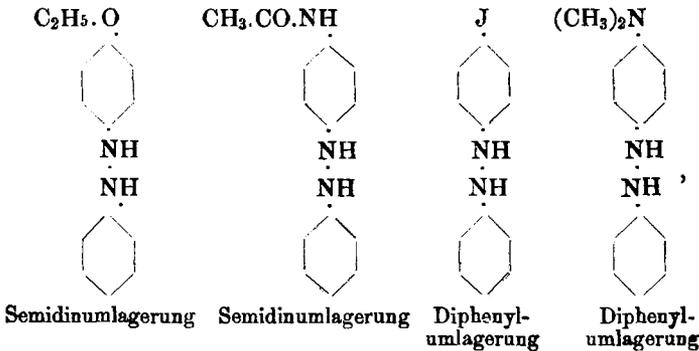
erwiesen hat, da sie durch Verseifung des Diamidodiphenylamin von Nietzki<sup>3)</sup> liefert. In diesem Fall also tritt die Parasemidin-Umlagerung als Hauptreaction ein.

Endlich hat Hr. Kunz das *p*-Dimethylamidoazobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt und neben den Spaltungsbasen — Anilin und Amidodimethylanilin — eine Umlagerungsbase gewonnen, welche durch ihr Verhalten als primäres Diamin charakterisirt ist und daher als Diphenylderivat,



aufgefasst werden muss.

Ueberblickt man nun das Verhalten der vier Hydrazokörper:



so ergibt sich als Antwort auf die oben aufgeworfene Frage:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3255.

<sup>2)</sup> Vgl. G. Schultz, diese Berichte 17, 463.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 11, 1098.

»Für die Umlagerungsart der Hydrazokörper ist nicht nur die Stellung der Substituenten, sondern auch ihre Natur von bestimmendem Einfluss.«

Es scheint nach den bisher vorliegenden Versuchen, als ob bei Gegenwart von indifferenten Parasubstituenten die Semidinbildung, bei Gegenwart von stark elektronegativen oder elektropositiven Substituenten dagegen die Diphenylumlagerung eintritt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, um weiteres Material zur Beurtheilung der bei der Umlagerung von Hydrazoverbindungen obwaltenden Verhältnisse zu sammeln.

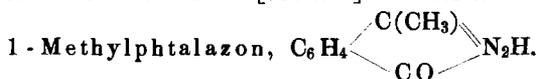
Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

### 137. S. Gabriel und Albert Neumann: Ueber Derivate des Phtalazins und Isoindols (II)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 16. März.)

#### II. Acetophenon-*o*-carbonsäure und Hydrazin.

Man bereitet sich eine Lösung der genannten Säure, indem man 19 g Phtalylessigsäure mit 200 ccm normaler Natronlauge bis zur Lösung erwärmt, dann 200 ccm normaler Salzsäure hinzufügt und die Mischung unter wiederholtem Zusatz von etwas Wasser solange gelinde kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr aufperlt, d. h. bis die zunächst entstandene Benzoylessigcarbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , völlig in Kohlensäure und Acetophenoncarbonsäure zerfallen ist<sup>2)</sup>. Alsdann fügt man zur heissen Flüssigkeit eine heisse Lösung von 13 g Hydrazinsulfat in 40 ccm 5fach normaler Natronlauge und erhitzt das Ganze im Kolben auf dem Wasserbade etwa 1 Stunde lang. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Krystallnadeln ab, deren Menge beim Erkalten der Flüssigkeit noch erheblich zunimmt. Die Krystalle (13 g) schiessen aus siedendem Alkohol, worin sie nur mässig löslich, in kurzen, schief abgeschnittenen Säulen an, schmelzen bei 222°, sieden bei 347—348° [755 mm] und bestehen aus



Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ :

Procente: C 67.50, H 5.00, N 17.50.

Gef. » » 67.41, » 5.24, » 17.52.

Die Substanz löst sich in fixen Alkalien auf und wird beim Neutralisiren der Lösung wieder abgeschieden. Auch in starken Mineral-

<sup>1)</sup> Fortsetzung von S. 527.

<sup>2)</sup> Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 1553.