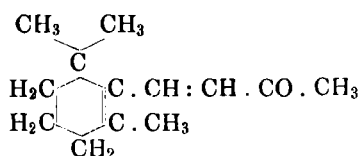


Der directe Abbau von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon hat aber bisher nicht die geringsten Anhaltspunkte dafür ergeben, dass die doppelte Bindung in den beiden Spielarten des Jonons sich an verschiedenen Stellen befinde. Wäre  $\alpha$ -Jonon nach der Formel:



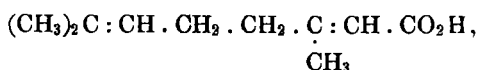
zusammengesetzt, so müssten daraus bei vorsichtig geleitetem Abbau, ebenso wie aus Isogeraniumsäure, Isogeronsäure und *as*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure zu erhalten sein, deren Auffindung unter den Oxydationsproducten des  $\alpha$ -Jonons besondere Schwierigkeiten nicht bieten würde und bis jetzt in keinem Falle gelungen ist.

Die Versuche werden fortgesetzt, um die Ursache der Verschiedenheit beider Spielarten des Jonons zu ergründen. Trotz dem soeben geschilderten Sachverhalt soll namentlich nochmals eine grössere Menge reinen  $\alpha$ -Jonons abgebaut werden, damit die Producte des Abbaus von Neuem nach Isogeronsäure und *as*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure durchsucht werden können.

### 153. Ferd. Tiemann und R. Schmidt: Ueber die Constitution der Isogeraniumsäure (cyclischen Geraniumsäure) und das Isogeraniumsäurenitril.

(Eingegangen am 6. April.)

Fr. W. Semmler und der Eine von uns<sup>1)</sup> haben zuerst nachgewiesen, dass unter der Einwirkung von Säuren nicht nur, wie Tiemann und Krüger gezeigt, Pseudojonon eine Verbindung mit einem geschlossenen Atomring (Jonon) liefert, sondern dass unter diesen Bedingungen auch andere Glieder der Citralreihe in cyclische Verbindungen übergeführt werden. Die für die Isogeraniumsäure, das Isogeraniumsäurenitril und das Isogeraniolen<sup>2)</sup> früher angenommenen Constitutionsformeln kommen nicht mehr in Betracht, seitdem der Nachweis geführt worden ist, dass der Geraniumsäure die Formel:



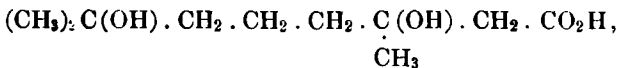
zukommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2726; siehe auch D. R.-P. 75062.

<sup>2)</sup> Siehe diese Berichte 26, 2725—2726.

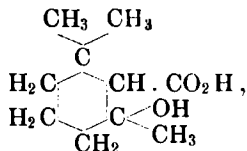
Aus dem von uns<sup>1)</sup> nachgewiesenen Uebergang von Linalool und Geraniol in Terpinhydrat beim Schütteln dieser Alkohole mit verdünnter Schwefelsäure folgt, dass die erste Wirkung der verdünnten Säuren auf die aliphatischen Terpenverbindungen darin besteht, die darin vorhandenen doppelten Bindungen durch Anlagerung der Elemente des Wassers bezw. einer Säure aufzuheben und dass die Hydroxylgruppen sich dabei mit Vorliebe an die Kohlenstoffatome begeben, welche Methylgruppen tragen.

Dem durch Hydrolyse der Geraniumsäure erhaltenen Product wird demnach die Formel:



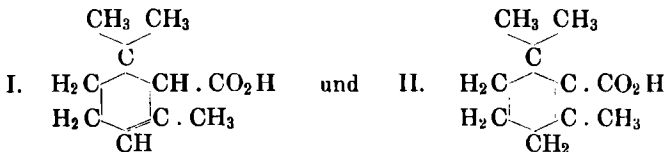
zukommen. Die cyclischen Citralverbindungen enthalten, wie inzwischen wiederholt nachgewiesen worden ist, als Glied des darin vorhandenen Atomringes die Gruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ .

Der Ringschluss der hydrolysirten Geraniumsäure muss demnach zunächst im Sinne der Formel:



erfolgen.

Aus dem noch eine Hydroxylgruppe enthaltenden ringförmigen Gebilde kann Wasser sich nach zwei verschiedenen Richtungen abspalten, wie es die folgenden beiden Formeln:



ersehen lassen.

Durch das Experiment war zu entscheiden, ob der Isogeraniumsäure analog dem Jonon die Formel I oder aber die Formel II zukommt.

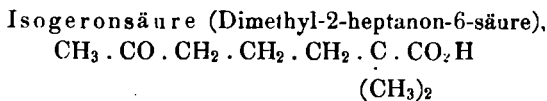
Fr. W. Semmler und der Eine von uns<sup>2)</sup> haben dargethan, dass die Isogeraniumsäure durch verdünnte Chamäleonlösung in eine Dioxydihydroisogeraniumsäure übergeführt wird. Diese ist, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, in ein Oxylacton oder ein ungesättigtes Lacton nicht umzuwandeln. Wäre das der Fall, so dürfte man alsbald die Formel I für die Isogeraniumsäure in Betracht ziehen. Aus dem Nichteintreten der Lactonbildung ist aber kein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2137.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2726.

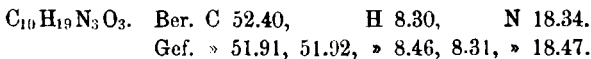
Schluss auf die Stellung der beiden Hydroxylgruppen im Molekül der Isogeraniumsäure zu ziehen, weil es eine ganze Anzahl von cyclischen Oxsäuren und Dioxysäuren giebt, welche kein Lacton bilden, ob schon eine Hydroxylgruppe darin zu der Carboxylgruppe in der  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Beziehung steht. Der Grund des Nichteintretens der Lactonbildung dürfte in allen diesen Fällen darin zu suchen sein, dass Carboxyl und Hydroxyl sich in Cis-trans-Stellung zu einander befinden.

Bei der erläuterten Sachlage waren weitere Versuche zur Feststellung der Constitution der Isogeraniumsäure erforderlich.

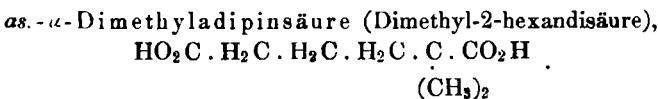


Wenn man, ohne diesoben erwähnte Dioxydihydroisogeraniumsäure zu isoliren, die mit einer zur Bildung dieser Säure ausreichenden Menge Kaliumpermanganat unter Eiskühlung oxydirte Lösung von Isogeraniumsäure allmählich mit Chromsäure (auf 1 Mol. Isogeraniumsäure 2 Mol.  $\text{CrO}_3$ ) und Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so ist nach Verlauf von etwa einer Stunde die Reduction der Chromsäure nahezu beendigt. Man zerstört die überschüssige Chromsäure durch Natriumbisulfit, äthert aus und setzt die erhaltene, ölige, organische Säure mit einer Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat an. Es scheidet sich dabei bald eine Semicarbazonsäure von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  aus, welche sich als verschieden von der erwarteten, beim Abbau des Jonons erhaltenen, procentisch gleich zusammengesetzten Semicarbazonsäure erwiesen hat.

Die neue Semicarbazonsäure, welche wir als Isogeronsemicarbazonsäure bezeichnen, ist nahezu unlöslich in Essigester und krystallisirt aus viel siedendem Alkohol in Blättchen, welche bei  $198^\circ$  schmelzen.



Das Semicarbazonderivat der Isogeronensäure ist durch Säuren schwieriger spaltbar, als das entsprechende Derivat der Geronsäure. Man muss die alkoholische Lösung etwa dreissig Minuten mit verdünnter Schwefelsäure kochen, um die Isogeronensäure daraus abzuspalten. Diese bildet ein dickflüssiges, farbloses, in Wasser, Alkohol und Aether unschwer lösliches Oel.



Wenn man die wässrige Lösung von isogeronensaurem Natrium mit einer alkalischen Bromlösung versetzt, so scheidet sich alsbald

Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff aus. Man filtrirt davon ab, zerstört überschüssiges unterbromigsaures Natrium durch Natriumbisulfit, säuert an und zieht mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdampfen eine feste Säure von der Formel  $C_8H_{14}O_4$ , welche sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Essigester, aber nicht in Ligroin löst, und durch Umkrystallisiren aus Benzol in weissen, bei  $87^0$  schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Dieselbe ist der aus Jonon dargestellten *as.*- $\beta$ -Dimethyladipinsäure ausserordentlich ähnlich, krystallisirt aber leichter, als die letztere. Beide Säuren schmelzen bei  $87^0$  und sind trotzdem durch die Schmelzprobe unschwer als verschiedene chemische Individuen zu kennzeichnen. Wenn man nämlich Proben der beiden Säuren in völlig reinem Zustande mit einander mischt und das Gemisch umkrystallisirt, so erhält man Krystallisationen, welche nicht mehr bei  $87^0$ , sondern unscharf zwischen  $68-73^0$  schmelzen, ein sicherer Beweis, dass in dem Gemisch zwei verschiedene Säuren enthalten sind.

Analyse der *as.*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure.

$C_8H_{14}O_4$ . Ber. C 55.17, H 8.05.

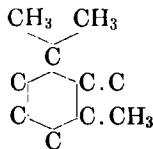
Gef. » 54.74, » 8.25.

Das Silbersalz ist in siedendem Wasser ziemlich löslich und beständig.

Silberbestimmung.  $C_8H_{12}O_4Ag_2$ . Ber. Ag 55.67. Gef. Ag 55.46.

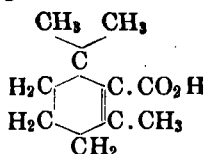
Die Formel der *as.*- $\beta$ -Dimethyladipinsäure ergibt sich in der früher erläuterten Weise aus ihrer Bildung aus Jonon.

Die aus Isogeronsäure entstehende *as.*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure giebt, mit Acetylchlorid behandelt, kein Anhydrid, welches eine Anilsäure oder ein Anil liefert; sie wird dadurch als ein Abkömmling der Adipinsäure charakterisirt. Die Anordnung der Atome, im Ring der Isogeraniumsäure, ergibt sich mit aller Sicherheit aus ihrer Bildung aus Geraniumsäure und entspricht dem Schema:

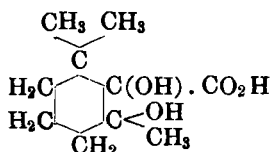


Nur zwei isomere Dimethyladipinsäuren können, je nachdem der Ring sich an der einen oder anderen Stelle öffnet, bei dieser Anordnung der Atome entstehen: eine asymmetrisch in der  $\alpha$ - oder eine asymmetrisch in der  $\beta$ -Stellung dimethylirte Adipinsäure. Da sich aus Jonon nun die asymmetrisch  $\beta$ -dimethylirte Adipinsäure bildet, muss die aus Isogeraniumsäure erhaltene Säure die asymmetrisch  $\alpha$ -dimethylirte Adipinsäure sein, und demnach die doppelte Bindung im Ring der Isogeraniumsäure sich zwischen dem die Carboxylgruppe

tragenden und dem die Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom des Ringes befinden. Der Isogeraniumsäure kommt demnach die Formel:

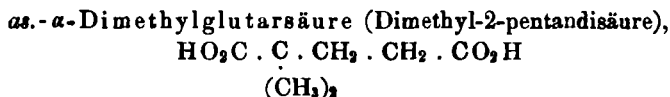


zu; sie ist im Sinne der neueren Nomenclatur hinfort als Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexen-6-methylsäure-6 zu bezeichnen. Aus dieser Formel ergibt sich unmittelbar auch die oben angeführte Formel der Isogeronsäure. Die von Semmler und mir dargestellte Dioxydihydroisogeraniumsäure ist demnach nach der Formel:



zusammengesetzt und als Methyl-1-dimethyl-5-cyclohexandiol-1.6-methylsäure-6 zu bezeichnen. Bei dieser Constitution ist es leicht erklärlich, dass die Dioxydihydroisogeraniumsäure ein Lacton nicht bildet, denn keines ihrer Alkoholhydroxyle steht zu der Carboxylgruppe in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Beziehung.

Die weiteren Abbauprodukte der Isogeraniumsäure stehen mit dieser Auffassung vollkommen im Einklang. Wenn man Isogeraniumsäure oder Dioxydihydroisogeraniumsäure mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt, das erhaltene Säuregemisch durch Kochen mit Kalk von Oxalsäure befreit, aus den dadurch entstandenen löslichen Calciumsalzen wieder in Freiheit setzt und alsdann mit Kupferacetatlösung kocht, so scheidet sich *as.*- $\alpha$ -dimethylglutarsaures Kupfer als unlöslicher Niederschlag ab. Das Filtrat wird behufs Entfernung kleiner Mengen darin vorhandener Isogeronsäure ausgeäthert, mit Schwefelsäure stark angesäuert und von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten *as.*- $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure.



Die aus dem Kupferniederschlage in Freiheit gesetzte Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin bei  $85^\circ$  und wurde ferner als solche durch Umwandlung in die bei  $143^\circ$  schmelzende *as.*- $\alpha$ -Dimethylglutaranilsäure charakterisirt.

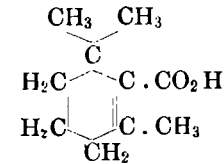
Analyse der Anilsäure:  $C_{13}H_{17}NO_3$ . Ber. C 65.96, H 7.23.  
Gef. » 65.99, » 7.46.

*as.*-Dimethylbernsteinsäure (Dimethyl-2-butandisäure).  
 $HO_2C \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
( $CH_3$ )<sub>2</sub>

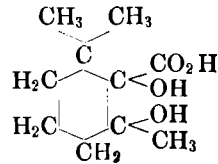
Die erhaltene *as.*-Dimethylbernsteinsäure schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 141—142° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

$C_6H_{10}O_4$ . Ber. C 49.23, H 6.85.  
Gef. » 49.03, » 7.01.

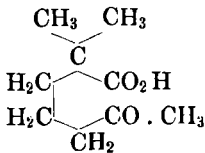
Wir stellen hierunter die Formeln der Isogeraniumsäure mit denen der Dioxydihydroisogeraniumsäure und ihrer Abbauproducte zusammen:



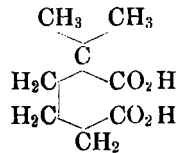
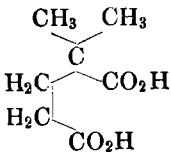
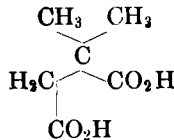
Isogeraniumsäure



Dioxydihydroisogeraniumsäure



Isogeronensäure

*as.*- $\alpha$ -Dimethyladipinsäure*as.*- $\alpha$ -Dimethylglutarsäure*as.*-Dimethylbernsteinsäure

Da die Lage der doppelten Bindung in den im Uebrigen gleich constituirten Ringen des Jonons und der Isogeraniumsäure nicht gleichartig ist, so kann die Stelle, an welcher sich die doppelte Bindung befindet, auch für die anderen cyclischen Glieder der Citralreihe nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden.

#### Isogeraniumsäurenitril.

Mit dem von Fr. W. Semmler und dem Einen von uns<sup>1)</sup> hergestellten cyclischen Geraniumsäurenitril haben sich auch Barbier und Bouveault<sup>2)</sup> beschäftigt. Sie beklagen sich darüber, nach den An-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2727.

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [1896] 15, 1002.

gaben der soeben citirten Mittheilung keine Ausbeuten erhalten zu haben. Wir lassen behufs Darstellung des cyclischen Nitrils unter stetem Umrühren aliphatisches Geraniumsäurenitril langsam in 70-procentige Schwefelsäure fließen, schütteln damit noch einige Zeit und unterstützen die Reaction durch gelindes Erwärmen. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis oder in kaltes Wasser gegossen, worauf man das gebildete Isogeraniumsäurenitril im Dampfstrom destillirt, um es von Verunreinigungen zu trennen, welche Siedepunktverzögerungen veranlassen. Unter diesen Umständen ergeben sich sehr befriedigende Ausbeuten an Isogeraniumsäurenitril.

Semmler und der Eine von uns haben den Siedepunkt des Isogeraniumsäurenitrils unter 10 mm Druck früher bei 87—88° beobachtet. Barbier und Bouveault geben den Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 97° an. Auch wir haben oft einen etwas höher als 87—88°, nämlich um 90° liegenden Siedepunkt des Isogeraniumsäurenitrils unter 10 mm Druck beobachtet, was unseres Erachtens leicht erklärlich ist. Der Bildung cyclischer Verbindungen der Citralreihe aus den entsprechenden aliphatischen Verbindungen geht immer, wie mehrfach erläutert worden ist, eine mindestens partielle Hydrolyse der aliphatischen Verbindungen voraus. Auch Barbier und Bouveault haben diesen Thatbestand constatirt und ein durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser an das Geraniumsäurenitril entstandenes aliphatisches Additionsproduct isolirt, welches ein unter 10 mm Druck bei 152° siedendes Oel darstellt. Aus den Producten der Hydrolyse des aliphatischen Geraniumsäurenitrils entsteht durch Wasserabspaltung das cyclische Isogeraniumsäurenitril. Diesem haften leicht gewisse Mengen der Zwischenproducte an, welche seinen Siedepunkt erhöhen.

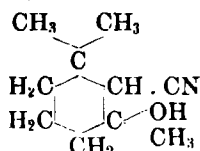
Wenn man die höher siedende Fraction des rohen Isogeraniumsäurenitrils, welche unter 10 mm Druck zwischen 95—130° übergeht, abkühlt, so erstarrt sie zum Theil krystallinisch. Die abgesogene, mit wenig kaltem Ligroin gewaschene und aus siedendem Ligroin umkrystallisirte Verbindung bildet blendend weisse Blättchen, welche bei 118° schmelzen. Sie ist durch Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung des Isogeraniumsäurenitrils entstanden, also nach der Formel  $C_{10}H_{17}NO$  zusammengesetzt; denn sie wird, mit alkoholischem Kali einige Zeit gekocht, quantitativ in Isogeraniumsäurenitril zurück verwandelt.

$C_{10}H_{17}NO$ . Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.

Gef. » 71.58, » 10.29, » 8.60.

Es ist bemerkenswerth, dass auch die doppelte Bindung in einer cyclischen Terpenverbindung, wie dem Isogeraniumsäurenitril, unter der Einwirkung von stärkeren Säuren Wasser addirt. Die dabei

entstehende Verbindung ist völlig gesättigt, sie nimmt in Eisessiglösung kein Brom mehr auf, es dürfte ihr demnach die Formel:



zukommen. Barbier und Bouveault haben das nämliche, durch Anfügung von Wasser an das Isogeraniumsäurenitril entstandene Product in kleinen Mengen erhalten. Wenn man das aliphatische Geraniumsäurenitril mit 65—70-procentiger Schwefelsäure in der Kälte reagiren lässt und das Reactionsproduct im Dampfstrom übertreibt, ist es nicht schwer, mindestens 10 pCt. des aliphatischen Geraniumsäurenitrils in die bei 118° schmelzende Verbindung umzuwandeln.

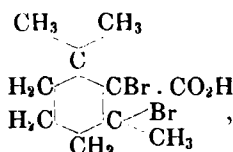
In der Einwirkung von Brom auf die ungesättigten Terpene besitzt man allerdings kein absolut zuverlässiges Mittel, um die Frage nach der Anzahl der darin vorhandenen doppelten Bindungen zu entscheiden.

Es unterliegt nicht dem mindesten Zweifel, dass das aliphatische Geraniumsäurenitril zwei doppelte Bindungen enthält; und doch werden von demselben z. B. in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur leicht nur zwei Atome Brom aufgenommen.

Es wurden z. B. zur Bromirung von aliphatischem Geraniumsäurenitril bis zum Auftreten der Bromfärbung 105.82 pCt. Brom verbraucht, während theoretisch bei Addition von zwei Atomen Brom 107.38 pCt. Brom erforderlich sind.

Das Isogeraniumsäurenitril verhält sich sogar gegen Brom beinahe wie eine gesättigte Verbindung; es nimmt in seinen Lösungen nur ausserordentlich langsam Brom auf.

Aus der Isogeraniumsäure haben Semmler und der Eine von uns<sup>1)</sup> ein Dibromid, die bei 121° schmelzende Dibromdihydroisogeraniumsäure,



in Chloroformlösung dargestellt; aber auch in diesem Falle geht die Bromaddition ausserordentlich langsam von Statten.

Isogeraniumsäurenitril enthält die Cyangruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden, welches im Ring zwischen einem dimethylirten und einem monomethylirten Kohlenstoffatom steht. Dass solche cyclische Nitrile

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2726.



sich ausserordentlich schwierig verseifen lassen. ist seit langer Zeit bekannt. So giebt z. B. A. W. v. Hofmann<sup>1)</sup> schon im Jahre 1885 an, dass er vergeblich versucht habe, aus dem Pentamethylbenzonitril durch Verseifen die zugehörige Säure darzustellen, welche erst später von O. Jacobsen<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Harnstoffchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Pentamethylbenzol gewonnen und in das Nitril A. W. v. Hofmann's umgewandelt worden ist. Aehnliche Verhältnisse sind von Victor Meyer und seinen Schülern später vielfach beobachtet und methodisch studirt worden.

Bereits Fr. W. Semmler und der Eine von uns haben constatirt<sup>3)</sup>, dass das Isogeraniumsäurenitril sich schwer verseifen lässt. Um die Verseifung desselben zu beschleunigen, haben wir diese Verbindung mehrere Tage mit wasserhaltigem Kaliumhydrat auf 160° erhitzt und sie dadurch zu 30—40 pCt. in ein bei 201° schmelzendes Amid umgewandelt, dem wir unter anderen Producten auch begegnet sind, als wir das aliphatische Nitril lange Zeit mit 50—60-procentiger Schwefelsäure behandelten. Das betreffende Amid ist von uns aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt und dadurch in langen weissen Nadeln erhalten worden.

$C_{10}H_{17}NO$ . Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.

Gef. » 72.06, » 10.24, » 8.57.

Das Amid ist ausserordentlich schwer weiter verseifbar; aber diese Thatsache ist bei der Stellung der Gruppe  $CO.NH_2$  in seinem Molekül durchaus nicht auffällig. Man begegnet der schwierigen Veränderlichkeit des Atomcomplexes, welcher an dem mittleren, zwischen dem monomethylirten und dimethylirten Kohlenstoffatom im Ring stehenden Kohlenstoffatome haftet, immer wieder. So lässt sich zum Beispiel die Isogeraniumsäure mittels der gewöhnlichen Methoden nicht verestern, und man muss den aliphatischen Geraniumsäureester durch Säuren invertiren, um zu der cyclischen Verbindung zu gelangen.

Dass Isogeraniumsäurenitril schliesslich doch verseifbar ist, haben auch Barbier und Bouveault<sup>4)</sup> festgestellt. Sie haben dabei eine uneres Erachtens sehr interessante Beobachtung gemacht. Sie haben nämlich dargethan, dass unter der bei 170° unter Druck erfolgenden Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Isogeraniumsäurenitril zwei isomere Isogeraniumsäureamide entstehen, von denen das eine leicht löslich in Aether und Benzol ist, unter 10 mm bei 208° siedet und bei 121° schmilzt, während das zweite von diesen Lösungsmitteln weniger aufgenommen wird, bei 202° schmilzt, also mit dem von uns gewonnenen Amid identisch ist, und unter 10 mm bei 165° leicht sublimirt.

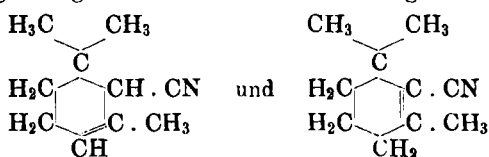
<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1825.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2727.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 1219.

<sup>4)</sup> loc. cit.

Diese beiden isomeren Amide weisen sehr bestimmt darauf hin, dass in dem flüssigen Isogeraniumsäurenitril ein Gemenge der beiden Nitrile:



vorliegt; denn in diesem Falle kann eine Raumisomerie in der Seitenkette, wie bei den beiden Spielarten des Jouvons, nicht in Betracht kommen. Wir gedenken diese beiden Amide eingehend zu untersuchen, um auch auf diesem Wege weiteren Einblick in die Isomerieverhältnisse der cyclischen Citralabkömmlinge zu erlangen. Barbier und Bouveault<sup>1)</sup> haben bereits gezeigt, dass Isogeraniumsäurenitril bei der Oxydation *αα*-*α*-Dimethylglutarsäure und *αα*-Dimethylbernsteinsäure liefert. Das Auftreten dieser beiden Verbindungen ist aber für die Entscheidung der soeben angeregten Frage ohne Bedeutung.

Berlin und Holzminden, im April 1898.

#### 154. P. Jacobson und Andrew Turnbull: Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen. VIII.

(Mitgetheilt von P. Jacobson.)

[Eingeg. am 13. April; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.]

An die Auffindung der Semidin-Umlagerung beim Benzol-azophenetol<sup>2)</sup> schloss sich eine systematische Untersuchung<sup>3)</sup> über das Verhalten der Homologen und Aethoxyl-Derivate des Benzol-azophenetols bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure an. Ein Ergebniss derselben fasste ich in dem Satze<sup>4)</sup> zusammen:

»Die Gegenwart eines zur Azogruppe orthoständigen Methyls oder Aethoxyls im Molekül eines Azophenoläthers bedingt eine »Erschwerung<sup>5)</sup> der Orthosemidin-Umlagerung.«

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 2727.

<sup>2)</sup> P. Jacobson (mit W. Fischer, C. Fertsch, F. Henrich, J. Klein), diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 689 (1893).

<sup>3)</sup> P. Jacobson, diese Berichte 26, 700 (1893); Ann. d. Chem. 287, 98 (1895).

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 287, 115.

<sup>5)</sup> Anmerkung: Nach den bisher mitgetheilten Versuchen schien es, dass in gewissen Fällen (vgl. No. 3, 4, 12, 13 und 16 in der Tabelle No. 1, Ann. d. Chem. 287, S. 106—109) durch den Orthosubstituenten die Orthosemidin-Bildung nicht nur erschwert, sondern völlig verhindert wird. Neuere