

ist festes  $\gamma$ -Carbodiphenylimid, gemäss dem Verhalten in benzolischer Lösung wohl sicher polymolecular (Ostwald, Stöchiometrie, Aufl. II, 777).

Mit dem eben Dargelegten stimmt überein, dass in Form normaler Molekeln gelöstes  $\gamma$ - (und auch  $\beta$ -Carbodiphenylimid) viel rascher reagiren als im ungelösten Zustand. Hier erfordert es z. B. viel Zeit und hohe Temperatur (250°) um mit Salzsäure in Carbanilid resp. dessen Spaltungsproducte überzuführen (s. auch Weith l. c.) — Fein gepulvertes  $\beta$ -Carbodiphenylimid auf die Kochhitze des Aethylacetats unter reichlichem Umschütteln erbitzt addirt nicht merklich Schwefelwasserstoff, reichlich aber bei Lösung in dem siedenden Ester u. s. w.

Die Möglichkeit des Vorhandenseins von Stereomerie bei gewissen symmetrisch substituirten, aromatischen Carbodiimiden (A. Huhn, l. c. 19, 2404) erscheint fast sicher. Auch das Verhältniss von Chloral zu Metachloral könnte mit dem Auftreten von Raumisomerie zusammenhängen, wie sich nach Meyer, Dulk (Ann. d. Chem. 171, 76 und 74) vermuthen lässt. Stereomerie zeigen auch die polymerisirten Thioaldehyde, allerdings bis jetzt nur für letzteren Zustand nachgewiesen. Somit bin ich überzeugt, dass der Nachweis von Raumisomerie bei polymerisationsfähigen Körpern nicht lange auf die Carbodiphenylimide allein beschränkt bleiben wird.

Universitätslaboratorium Zürich.

**492. P. Jacobson und P. Piepenbrink: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. V.**

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die »Semidin-Umlagerung« der Hydrazoverbindungen <sup>1)</sup> an dem einfachsten Azophenoläther, dem Benzolazophenetol:



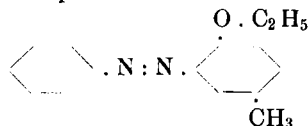
aufgefunden war, wurde ihr Verlauf an einer grösseren Zahl von

<sup>1)</sup> Vergl. die früheren Mittheilungen, diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 688, 699 (1893). — Vergl. auch Cöthener Chem.-Ztg. 1892, 304, 1808, 1957; 1894, 181.

Homologen des Benzolazophenetols studirt<sup>1)</sup>. Alle diese Verbindungen enthalten die Aethoxygruppe in der Para-Stellung zur Azogruppe.

Wir haben uns nun die Frage vorgelegt, ob auch die Ortho-Azophenole, die bekanntlich durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf solche Phenole entstehen, welche die Parastellung zur Hydroxylgruppe besetzt enthalten, in Form ihrer Aether zur Semidin-Umlagerung sich fähig erweisen können. Für diese Untersuchung schien es uns geeignet, wieder den einfachsten Fall dieser Art — die Azo-Combinationen des Parakresols — als Beispiel zu wählen.

Bei dem Benzolazo-*p*-Kresetol:



musste freilich von vornherein das Eintreten der Semidin-Umlagerung als unwahrscheinlich bezeichnet werden. Da die beiden Para-Stellungen zur Azogruppe unbesetzt sind, scheint ein Moment zur Verhinderung der Benzidin-Umlagerung<sup>2)</sup> nicht vorhanden zu sein. In der That

<sup>1)</sup> Bei den hierher gehörigen Untersuchungen wurde hauptsächlich die Ermittlung des quantitativen Verhältnisses der einzelnen Reductiionsproducte erstrebt. Die erzielten Ergebnisse — bisher nur kurz in der 4. Mittheilung (diese Berichte 26, 700—703) skizzirt — sollen bald an anderem Orte ausführlicher zusammengefasst und durch Beibringung des experimentellen Materials begründet werden. Einstweilen sei bezüglich der Einzelheiten auf die folgenden Dissertationen verwiesen:

Marsden: Ueber die Reduction des Benzolazo-*o*-kresetols (Heidelberg 1892).

Fertsch: Ueber die Reductiions-Producte einiger äthoxylirter und halogenirter Azoverbindungen (Heidelberg 1893).

Düsterbehn: Ueber die Reduction des *o*-, *m*- und *p*-Toluolazophenetols (Heidelberg 1893).

Schwarz: Ueber die Reduction von *m*-Toluolazo-*o*-kresetol und *p*-Toluolazo-*o*-kresetol (Heidelberg 1893).

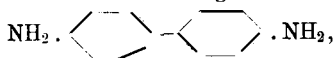
Schkolnik: Ueber die Reduction von Azophenoläthern mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol (Heidelberg 1893).

Heber: Ueber die Reduction des *o*-, *m*- und *p*-Toluolazo-*m*-kresetols (Heidelberg 1894).

Henrich: Beiträge zur Kenntniss der Semidine (Heidelberg 1894).

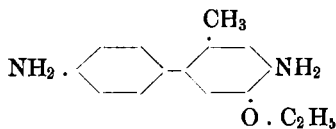
Vergl. auch das den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning ertheilte D. R.-P. No. 75292 vom 3. November 1892.

<sup>2)</sup> Unter »Benzidin-Umlagerung« wird hier und im Folgenden lediglich die Bildung von Diamido-Derivaten des Diphenyls mit der für das Benzidin charakteristischen Stellung:



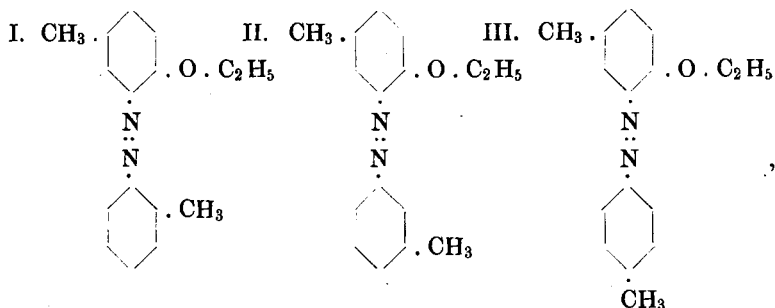
nicht aber die Bildung von Diphenylbasen überhaupt (mit anderer Stellung der Amidgruppen) verstanden.

haben Noelting und Werner <sup>1)</sup> aus diesem Azokörper eine Base erhalten, welche sich dem Benzidin ähnlich verhält (schwer lösliches Sulfat, Bildung von direct ziehenden Baumwoll-Azofarbstoffen), und welche daher von ihnen als Methyl-äthoxyl-benzidin:



aufgefasst wird. Es liegt kein Grund vor, an dieser Auffassung zu zweifeln.

Von den drei Azophenoläthern, welche durch Combination von *p*-Kresol mit den drei isomeren Toluidinen erhältlich sind:



bietet die erste die gleiche Sachlage dar: es ist kein Grund ersichtlich, warum durch die Umlagerung eine wahre Benzidinbase nicht entstehen sollte; so haben denn auch bereits Noelting und Werner aus dem Orthotoluolazo-*p*-kresetol (Formel I) eine dem Benzidin analoge Base erhalten.

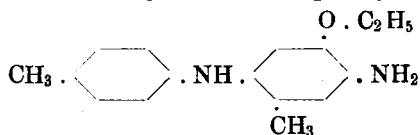
Auch das noch nicht untersuchte Metatoluolazo-*p*-kresetol (Formel II) scheint auf Grund der bisherigen Erfahrungen durch seine Constitution keine Veranlassung zum Eintritt einer anderen Umlagerungsart zu bieten; wir haben es zum Gegenstand einiger Versuche gemacht, die unten in dem Abschnitt I mitgeteilt werden und in der That eine Diphenylbase als Umlagerungsproduct ergeben.

Dagegen liegen die Verhältnisse für das Paratoluolazo-*p*-kresetol (Formel III) wesentlich anders. Hier ist die eine Para-Stelle durch Methyl besetzt, die Benzidin-Umlagerung daher unmöglich. Es fragte sich nun, ob eine Diphenylbase von diphenylin-ähnlicher Stellung oder eine Diphenylaminbase — ein Semidin — bei der Reduction dieses Azokörpers als Hauptproduct entstehen würde. Im letzteren Falle — bei Eintritt der Semidin-Umlagerung — war weiterhin zu ermitteln,

<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 2362 (1890). — Vergl. auch Geigy, D. R.-P. No. 42006.

ob ein Ortho- oder Parasemidin gebildet wird; man konnte indess für diesen Fall schon die Bildung eines Para-Semidins als wahrscheinlich bezeichnen; denn, wie früher mitgetheilt ist <sup>1)</sup>, hat es sich herausgestellt, dass schon die Gegenwart einer zur Azogruppe orthoständigen Methylgruppe der Orthosemidinbildung entgegenwirkt, und es war daher wahrscheinlich, dass eine orthoständige Aethoxylgruppe den gleichen Einfluss ausüben würde.

In der That hat es sich gezeigt, dass bei der Reduction des *p*-Toluolazo-*p*-kresetols eine Base in reichlicher Menge entsteht, die ihrem Verhalten nach als Para-Semidin aufgefasst werden muss und demgemäss die Constitution eines 2,4'-Dimethyl-5-Aethoxy-4-Amidodiphenylamins <sup>2)</sup>



besitzt. Die Versuche, welche diese Auffassung beweisen, bilden den Haupttheil des Abschnitts II dieser Abhandlung. Ausser dieser Base, welche als Hauptproduct der Reaction erhalten wurde, konnten die Spaltungsbasen — Toluidin und Kresetidin — und noch eine zweite, als Diphenylderivat aufzufassende Umlagerungsbasis als Bestandtheile des Reaktionsgemisches nachgewiesen werden.

Erwähnt sei noch, dass Noelting und Werner durch Umlagerung des *p*-Toluolhydrazo-*p*-kresetols bereits eine Base erhielten, welche sie auf Azofarbstoffe verarbeiteten und als dem Diphenylin analog constituirt auffassten; ihre Angaben <sup>3)</sup> reichen nicht aus, um erkennen zu lassen, ob sie das von uns näher untersuchte und leicht krystallisirt zu erhaltende Parasemidin oder eine andere Verbindung in Händen hatten.

#### I. *Meta*-Toluol-azo-*para*-kresetol.

Das *m*-Toluol-azo-*p*-kresol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)$ , stellten wir in üblicher Weise durch Combination von diazotirtem Metatoluidin mit einer alkalischen Lösung von Parakresol her; aus dem alkalischen Reaktionsgemisch fällt es direct als schmutziggelber Niederschlag aus, der durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt wird; aus diesem Lösungsmittel scheidet es sich in derben Krystalldrusen aus. Er schmilzt bei 95°, ist in Alkohol, Aether und warmem Ligroin leicht löslich. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. Procente: N 12.43.

Gef. » » 12.50.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 701—702.

<sup>2)</sup> Vergl. betreffs der Bezeichnung diese Berichte 26, 681.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 3265.

Das *m*-Toluol-azo-*p*-kresetol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , welches durch Aethyliren <sup>1)</sup> der eben beschriebenen Verbindung erhalten wird, krystallisirt aus Alkohol in abgestumpften Prismen, schmilzt bei 76° und ist in heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 75.53, H 7.10, N 11.05.  
Gef. » » 75.16, » 7.05, » 11.19.

Die Reduction des *m*-Toluol-azo-*p*-kresetols führten wir derart aus, dass je 10 g des Azophenoläthers mit der 8-fachen Menge Alkohol angeschlemmt und portionenweise in 160 g einer gelinde erwärmten salzsauren Zinnchlorür-Lösung (40 g Zinnchlorür in 100 ccm 38-proc. Salzsäure) eingetragen wurden. Die Reduction erfolgt sehr leicht; nachdem die ganze Menge des Azokörpers eingetragen war, wurde zur Vertreibung des Alkohols das Reductionsgemisch auf das ursprüngliche Volum der Zinnlösung eingedampft; beim Erkalten erhält man nun einen Krystallbrei und durch Absaugen desselben eine sehr reichliche Menge des Zinndoppelsalzes, in welchem das Hauptproduct der Reaction vorliegt. Man entzintt dieses Zinndoppelsalz durch Schwefelwasserstoff, dampft die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung im Schwefelwasserstoff-Strom auf ca. 150 ccm ein und versetzt sie nun mit 60—70 ccm rauchender Salzsäure, worauf sich das salzsaure Salz der Umlagerungsbase in vorzüglicher Ausbeute abscheidet. Da es in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich ist, lässt es sich leicht durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure umkrystallisiren; man erhält es so in schönen rosettenförmigen Aggregaten. Seine Analyse führte zu der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl}$ ; d. h. es ist durch Zusammentritt eines Moleküls einer dem Toluol-hydrazo-kresetol isomeren Base mit zwei Mol. Chlorwasserstoff gebildet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.54, N 8.53.  
Gef. » » 21.20, » 8.84.

Die diesem Chlorhydrat entsprechende freie Base erwies sich als wenig krystallisationsfähig und wurde daher als solche nicht näher untersucht. Schon aus der Zusammensetzung des Chlorhydrats aber konnte man nun den Schluss ziehen, dass die beiden Stickstoffatome ihres Moleküls in Form von primären Amidogruppen gebunden sind, dass die Base mithin als Diphenylderivat aufzufassen ist. Auch der Umstand, dass die salzsaure Lösung des Chlorhydrats mit Eisenchlorid <sup>2)</sup> keine Farbenreaction giebt und durch Natriumnitrit <sup>3)</sup> in normaler Weise — ohne Trübung <sup>3)</sup> oder intensive Färbung <sup>4)</sup> der Lösung — diazotirt wird, liess die Möglichkeit des Vorliegens eines Semidins schon als fast ausgeschlossen erscheinen.

<sup>1)</sup> Vergl. P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte 25, 994.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte 25, 996; 26, 690.

<sup>3)</sup> Vergl. diese Berichte 25, 998. <sup>4)</sup> Vergl. diese Berichte 26, 690, 693.

Der definitive Nachweis für das Vorhandensein zweier primärer Amidgruppen konnte nun leicht durch das Studium der Reaction zwischen dieser Base und einem aromatischen Aldehyd — wir wählten den Salicylaldehyd, da Benzaldehyd ein Condensationsproduct von geringer Krystallisationsfähigkeit lieferte, — erbracht werden. Es zeigte sich, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$C_{16}H_{20}N_2O + 2CHO \cdot C_6H_4 \cdot OH = 2H_2O + C_{16}H_{16}N_2O(:CH \cdot C_6H_4OH)_2$$

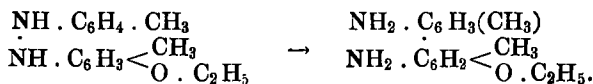
verläuft, d. h. dass ein Molekül der Base zwei zweiwerthige Aldehydreste an Stelle von vier Wasserstoffatomen eintreten lässt. Allen Analogieen zufolge müssen demnach vier Wasserstoffatome der Base an Stickstoff gebunden sein.

Das Oxybenzyliden-Derivat,  $C_{30}H_{28}N_2O_3$  der Umlagerungsbase scheidet sich, wenn man die Base (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Salicylaldehyd (2 Mol.) einige Stunden erwärmt hat, beim Erkalten direct krystallinisch aus. Aus Alkohol schießt es in goldgelben, wasserförmigen Krystallaggregaten an; es schmilzt bei  $127^{\circ}$ ; verdünnte Schwefelsäure zersetzt es in der Hitze unter Abspaltung von Salicylaldehyd und Bildung einer farblosen Lösung.

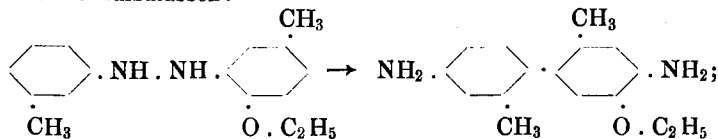
Analyse: Ber. Procente: C 77.56, H 6.05, N 6.05.

Gef. » » 77.34, » 6.24, » 6.30.

Die derart als primäres Diamin charakterisirte Base muss ihre Entstehung einer Diphenyl-Umlagerung des Toluolhydrazokresetols verdanken und ist als Dimethyl-äthoxy-diamidodiphenyl zu bezeichnen.



Da in der zur Umlagerung gelangenden Hydrazo-Verbindung beide Para-Stellungen frei sind, könnte man geneigt sein, die Base auch bezüglich der Stellung der Amidgruppen als Analogon des Benzidins aufzufassen:



doch möchten wir betonen, dass diese Annahme ein reiner Analogieschluss wäre, derartige Schlüsse aber auf Grund der neueren Erfahrungen in diesem Gebiet ohne eingehende experimentelle Prüfung als durchaus unzuverlässig betrachtet werden müssen<sup>1)</sup>. Versuche zur

<sup>1)</sup> Versuche zur Frage, ob die aus solchen Hydrazoverbindungen, welche beide Parastellungen zur Hydrazogruppe frei haben, als Hauptproducte gebildeten Diphenylbasen in allen Fällen die Benzidin-Stellung der Amidgruppen besitzen, sind neuerdings von mir in Angriff genommen. J.

Entscheidung derstellungsfrage haben wir einstweilen nicht angestellt, da uns zunächst nur der Nachweis interessirte, dass durch Umlagerung des *m*-Toluol-hydrizo-*p*-kresetols als Hauptproduct eine Diphenylbase und nicht ein Semidin entsteht. Man erhält von der besprochenen Base leicht mehr als 50 pCt. des reducirten Azokörpers. Die Nebenproducte der Reaction haben wir in diesem Falle nicht näher studirt, haben indess bei einigen Versuchen mit den Mutterlaugen keine Anhaltspunkte für eine gleichzeitige Bildung von Semidinen gewonnen.

## II. *Para*-Toluol-azo-*para*-Kresetol.

Das *p*-Toluol-azo-*p*-kresol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$  ist schon von Noelting und Kohn<sup>1)</sup> beschrieben worden; ihre Angaben können wir bestätigen. Als wir dasselbe aber durch Aethylirung in das *p*-Toluol-azo-*p*-kresetol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  verwandelten, machten wir Beobachtungen, die mit den Angaben von Noelting und Werner<sup>2)</sup> über diese Verbindung durchaus nicht harmoniren. Während Noelting und Werner den für einen Azophenoläther dieser Gruppe unwahrscheinlich<sup>3)</sup> hohen Schmelzpunkt 171° angeben, erhielten wir eine Substanz, welche durch ihre geradezu überraschende Krystallisationsfähigkeit — aus Alkohol schießt sie in prachtvollen, hellrothen, glänzenden Nadeln an, die eine Länge von mehreren Zollen erreichen — sich als zweifellos einheitlich erwies, aber schon bei 43° glatt schmolz. In Anbetracht dieser erheblichen Differenz haben wir uns noch besonders von der Reinheit aller unserer Ausgangsmaterialien überzeugt und schliesslich die Zusammensetzung unseres Präparats durch eine vollständige Analyse controllirt.

Analyse: Ber. Procente: C 75.53, H 7.10, N 11.05.

Gef. » » 75.95, » 7.38, » 11.29.

Die Angabe von Noelting und Werner muss demnach auf einem Irrthum beruhen.

Zur Reduction des *p*-Toluolazo-*p*-kresetols benutzten wir genau dieselben Verhältnisse, die für das im vorigen Abschnitt beschriebene Beispiel angegeben sind. Auch hier erhielten wir nach dem Verjagen des Alkohols und dem Erkaltenlassen ein krystallisirtes Zinndoppelsalz in reichlicher Menge. Im Folgenden berichten wir zunächst über die Untersuchung dieses Krystallanschlusses (A) und lassen dann unsere Versuche über die Basen der Mutterlauge (B) folgen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 354.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3265 (1890).

<sup>3)</sup> Die äthoxylhaltigen Azokörper schmelzen fast stets beträchtlich niedriger als die entsprechenden hydroxylhaltigen Azokörper.

### A. Die Base des krystallisirten Zinndoppelsalzes.

Wenn man die heisse wässrige Lösung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entzinnt und heiss vom Schwefelzinn abfiltrirt, so krystallisirt selbst bei erheblicher Verdünnung während des Erkalten das sehr schwer lösliche Chlorhydrat der Base in langen Nadeln aus. Um dies zu verhindern, wurde die aus je 10 g *p*-Toluolazo-*p*-kresetol resultirende, entzinnte Lösung bis auf etwa 1 L verdünnt; die so verdünnte Lösung konnte man ohne Krystallisation erkalten lassen und nun bei gewöhnlicher Temperatur aus ihr durch Soda die freie Base als flockigen Niederschlag abscheiden. Der getrocknete Niederschlag wurde darauf aus Ligroïn, dem etwas Benzol zugesetzt war, umkrystallisirt. Die Base schoss nun in farblosen, silberglänzenden Schuppen an; sie schmilzt bei 108—109°, ist in kaltem Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich. Die Analyse zeigte, dass sie dem Toluolhydrazokresetol,  $C_{16}H_{20}N_2O$ , isomer ist.

Analyse: Ber. Procente: C 74.94, H 7.83, N 10.96.

Gef. » » 75.21, » 7.72, » 11.23.

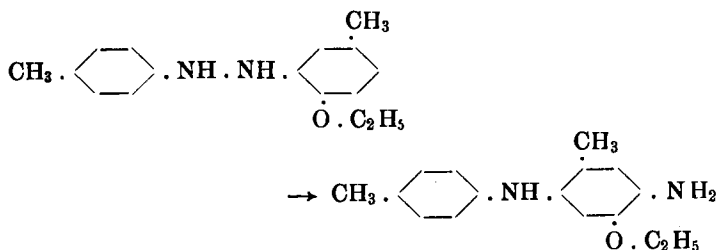
Chlorhydrat, Sulfat und Nitrat dieser Base sind in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiren daraus in farblosen Nadeln; aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Sulfat in glänzenden Blättchen.

Die Base zeigt bei der Diazotirung ein sehr charakteristisches Verhalten, welches sogleich eine wichtige Andeutung zur Beurtheilung ihrer Constitution bot. Versetzt man nämlich ihre verdünnte salzsaure Lösung mit etwas Natriumnitrit, so beobachtet man zunächst eine tief orangerothe Färbung, die sich aber auf Zusatz von mehr Nitrit aufhellt; so entsteht eine helle, durchsichtige, goldgelb gefärbte Lösung, in welcher keine Spur eines Niederschlags zu bemerken ist. Wenn einerseits durch das Klarbleiben der Lösung Azimidbildung — d. h. Vorliegen eines Orthosemidins — ausgeschlossen wurde, so wiesen andererseits die eigenthümlichen Farbenercheinungen darauf hin, dass die Base auch nicht in die Gruppe der Diphenylbasen, sondern vielmehr in diejenige der Parasemidine gehöre. Denn ein ganz ähnliches Verhalten war bei den äthoxylhaltigen Parasemidinen aus Benzolazophenetol<sup>1)</sup> und seinen Homologen<sup>2)</sup> beobachtet worden, nur mit dem Unterschiede, dass die zuerst sich einstellende intensive Färbung eine blaue oder violette Nuance besass; diese Parasemidine enthalten indess sämmtlich die Aethoxylgruppe zur Imidgruppe in Parastellung, während die hier in Rede stehende Base, wenn in ihr ein Parasemidin vorliegt, ihrer Entstehungsweise zufolge:

1) Diese Berichte 26, 690, 693.

2) Vergl. die eingangs dieser Abhandlung citirten Dissertationen.





als 2,4'-Dimethyl-5-äthoxy-4-amidodiphenylamin aufzufassen ist, mithin die Äthoxygruppe zur Imidgruppe in Metastellung enthält, wodurch sich die Verschiedenheit im Farbenton bei der Nitritreaction genügend erklärt.

Es musste nunmehr unsere Aufgabe sein, die Parasesmidinnatur der Base durch ein ausführliches Studium ihrer Reactionen sicher zu stellen. Wir verfolgten zu diesem Zweck zunächst im Wesentlichen den Untersuchungsplan<sup>1)</sup>, welcher sich für den Constitutionsnachweis des ersten, durch Umlagerung einer Hydrazoverbindung erhaltenen Parasesmidins bewährt hatte. Indem wir ermittelten, dass

- 1) bei der Einwirkung von Eisessig,
- 2) » » » » Schwefelkohlenstoff,
- 3) » » » » Salicylaldehyd

immer nur eines der beiden Stickstoffatome in Reaction tritt, konnten wir nachweisen, dass das Molekül der Base nur ein Stickstoffatom in Form der primären Amidgruppe enthält.

Das Monacetylderivat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , wurde durch mehrstündiges Kochen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Eisessig gewonnen. Es krystallisirt aus Ligroïn in langgestreckten, schiefen Täfelchen, schmilzt bei  $125^\circ$ , ist in kaltem Alkohol und Benzol leicht, in Aether weniger leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 72.43, H 7.40, N 9.42.  
 Gef. » » 72.43, » 7.27, » 9.66.

Den Sulfoharnstoff,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO} \cdot \text{NH})_2\text{CS}$ , stellten wir durch sechsständiges Kochen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Alkohol und 5 Theilen Schwefelkohlenstoff dar. Er krystallisirt aus Benzol in schönen vierseitigen Tafeln, schmilzt bei  $176.5^\circ$ , ist in Alkohol, Benzol und Aether schwer, in Ligroïn nicht löslich und löst sich nicht in wässrigen Alkalien.

Analyse: Ber. Procente: S 5.78.  
 Gef. » » 5.74.

Das Oxybenzylidenderivat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , — dargestellt durch Kochen von 0.5 g Base (1 Mol.) mit 0.48 g Salicylaldehyd (2 Mol.) in alkoholischer Lösung — krystallisirt aus Alkohol

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 692 ff.

in scharfbegrenzten, schiefwinkligen Täfelchen, schmilzt bei 157°, löst sich gut in heissem Alkohol und Benzol, wenig in warmem Aether, nicht in Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: N 7.78.  
Gef. » » 7.96.

Um den Nachweis zu erbringen, dass ausser der Amidgruppe, welche die drei eben besprochenen Reactionen ermöglicht, noch eine Imidgruppe im Molekül der Base vorhanden ist, haben wir

#### 4. die Einwirkung von Acetylchlorid

untersucht und uns überzeugt, dass dieses Reagens der Acetylgruppe, welche schon durch Eisessig eingeführt werden kann, noch eine zweite Acetylgruppe zugesellt.

Das Diacetylderivat,  $C_{16}H_{17}O \begin{cases} NH.CO.CH_3 \\ :N.CO.CH_3 \end{cases}$ , — erhalten durch einstündiges, gelindes Erwärmen von 1 Theil Base mit 5 Theilen Acetylchlorid — wurde aus seiner Lösung in heissem Eisessig durch Wasser in kleinen, sehr scharf begrenzten Stäbchen abgeschieden, die sich häufig kreuz- oder büschelförmig zusammensetzen; es schmilzt bei 165°, ist in Alkohol und Benzol löslich, in Ligroin schwer, in Aether nicht löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 70.55, H 7.07, N 8.25.  
Gef. » » 70.23, 70.22, » 6.98, 7.09, » 8.39.

Die bisher beschriebenen Versuche reichten bereits aus, um alle übrigen, auf Grund unserer jetzigen Erfahrungen in Betracht zu ziehenden Möglichkeiten ausser der Para-Semidin-Constitution für unsere Base auszuschliessen. Als Diphenylbase kann sie nicht aufgefasst werden, da sie nur eine primäre Amidgruppe enthält; als Ortho-Semidin hätte sie mit salpetriger Säure ein Azimid, mit Eisessig eine Anhydrobase liefern müssen. Für die Richtigkeit der noch übrig bleibenden Annahme, dass die Imid- und Amidgruppe in Para-Stellung zu einander stehen, konnten wir nun endlich noch positive Beweise

5. aus dem Verhalten gegen Oxydationsmittel entnehmen.

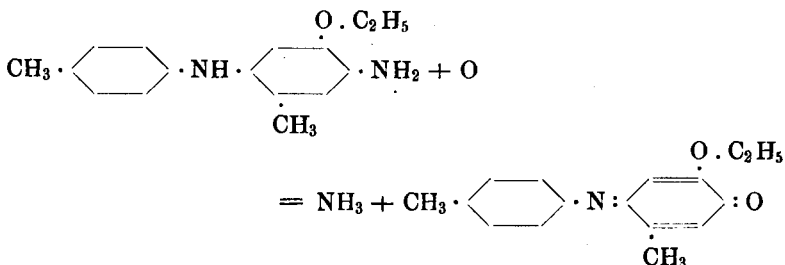
Zunächst sei erwähnt, dass unsere Base — in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd kurze Zeit geschüttelt — ganz das von Heuke<sup>1)</sup> für das *p*-Amidodiphenylamin geschilderte Verhalten zeigt. Beim Verdunsten der tiefroth gewordenen Lösung bleibt ein harziger Rückstand, welcher durch Reiben und Befeuchten mit Methylalkohol krystallinisch wird und sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löst; die Eisessiglösung wird durch Zinkstaub entfärbt und färbt sich nach dem Abfiltriren vom Zinkstaub allmählich wieder an der Luft.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 255, 193 (1889).

Einen besonders charakteristischen Verlauf nahm die Oxydation mit Chromsäuregemisch unter folgenden Versuchsbedingungen:

Die Base wurde zu Portionen von je 2 g in einem Gemisch von 120 g Wasser und 12 g conc. Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst, die Lösung rasch abgekühlt, so dass das schwer lösliche Sulfat sich fein vertheilt abschied; unter Eiskühlung wurde nun zu dem dünnen Krystallbrei eine Lösung von 4 g Kaliumbichromat in der zehnfachen Menge Wasser tropfenweise zugegeben; das tiefrothe Reactionsgemisch blieb noch unter zeitweiligem Umschütteln zwei Stunden lang stehen und wurde dann ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess das Oxydationsproduct in schönen, dunkelrothen Krystallen; nach dem Umkrystallisiren derselben aus Petroleumäther betrug die Ausbeute noch annähernd 2 g.

Die grosse Ausbeute, in welcher dieses schöne Oxydationsproduct erhalten wird, zeigte bereits, dass bei seiner Bildung keinesfalls eine Spaltung der Base, die man allenfalls an der Stelle der Imidgruppen hätte erwarten können, eingetreten war. Die Analyse ergab nun, dass bei der Oxydation die Hälfte des Stickstoffs ausgetreten ist; sie lieferte Zahlen, welche auf eine nach der folgenden Gleichung gebildete:



und demnach als Aethoxytoluchinontoluid zu bezeichnende Substanz stimmen.

Ber. Procente: C 75.21, H 6.68, N 5.50.  
Gef. » » 74.71, 74.66, » 6.53, 6.73, » 5.55.

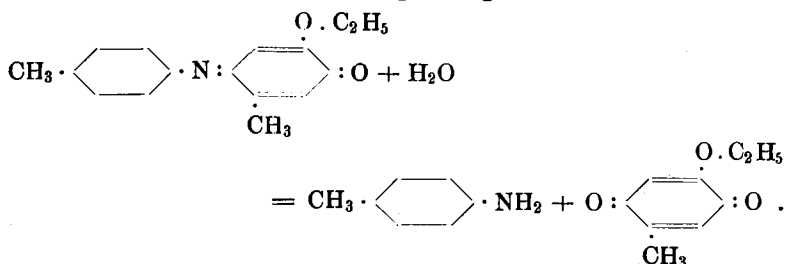
Das Aethoxytoluchinontoluid krystallisirt aus Petroläther in granatrothen, derben, durchsichtigen Prismen, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind, schmilzt bei 76° und liefert bei höherem Erhitzen, ohne dass nennenswerthe Verkohlung eintritt, ein gelbes Sublimat.

Die Substanz gehört nach der ihr oben zugeschriebenen Constitutionsformel in die von E. v. Bandrowsky <sup>1)</sup> studirte Gruppe der phenylirten Chinonimide. In der That sind die Eigenschaften der von Bandrowsky beschriebenen Körper durchaus ähnlich wie diejenigen unseres Oxydationsproductes. So schildert v. Bandrowsky z. B. auch

<sup>1)</sup> Monatshefte 9, 133 (1888).

das Benzochinonanilid als feuerrothe Krystalle von niederem Schmelzpunkte (97°), in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, aus Ligroin gut krystallisirbar.

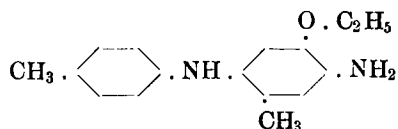
Auch in der Zersetzlichkeit beim Kochen mit verdünnten Säuren entspricht unser Oxydationsproduct den Verbindungen v. Bandrowsky's. Bei dieser Zersetzung war Spaltung in folgender Weise zu erwarten:



Wenn es nun auch leider nicht gelang, das Aethoxytoluchinon zu isoliren — wahrscheinlich wurde dies durch weitergehende Zersetzung verhindert —, so erhielten wir bei der Spaltung doch in sehr reichlicher Menge *p*-Toluidin.

Bezüglich des Aethoxytoluchinons sei noch erwähnt, dass bei den ersten Versuchen zur Oxydation unserer Base mit Chromsäuregemisch, als noch nicht Kühlung angewendet wurde, zuweilen in geringer Menge eine gelbe krystallinische Verbindung erhalten wurde, welche etwa 20° höher als das rothe Oxydationsproduct schmolz und vielleicht das Aethoxytoluchinon darstellt. Die geringe Ausbeute verhinderte aber die Verfolgung dieser Beobachtungen.

Allein auch ohne den vollständigen Nachweis dieser Spaltung erscheint jenes rothe Oxydationsproduct, das aus unserer Base in so bemerkenswerth glatter Weise entsteht, durch seine Eigenschaften genügend als Chinon-Abkömmling charakterisirt. Die Bildung eines solchen aber bietet einen neuen Beweis dafür, dass die Base der Gruppe der Paradiamine angehört. Die Parasemidin-Formel:



2,4'-Dimethyl-5-Aethoxy-4-Amidodiphenylamin

kann mithin nunmehr als sicher begründet für die durch Umlagerung des *p*-Toluol-hydrazo-*p*-kresetols entstehende Base vom Schmp. 108—109° gelten.

## B. Die Basen der Mutterlauge.

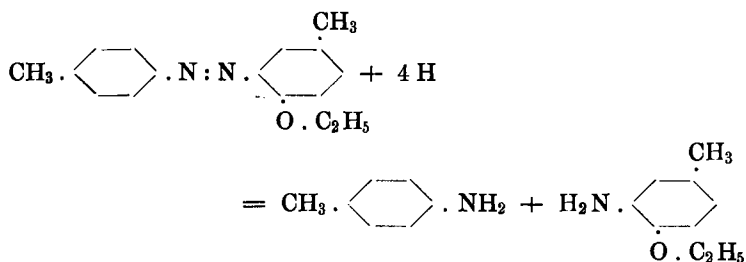
Das im vorigen Abschnitt eingehend discutirte Parasemidin wurde bei der Verarbeitung des krystallisirten Zinndoppelsalzes in

einer Ausbeute von ca. 30 pCt. des reducirten Azokörpers erhalten. Die Mutterlauge musste demnach noch eine beträchtliche Menge der Reductionsproducte enthalten. In der That gewannen wir, als wir dieselbe mit einem starken Ueberschuss von Alkali versetzten, sorgfältig ausätherten und die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung abdestillirten, einen öligen Rückstand im Gewicht von 63 pCt. des reducirten Azokörpers, demnach ein Quantum, der dem zu erwartenden Reste sehr annähernd entsprach.

Dieses aus der Mutterlauge erhaltene Basengemisch enthält noch eine geringe Menge Parasemidin, welches beim Lösen des Gemisches in wenig verdünnter Salzsäure sich als schwer lösliches Chlorhydrat abscheidet. Unter Mitberücksichtigung dieser Menge lässt sich

die Gesamtausbeute an Parasemidin auf annähernd 40 pCt. angeben.

Es war ferner zu erwarten, dass in der Mutterlauge die nach der Gleichung:



gebildeten Spaltungsbasen enthalten seien. Um die Menge derselben kennen zu lernen, haben wir — nachdem das Parasemidin durch Salzsäure als Chlorhydrat jedenfalls zum grössten Theil ausgeschieden war, — die Basen aus der salzsauren Lösung wieder in Freiheit gesetzt und sie in einem Vacuum von ca. 60 mm bis zu einer Temperatur von ca. 200° abdestillirt. Wir erhielten ein Destillat im Gewicht von ca. 20 pCt. des reducirten Azokörpers. Dasselbe wurde dann unter gewöhnlichem Druck mit einer kleinen Colonne rectificirt und lieferte hierbei einerseits *p*-Toluidin, andererseits ein Kresetid (1-Methyl-3-Amino-4-Aethoxy-benzen), welches entsprechend den Angaben Staedel's<sup>1)</sup> bei 42° schmolz und ein bei 106° schmelzendes Acetylderivat lieferte; der Siedepunkt dieses Kresetids liegt unter gewöhnlichem Druck bei 240° (corr.).

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 220 (1883).

Nachdem sich sonach ein  
Spaltungsbetrag von annähernd 20 pCt.  
ergeben hatte, blieb noch ein ziemlich bedeutender

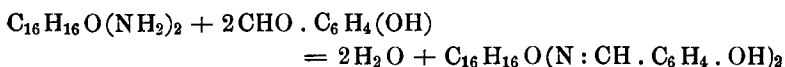
Rest von 30—40 pCt.

aufzuklären, welcher in dem Product vorlag, das nach dem Abdestilliren der Spaltungsbasen noch zurückgeblieben war.

Zunächst sei erwähnt, dass dieses Product — in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Nitrit behandelt — eine nur wenig getrübbte Lösung liefert, wodurch das Vorhandensein erheblicher Mengen eines Ortho-Semidins ausgeschlossen wird.

Wir haben viele vergebliche Versuche angestellt, die in diesem Rest vorliegende Base als solche oder in Form von Salzen bezw. Derivaten zu krystallisiren. Einigen Erfolg hatten wir endlich bei Anwendung des folgenden Verfahrens.

Das Product wurde zweimal im Vacuum destillirt; unter 35 mm Druck siedete es bei 237—243°. Dann wurden 2.2 Th. des zweimal destillirten, nunmehr in der Kälte ganz festen, spröden, zerreiblichen Products in methylalkoholischer Lösung mit 2.4 Th. Salicylaldehyd 2 St. gekocht. Liess man nun die Lösung direct erkalten, so schied sich das durch Condensation mit Salicylaldehyd gebildete Product in Form eines gelben Harzes ab. Als wir aber die Reactionsflüssigkeit mit soviel Methylalkohol verdünnten, dass zunächst beim Abkühlen eine Abscheidung noch nicht erfolgte, und diese ziemlich verdünnte Lösung mehrere Tage in der Kälte stehen liessen, gelang es uns, das Condensationsproduct — freilich nur in geringer Ausbeute — hübsch krystallisirt zu erhalten. Es schießt in kleinen, derben, goldgelben, glänzenden Kryställchen an, schmilzt bei 106°, ist in Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroin wenig löslich. Die Analyse ergab für diese Verbindung eine Zusammensetzung, wie sie bei der Einwirkung von zwei Mol. Salicylaldehyd auf ein Mol. einer durch Umlagerung des Toluol-hydrazokresetols entstandenen Base unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser sich einstellen würde:

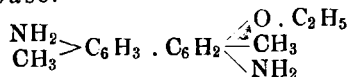


Analyse: Ber. Procente: C 77.56, H 6.05, N 6.05.

Gef. » » 77.93, » 6.20, » 6.12.

Dieses Oxybenzyliden-Derivat ist mithin gleich zusammengesetzt, wie die im I. Theil dieser Abhandlung beschriebene, aus der Umlagerungsbase des Metatoluol-azo-*p*-Kresetols erhaltene Verbindung; es ist sonach das Derivat eines primären Diamins. Seine Bildung zeigt, dass das Para-toluol-hydrazo-*p*-Kresetol neben der

Parasemidin-Umlagerung zum Theil auch Umlagerung zu einer Diphenylbase:



erfährt<sup>1)</sup>.

Es sei indess nochmals betont, dass die Ausbeute an krystallisirtem Oxybenzyliden-Derivat recht gering war. Wir müssen es dahingestellt lassen, ob dies durch seine geringe Krystallisationsfähigkeit bedingt ist, oder ob etwa jenes mit Salicylaldehyd condensirte Präparat ausser der Diphenylbase noch erhebliche Mengen anderer Reductionsproducte enthält, die sich der Isolirung entzogen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

#### 493. Ed. Schär: Bemerkungen über unterschweiflige (hydroschweiflige) Säure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich veröffentlichte Schützenberger im Jahre 1869<sup>2)</sup> eine eingehendere Abhandlung über Eigenschaften und Zusammensetzung der zu den Schwefelsäuren gehörigen höchst merkwürdigen Verbindung, für welche er den Namen »hydroschweiflige Säure« in Vorschlag brachte und deren Beziehung zu den übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Aufstellung der Formel  $\text{SO}_2\text{H}_2$  angedeutet wurde. Später beschäftigte sich auch A. Bernthsen<sup>3)</sup> einlässlicher mit dieser Säure, für welche Roscoe die durch den Ausdruck »Thioschwefelsäure« vacant gewordene Bezeichnung »unterschweiflige Säure«<sup>4)</sup> em-

<sup>1)</sup> Derartige Fälle, dass ein und derselbe Hydrazokörper zugleich theilweise die Diphenyl-, theilweise die Semidin-Umlagerung erleidet, scheinen nicht selten zu sein; ich habe sie bei der Fortführung der in der 4. Mittheilung (diese Berichte 26, 703—705) kurz skizzirten, später näher mitzutheilenden Versuche mehrfach beobachtet. Kürzlich geben auch Noelting und N. Meyer (Cöthener Chem.-Ztg. 1894, 1094) an, dass das Hydrazobenzol selbst unter gewissen Bedingungen zum geringen Theil neben der Diphenyl-Umlagerung die Semidin-Umlagerung erleidet. J.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 69, 196.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 14, 438.

<sup>4)</sup> In der pharm. Literatur, namentlich in der officiellen lateinischen Nomenclatur der Pharmacopoen wird zwar die Benennung des Natriumthiosulfates als »Natr. hyposulfurosum« noch längere Zeit fortbestehen. Es kann deshalb für die Zukunft nicht genug davor gewarnt werden, schon gebrauchte Namen auf neue Körper zu übertragen, da erfahrungsgemäss allzu leicht Verwirrungen und Missverständnisse entstehen.