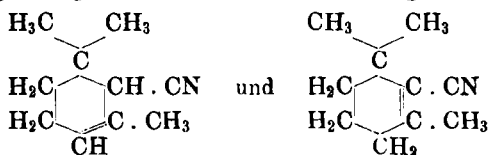


Diese beiden isomeren Amide weisen sehr bestimmt darauf hin, dass in dem flüssigen Isogeraniumsäurenitril ein Gemenge der beiden Nitrile:



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 Bouveault¹⁾ 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-azophenetol²⁾ schloss sich eine systematische Untersuchung³⁾ 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 Satze⁴⁾ zusammen:

»Die Gegenwart eines zur Azogruppe orthoständigen Methyls oder Aethoxyls im Molekül eines Azophenoläthers bedingt eine »Erschwerung⁵⁾ der Orthosemidin-Umlagerung.«

¹⁾ Diese Berichte 26, 2727.

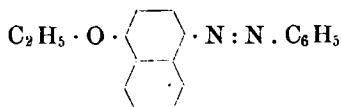
²⁾ P. Jacobson (mit W. Fischer, C. Fertsch, F. Henrich, J. Klein), diese Berichte 25, 992 (1892); 26, 681, 689 (1893).

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

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 115.

⁵⁾ 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

Man hätte hiernach erwarten können, dass die den genannten Substituenten — CH_3 und $\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ — zukommende Wirkung auch von einem zweiten Benzolkern ausgeübt wird, welcher sich an der entsprechenden Stelle anfügt, dass mithin auch beim Benzol-azo- α -naphtholäthyläther:



die Orthosemidin-Bildung zurückgedrängt wird¹⁾.

Versuche betreffs der Fälle No. 3 und 4 — Benzol-azo-*m*-kresetol und *o*-Toluol-azo-phenetol — haben mir indess gezeigt, dass auch hier Orthosemidine — und zwar in gar nicht unbeträchtlichen Mengen — gebildet werden. Auf ihre Abwesenheit bezw. die Gegenwart nur sehr geringer Mengen war früher daraus geschlossen, dass die rohe Umlagerungsbase beim Behandeln einer Probe ihrer salzsauren Lösung mit Nitrit eine klare oder nur sehr wenig getrübe Lösung lieferte (vgl. Ann. d. Chem. 287, S. 144, 160, 170); im Vertrauen auf diese Reaction — welche durch Controllversuche am Gemisch des *o*-Semidins aus Benzol-azo-phenetol und des *p*-Semidins aus *o*-Toluol-azo-phenetol geprüft worden war — wurde in jenen Fällen die »Ameisensäure-Trennung« (Ann. d. Chem. 287, S. 144) unterlassen. Ich habe nun aber neuerdings die Erfahrung gemacht, dass manche Orthosemidine im Gemisch mit Para-Semidinen bei der Nitritprobe ihre Anwesenheit nicht so rasch durch Trübung der diazotirten Lösung zu erkennen geben, vermuthlich weil sie nicht so prompt mit salpetriger Säure unter Aximidbildung reagiren. Es ist daher nothwendig, für die quantitative Aufarbeitung des Reductionsgemisches stets die Ameisensäure-Trennung durchzuführen. Bei Benutzung derselben ergab sich für die Reduction des Benzol-azo-*m*-kresetols unter den »normalen Bedingungen« (Ann. 287, S. 105, 110) in zwei Versuchen das folgende Resultat:

	Orthosemidin:	Parasemidin:	Spaltung:
I.	28 pCt.	24 pCt.	45 pCt.
II.	27 »	21 »	49 »

während ein neuer Versuch am Benzol-azo-phenetol

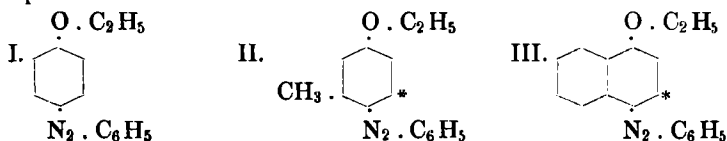
Orthosemidin: 45 pCt., Parasemidin: 17 pCt., Spaltung: 29 pCt. ergab. Auch diese neuen Zahlen zeigen mithin einen starken Rückgang des Orthosemidin-Betrages durch Einführung der orthoständigen Methylgruppe. Zu analogen Ergebnissen bin ich durch neue Versuche am *o*-Toluol-azo-phenetol gelangt, die zur Zeit von Hrn. Stud. Franz fortgeführt werden und später mitgetheilt werden sollen. Da in diesen beiden Fällen die oben angeführte Gesetzmässigkeit auch nach den neuen genaueren Versuchen bestehen blieb, wenn auch die Differenzen in den Zahlen gegenüber den ursprünglich zur Ableitung benutzten sehr viel geringer werden, so habe ich einstweilen geglaubt, von der Wiederholung der quantitativen Versuche für die Fälle Nr. 12, 13 und 16 noch Abstand nehmen zu dürfen.

¹⁾ Vgl. hierzu auch Victor Meyer, diese Berichte 28, 185 (1895).

Nun hat aber gerade an diesem Beispiel fast zu derselben Zeit, als ich mit W. Fischer am Benzol-azo-phenetol die neue Umlagerungsart der Hydrazo-Körper beobachtete, O. N. Witt mit Chr. Schmidt die Orthosemidin-Umlagerung festgestellt. Seine Untersuchungen¹⁾ zeigten, dass der Benzol-azo- α -naphtoläthyläther sehr reichlich ein Orthosemidin liefert, und ergaben keinerlei Anhaltspunkte dafür, dass daneben überhaupt ein Parasemidin gebildet wird.

Freilich sind die Versuche Witt's mit meinen Versuchen nicht direct vergleichbar, da wir nicht die gleichen Reductions-Bedingungen anwendeten. Bei den quantitativ durchgeführten Versuchen verfuhr ich stets derart²⁾, dass der Azokörper in alkoholischer Suspension allmählich in überschüssige salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen wurde; unter diesen Bedingungen wird also der durch Reduction des Azokörpers gebildete Hydrazokörper schon im Moment des Entstehens durch die Säure umgelagert. Witt reducirte zwar bei seinen ersten Versuchen auch mit salzsaurer Zinnchlorürlösung; später aber reducirte er den Azokörper zunächst mit Zinnchlorür allein ohne freie Salzsäure in alkoholischer Lösung und fügte erst, nachdem durch dieses Agens Entfärbung bewirkt — d. h. die Doppelstickstoff-Bindung aufgehoben — ist, freie Salzsäure hinzu.

Dass durch diese Verschiedenheit der Arbeitsweise der Reductionsverlauf wesentlich modificirt werden könnte, erschien recht wohl möglich. Es war daher wünschenswerth zu erfahren, wie die drei Azophenoläther:



unter gleichartigen Reductionsbedingungen sich verhalten. Die unten im ersten Abschnitt des experimentellen Theils mitgetheilten Versuche zeigen nun, dass auch unter den Witt'schen Reductionsbedingungen beim Benzol-azo-*m*-kresetol (Formel II) gegenüber dem Benzol-azo-phenetol (Formel I) die Orthosemidin-Bildung erheblich zurückgedrängt wird, während beim Benzol-azo- α -naphtoläther (Formel III) die Neigung zur Orthosemidin-Bildung ungeschwächt besteht.

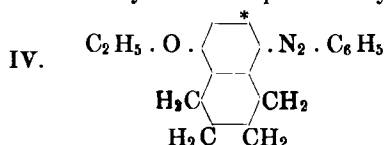
Zur Erklärung des der Orthosemidin-Bildung hinderlichen Einflusses, den die der Azogruppe benachbarte Methylgruppe ausübt, waren die räumlichen Verhältnisse der Moleküle herangezogen worden³⁾. Im Sinne dieser Auffassung würde also nach jenen Beobachtungen die Methylgruppe ein räumliches Hinderniss der Orthosemidin-Bildung bedingen, der an derselben Stelle sich anschliessende Benzolkern dagegen

¹⁾ O. N. Witt (mit Chr. Schmidt und H. v. Helmholt, diese Berichte 25, 1013 (1892); 27, 2351 (1894). ²⁾ Ann. d. Chem. 287, 105.

³⁾ Diese Berichte 26, 702. — Ann. d. Chem. 287, 121.

nicht. Es könnten z. B. durch die Methylgruppe die periodischen Bewegungen des benachbarten Stickstoffatoms bei Formel II so weit in der Richtung zu dem mit * bezeichneten Wasserstoffatom abgelenkt werden, dass bei relativ häufig eintretenden Configurationen die Auswechslung dieses Wasserstoffatoms gegen die Gruppe $NH \cdot C_6H_5$ durch das sich davor lagernde Stickstoffatom gehindert wird; der Benzolkern aber (Formel III) würde das Stickstoffatom nicht soweit zu dem mit * bezeichnetem Wasserstoffatom drängen, dass der für die Orthosemidin-Bildung erforderliche Eintritt der $NH \cdot C_6H_5$ -Gruppe an Stelle des letzteren erschwert wird.

Nun wird wohl allgemein nach Baeyer's Vorgang¹⁾ angenommen, dass durch Hydrirung eine beträchtliche räumliche Erweiterung des Benzolringes stattfindet. Verknüpft man die obigen Erwägungen mit dieser Anschauung, so erschien die Frage interessant, wie sich der Benzol-azo-*ar*-tetrahydro- α -naphtholäthyläther:



verhalten würde. Man konnte erwarten, dass der durch Hydrirung erweiterte Benzolkern das Stickstoffatom weiter zu dem mit * bezeichneten Wasserstoffatom hinüberdrängen und den Austausch des letzteren daher wieder erschweren würde.

Die Versuche, welche durch diese Fragestellung angeregt wurden, sind im Folgenden beschrieben. Ihr Ergebniss entsprach der eben begründeten Vermuthung. Im Gegensatz zu dem Benzol-azo- α -naphtholäthyläther (Formel III), welcher reichlich ein Orthosemidin, aber kein Parasemidin liefert, entsteht unter den gleichen Reductionsbedingungen aus dem Benzol-azo-tetrahydronaphtholäthyläther (Formel IV) in erheblicher Menge ein Parasemidin, während der Betrag der Orthosemidin-Bildung stark vermindert wird.

Die Zahlen, welche das Verhalten der vier in Betracht kommenden Azophenoläther erkennen lassen, mögen zur besseren Uebersicht hier schon zusammengestellt werden.

	Ortho- semidin	Para- semidin	Spaltung	Procente des Orthosemi- dins, bezogen auf die Gesamtmenge der Um- lagerungs-Basen
I. Benzol-azo-phenetol	57 pCt.	13 pCt.	25 pCt.	81 pCt.
II. » » - <i>m</i> -kresetol	32 »	32 »	32 »	50 »
III. » » - α -naphthol- äthyläther	64 »	0	18 »	100 »
IV. Benzol-azo- α -tetrahydro- naphtholäthyläther	41 »	38 »	16 »	52 »

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 245, 126 (1888).

Man ersieht aus ihnen (vgl. namentlich die letzte Verticalspalte), dass der hydrirte Azonaphtoläther in seinem Verhalten wesentlich von dem unhydrirten abweicht, aber mit dem Benzol-azo-*m*-kresetol ziemlich übereinstimmt. Es ist dies ein neues Beispiel für jene allgemeine, von Bamberger erkannte und durch ein reiches Versuchsmaterial erläuterte Erscheinung, dass die in einem Kern völlig hydrirten Naphtalin-Derivate sich im Gegensatz zu den nicht hydrirten Naphtalin-Körpern den entsprechenden Abkömmlingen von Benzol-Homologen gleichartig verhalten.

Zugleich darf man wohl in diesem Befund eine neue Stütze für die sterische Deutung der Reactions-Erschwerung (bei der Semidin-Umlagerung und bei ähnlichen Fällen¹⁾) erblicken.

Die Versuche, die im Folgenden beschrieben sind, wurden — soweit sie das qualitative Verhalten des Benzol-azo-tetrahydronaphtoläthyläthers und die Charakterisirung der aus ihm entstehenden Reductionsproducte betreffen — von Hrn. Andrew Turnbull 1895 bis 1896 im Heidelberger Universitäts-Laboratorium ausgeführt²⁾. Die quantitativen Versuche hat später im I. Berliner Universitäts-Laboratorium mein Assistent Hr. Dr. A. Steinbrenk durchgeführt, dem ich für seine sorgfältige Hülfe an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

I. Quantitative Versuche über das Verhalten des Benzol-azo-phenetols, Benzol-azo-*m*-kresetols und Benzol-azo- α -naphtoläthyläthers bei der Reduction unter den Witt'schen Bedingungen.

Die Reduction wurde in allen drei Fällen folgendermaassen ausgeführt³⁾:

Zu einer Suspension von 5 g des Azophenoläthers in 10 ccm Alkohol wurden 9 g krystallisirtes Zinnchlorür auf einmal hinzugesetzt. Das sich von selbst erwärmende Gemisch wurde wiederholt durchgeschüttelt und dann, wenn von selbst keine Erwärmung mehr eintritt, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, endlich noch 10 Minuten auf dem siedenden Wasserbade am Steigrohr erhitzt. Man liess dann abkühlen, fügte 40 ccm 12-procentiger Salzsäure hinzu und liess 2 Stunden stehen.

Die Analyse des Reductionsgemisches geschah in den Fällen A und B derart, dass man die entstandenen Basen durch Uebersättigen

¹⁾ Vgl. die Uebersicht in Ann. d. Chem. 287, 118. — Vgl. ferner Busch, Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 373 (1895); 53, 414 (1896) — Paal, ebenda 54, 258 (1896). — Anschütz, diese Berichte 30, 221 (1897). — Bischoff, ebenda 2478, 2772. — Scholtz, diese Berichte 31, 414, 627 (1898).

²⁾ Ausführlichere Darstellung vgl. in der Dissertation desselben: Heidelberg 1897.

³⁾ Vgl. O. N. Witt und v. Helmholtz, diese Berichte 27, 2352 (1894).

mit Natronlauge, Ausäthern, Trocknen und Abdestilliren des Aethers zunächst insgesamt abschied, ihr Gemisch dann durch Vacuumdestillation in Spaltungsbasen und Umlagerungsbasen trennte und die letzteren endlich der »Ameisensäure-Trennung« unterwarf¹⁾. Bei der Ameisensäure-Trennung wurde nicht nur der basische Theil der Formylierungsproducte (Methenylverbindung des *o*-Semidins), sondern auch der nichtbasische Theil gewogen; letzterer wurde als Diformyl-Verbindung des *p*-Semidins in Rechnung gezogen²⁾.

A. Benzol-azo-phenetol.

10 g Substanz lieferten 2.47 g Spaltungsbasen (Sdp. 90—105° bei 14 mm) und 7.21 g Umlagerungsbasen (Sdp. 222—230° unter 13 mm). — 2.0292 g des Umlagerungsbasen-Gemisches gaben 1.6691 g Methenylverbindung des *o*-Semidins und 0.5926 g Diformylverbindung des *p*-Semidins.

Gefunden: 57 pCt. *o*-Semidin, 13 pCt. *p*-Semidin, 25 pCt. Spaltung.

B. Benzol-azo-*m*-kresetol.

Versuch I: 10 g Substanz: 3.27 g Spaltungsbasen (Sdp. 80—150° unter 20 mm Druck) und 6.38 g Umlagerungsbasen (Sdp. 225—245° unter 20 mm Druck). — 2.0119 g Umlagerungsbasengemisch: 1.0334 g Methenylverbindung und 1.2060 g Diformylverbindung.

Versuch II: 10 g Substanz: 3.20 g Spaltungsbasen und 6.56 g Umlagerungsbasen. — 2.2597 g Umlagerungsbasengemisch: 1.1456 g Methenylverbindung und 1.4244 g Diformylverbindung.

Gefunden: I. 31 pCt. *o*-Semidin, 31 pCt. *p*-Semidin, 33 pCt. Spaltung.

» II. 32 » » 34 » » 32 » »

Das gleiche Verfahren der Analyse konnte leider für den

C. Benzol-azo-*u*-naphtholäthyläther

nicht befolgt werden, da die Umlagerungsbasis selbst sowohl wie das Product der Einwirkung von Ameisensäure auf dieselbe in Aether (auch in Benzol) zu schwer löslich ist, um ausgeschüttelt werden zu können. Man musste sich in diesem Falle darauf beschränken, den Spaltungsbetrag durch Wasserdampf-Destillation³⁾ zu bestimmen, das Orthosemidin⁴⁾, soweit es sich als Chlorhydrat abschied, zu wägen und durch qualitative Reactionen zu zeigen, dass ein Parasemidin in irgend beträchtlicher Menge nicht vorhanden ist.

Versuch I: 5 g Substanz wurden in der oben angegebenen Weise reducirt; der in dem Reductionsgemisch gebildete Niederschlag wurde dann

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. **287**, 143—146.

²⁾ Ebenda S. 133.

³⁾ Vgl. Ann. d. Chem. **287**, 146.

⁴⁾ Zur Charakteristik desselben sei hier noch erwähnt, dass die ihm entsprechende freie Stilbazoniumbase, C₃₉H₂₆N₂O₂, von welcher Witt und Schmidt (diese Berichte **25**, 1017) das Chlorhydrat beschrieben haben, aus Chloroform nach Zusatz von Alkohol in intensiv gelben rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 175—178° krystallisirt. (Ber. Procente: N 5.98, gef. 5.63.)

von der Flüssigkeit (Mutterlauge I) durch Filtration getrennt, mit 200 ccm kochendem Wasser behandelt, nach dem Abkühlen wieder abfiltrirt (Mutterlauge II) und dann getrocknet. Er wog jetzt 3.6 g, war zinnfrei und erwies sich als reines Chlorhydrat des Orthosemidins¹⁾; seine salzsaure Lösung gab mit Natriumnitrit zunächst eine tiefrothe Färbung und hellte sich dann nach kurzer Zeit unter Trübung auf; mit Ammoniak behandelt, gab er direct das freie Orthosemidin mit dem richtigen Schmelzpunkt 166—167°. — Proben der Mutterlaugen, mit der Nitritreaction nach dem Entzinnen geprüft, zeigten keine Spur von der reinen blauen Färbung²⁾ eines paraäthoxylirten Parasemidins³⁾. — Die beiden Mutterlaugen wurden vereinigt, mit Natronlauge übersättigt und der Wasserdampfdestillation unterworfen: das Destillat, mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, gab einen Rückstand von 1.2 g (Chlorhydrate des Anilins und Amidonaphtoläthers).

Gefunden: 64 pCt. *o*-Semidin, 19 pCt. Spaltung.

Versuch II: Angewendet 5 g. — Nach beendigter Reduction wurde direct alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt: das Destillat lieferte 1.05 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. Im Rückstand blieb die Umlagerungsbasis in filtrirbarer Form: sie wurde filtrirt und zur Trennung von Zinnoxiden in Benzol aufgenommen; die mit Kaliumcarbonat getrocknete Benzollösung wurde dann wieder abdestillirt, der Rückstand mit 10 Theilen Ameisensäure gekocht, die Formylierungsproducte nach dem Eingiessen in Wasser durch Neutralisiren mit Soda vollkommen abgeschieden. War nun ein Parasemidin zugegen, so mussten beim Digeriren dieser Formylierungsproducte mit warmer verdünnter Salzsäure — da die Formylderivate der Parasemidine unter diesen Bedingungen leicht verseift werden — Lösungen erhalten werden, welche mit Nitrit die Parasemidin-Reaction zeigten. Diese Reaction trat indess nicht ein. In dieser Form musste diese Probe empfindlicher sein, als in der bei Versuch I benutzten, da die mit Nitrit ebenfalls unter Färbung reagirenden Basen — Amidonaphtoläther und das Orthosemidin — die Reaction jetzt nicht mehr stören konnten (ersterer war durch die Wasserdampfdestillation entfernt, letzteres in die mit Nitrit nicht reagirende und durch Salzsäure nicht spaltbare Methenylverbindung verwandelt).

Gefunden: 0 pCt. *p*-Semidin, 17 pCt. Spaltung.

II. Gewinnung des Benzol-azo-*ar*-tetrahydro- α -naphtoläthyläthers

Zur Darstellung des *ar*-Tetrahydro- α -naphtols benutzten wir die Angaben von Bamberger und Bordt⁴⁾. Doch erhielten wir

¹⁾ Entsprechend den Angaben von Witt und v. Helmholtz, diese Berichte 27, 2352. ²⁾ Ann. d. Chem. 287, 130.

³⁾ Die Mutterlauge I giebt hierbei eine schmutzig grünblaue Färbung und darauf einen ebenso gefärbten Niederschlag. Dieses Verhalten rührt aber von der Gegenwart des Amido- α -naphtoläthers her, für welchen diese Reaction schon von Grandmougin und Michel, diese Berichte 25, 980, angegeben ist. Die Reaction ist für den Geübten garnicht zu verwechseln mit einer Parasemidin-Nitritreaction.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 215 (1896).

durch einmalige Hydrirung stets ein Product, welches noch unhydrirtes α -Naphтол beigemengt enthielt; es zeigte sich dies an der Grünfärbung mit nitrihaltiger Schwefelsäure¹⁾ und an dem zu hohen²⁾ Schmelzpunkt (ca. 74° statt 68—69°). Ein reines Product vom Schmp. 68°, das sich mit nitrihaltiger Schwefelsäure nicht grün färbt, erhielten wir in einer Ausbeute von 65—70 pCt., als wir — der folgenden Vorschrift entsprechend — den Hydrirungsprocess zweimal wiederholten.

Eine kochende Lösung von 50 g käuflichem α -Naphтол in 1050 g wasserfreiem Amylalkohol lässt man zunächst unter den von Bamberger und Müller³⁾ für die Hydrirung des β -Naphtylamins angegebenen Bedingungen zu 90 g Natrium hinzufliessen. Nachdem die letzten Natriumpartikel aufgelöst sind, wozu ca. $\frac{3}{4}$ Stunden erforderlich sind, wird die heisse Flüssigkeit unter Umrühren in ca. 200 ccm kaltes Wasser gegossen, und die Amylalkoholschicht von der wässrigen alkalischen Schicht getrennt. Der Amylalkohol wird jetzt im Oelbad abdestillirt, bis der Dampf die Temperatur 130° zeigt. Der hiernach zurückbleibenden, wasserfreien, amyalkoholischen Lösung wird eine Quantität wasserfreien Amylalkohols, der abdestillirten Menge entsprechend, ca. 150 ccm, wiederum hinzugefügt, und diese Lösung ganz wie die vorherige behandelt, d. h. kochend heiss zu 90 g Natrium hinzugefügt und erhitzt, bis alles Natrium sich auflöst. Dann giesst man wieder heiss in 200 ccm kaltes Wasser und hebt die Amylalkoholschicht ab⁴⁾, worauf man nun die amyalkoholische Lösung im Oelbad derart möglichst vollkommen abdestillirt, dass, was etwa bei 130° übergeht, besonders aufgefangen und für eine neue Reduction als Lösungsmittel angewandt wird. Der gelbe Rückstand enthält noch eine beträchtliche Menge Amylalkohol; nachdem letzterer durch Einleiten eines Wasserdampfstromes entfernt ist, säuert man mit Schwefelsäure an, bläst das Tetrahydro- α -Naphтол durch Wasserdampf ab und erhält es im Destillat in Form weisser Blättchen. Das Wasser des Destillats wendet man zweckmässig bei einer späteren Operation im Dampfkessel statt frischen Wassers an.

Das Benzol-azo-*ar.*-tetrahydro- α -naphтол, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_{10} \cdot OH$, ist schon von Bamberger und Bordt⁵⁾ gelegentlich dargestellt, aber nicht eingehender charakterisirt. Wir erhielten es, indem wir eine Diazolösung aus 12.56 g Anilin, 39 g 37-procentiger Salzsäure, 10.02 g $NaNO_2$ und 500 g Wasser zufließen liessen zu einer Lösung von 20 g Tetrahydronaphтол und 30 g Aetznatron in

1) Ebenda 216.

2) Dass eine Beimengung von α -Naphтол den Schmelzpunkt des Tetrahydronaphтоls erhöht, wurde durch besonderen Versuch controllirt.

3) Diese Berichte 21, 850 (1888).

4) Nach dieser zweiten Hydrirung lohnt es sich, die alkalische wässrige Schicht zu verarbeiten; Wasserdampf wurde hindurchgeleitet, bis sie amyalkoholfrei war; dann wurde sie mit Schwefelsäure angesäuert, Wasserdampf wieder durchgeleitet und das Destillat mit dem betreffenden Destillat der Hauptmenge zusammen verarbeitet.

5) Diese Berichte 23, 216 (1890).

600 ccm Wasser und über Nacht stehen liessen. Man filtrirt dann von dem entstandenen braunen Niederschlag, digerirt letzteren, nachdem man ihn zunächst in wenig Alkohol gelöst hat, mit warmer verdünnter Natronlauge einige Stunden und filtrirt wieder. In die Filtrate — über den Rückstand vgl. unten — leitet man Kohlensäure und gewinnt so 23 g des rohen Azokörpers, der nun durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Die Verbindung zeigt eigenthümliche Krystallisationserscheinungen; bald erhält man sie in rothgelben Stäbchen, bald — wie Bamberger und Bordt angeben — in metallglänzenden, cantharidengrünen Täfelchen. Beide Formen schmelzen bei 144—145°; doch beobachtet man bei den cantharidengrünen Krystallen, dass sie vorher — bei etwa 100° — ihren Metallglanz zu verlieren beginnen und bei 120° schon völlig orangeroth erscheinen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Ligroin; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit tief braunrother Farbe.

0.1680 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 751 mm).

0.1502 g Sbst.: 0.0852 g H₂O, 0.4218 g CO₂.

C₁₆H₁₆N₂O. Ber. C 76.12, H 6.36, N 11.14.

Gef. » 76.32, » 6.32, » 11.23.

Unserem Zweck konnte die Verbindung nur dienen, wenn sie ein Para-Oxyazo-Körper war. Da in der Naphtalin-Reihe jetzt mehrfach auch bei freier Para-Stellung die Bildung von Ortho-Oxyazokörpern beobachtet ist¹⁾, so musste die Para-Stellung erst nachgewiesen werden. Wir reducirten daher eine Probe mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, entzinnten die Lösung des ausgeschiedenen Zindoppelsalzes (von Amido-tetrahydronaphtol) mit Schwefelwasserstoff und oxydirten dann mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden nun reichlich die gelben Nadeln des Tetrahydro- α -naphtochinons von Bamberger und Lengfeld²⁾ erhalten, die nach dem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 55.5° schmolzen.

0.1498 g Sbst.: 0.0878 g H₂O, 0.4064 g CO₂.

Ber. C 74.08, H 6.19.

Gef. » 73.94, » 6.53.

Die Para-Stellung ist damit erwiesen.

Der durch Alkali nicht in Lösung gebrachte Rückstand (s. oben), der bei der Combination erhalten war, enthält ein Tetrahydronaphtol-disazobenzol, C₁₀H₉(OH)(N₂.C₆H₅)₂. Dasselbe wird durch Krystallisation aus Eisessig rein erhalten, schmilzt bei 156°

¹⁾ Vgl. Bamberger u. Meimberg, diese Berichte 28, 1888 (1895). — Gattermann u. H. Schulze, diese Berichte 30, 55 (1897).

²⁾ Diese Berichte 23, 1131 (1890).

und ist in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem Benzol sehr leicht, in kaltem Eisessig wenig, in heissem Eisessig leicht löslich.

0.1785 g Sbst.: 25.2 ccm N (19°, 736 mm).

0.2662 g Sbst.: 0.1390 g H₂O, 0.7216 g CO₂.

C₂₂H₂₀N₄O. Ber. C 74.13, H 5.63, N 15.77.

Gef. » 73.92, » 5.81, » 15.71.

Die Aethylierung des Benzol-azo-tetrahydronaphtols begegnet nicht solchen Schwierigkeiten, wie diejenige des nicht hydrirten Azokörpers¹⁾. Man löst 25 g der Verbindung in einer Lösung von 2.5 g Natrium in 225 ccm Alkohol auf, fügt 15.6 g Jodäthyl hinzu, erhitzt etwa 3 Stunden unter Rückfluss, setzt nochmals eine Lösung von 0.8 g Natrium in Alkohol und 5.2 g Jodäthyl hinzu und erhitzt wiederum 2 Stunden. Giesst man nun in 200 ccm kaltes, mit etwas Alkali versetztes Wasser ein, so fällt der Benzol-azo-*ar*-tetrahydro- α -naphtoläthyläther, C₈H₅.N₂.C₁₀H₁₀.O.C₂H₅, fast quantitativ aus. Er krystallisirt aus Alkohol in goldglänzenden, orangerothen Balken, schmilzt bei 91.5° und ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich; in concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tief braunrother Farbe.

0.2512 g Sbst.: 23.0 ccm N (25°, 744 mm).

0.2092 g Sbst.: 0.1389 g H₂O, 0.5893 g CO₂.

C₁₈H₂₀N₂O. Ber. C 77.09, H 7.16, N 10.02.

Gef. » 76.81, » 7.40, » 10.00.

III. Reduction des Benzol-azo-*ar*-tetrahydronaphtoläthyläthers und Isolirung der Reductionsproducte.

Die Reduction wurde in der im Abschnitt I angegebenen Weise ausgeführt. Nach zweistündigem Stehen wurde die klare Flüssigkeit (Mutterlauge I) von dem harzigen, zinnhaltigen Niederschlag abgossen. Letzterer enthält fast die ganze Menge der Umlagerungsbasen.

Zur Trennung der beiden darin enthaltenen Semidine erwies sich nach vielen vergeblichen Versuchen eine Methode als brauchbar, deren Princip darauf beruht, dass sich das Chlorhydrat des Orthosemidins beim Kochen mit Wasser im Gegensatz zu dem Chlorhydrat des Parasemidins leicht dissociirt. Wenn man daher jenen zinnhaltigen Niederschlag mit Wasser kocht, so scheidet sich, nachdem vorübergehend Lösung stattgefunden hat, ein Niederschlag ab, der — nach dem Erkalten filtrirt — aus freiem Orthosemidin und salzsaurem Parasemidin besteht und daneben eine beträchtliche Menge von Zinnoxid enthält. Diesem Niederschlag kann man zunächst das freie Orthosemidin durch Auskochen mit Ligroin, darauf das salzsaure Parasemidin durch Auskochen mit Wasser entziehen.

¹⁾ Vgl. O. C. Witt u. Schmidt, diese Berichte 25, 1013 (1892). — O. N. Witt u. Dedichen, diese Berichte 30, 2655 (1897.)

Die Ausführung der Methode gestaltete sich folgendermassen.

Der zinnhaltige Niederschlag, welcher bei zwei mit je 5 g des Aethers angestellten Reductionsversuchen erhalten war, wurde in 400 ccm kochendem Wasser aufgelöst und damit etwa $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein weisser, theilweise krystallinischer Niederschlag, welcher immer mehr gallertartig wird, aus; nach dem Abkühlen wurde derselbe abfiltrirt. Die Filtration geschah — da der Niederschlag sich an der Saugpumpe als fast unfiltrirbar erwies, und da andererseits wegen der Oxydirbarkeit der Basen längere Berührung mit der Luft vermieden werden musste, — durch ein zur Aufnahme der gesammten Flüssigkeit genügend grosses Faltenfilter innerhalb einer mit Kohlensäure gefüllten Glasglocke. Nach etwa 24 Stunden war die Flüssigkeit (Mutterlauge II, vergl. unten) durchgelaufen. Der Filterinhalt wurde zunächst auf einen Thonteller gestrichen, dann auf dem Wasserbade getrocknet, endlich successive mit kleinen Mengen Ligroïn ausgekocht, bis nichts mehr in Lösung ging; der hierbei bleibende Rückstand wiegt nach dem Trocknen 9.1 g, während 1.5 g ganz reines Orthosemidin vom Schmp. 168—169° aus der Ligroïnlösung auskrystallisirt. Der unlöslich gebliebene Rückstand¹⁾ wurde mit Alkohol benetzt, dann mit 500 ccm heissem Wasser übergossen und kurze Zeit aufgeköcht. Der jetzt noch unlöslich gebliebene Rückstand wurde dann wieder mit etwas kochendem Wasser behandelt, bis nichts mehr in Lösung übergeht; schliesslich bleiben nur Zinnoxide im Gewicht von 5.2 g zurück. Die hierbei erhaltene wässrige Lösung, welche das Chlorhydrat des Parasemidins enthält, wird nach dem Erkalten mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von neutralem Natriumsulfit versetzt und bis zum folgenden Tage stehen gelassen. Hierdurch wird das Parasemidin in Form farbloser Nadeln in einer Menge von 2.6 g abgeschieden; nach einmaliger Krystallisation aus Ligroïn ist es völlig rein.

Als Spaltungsproduct war neben Anilin der *p*-Amido-*ar*-tetrahydronaphtholäthyläther, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, zu erwarten. Zur Isolirung dieser Verbindung wurden die Mutterlauge I und II (s. oben) alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Die Verbindung schied sich im Destillat theilweise krystallinisch ab, theils blieb sie gelöst und wurde durch Ausäthern, Abdestilliren des Aethers

¹⁾ Es ist zweckmässig, sich zunächst davon zu überzeugen, dass derselbe jetzt ganz frei von *o*-Semidin ist. Zu diesem Zweck löst man eine kleine Probe in verdünnter Salzsäure und stellt die Nitritreaction an, bei welcher sich nun keine Trübung der Flüssigkeit einstellen darf. Sollte dies aber doch der Fall sein, was uns nur bei einem einzigen Versuche begegnet ist, so muss man den Rückstand in der oben beschriebenen Weise noch einmal mit heissem Wasser behandeln, dann den Niederschlag mit Ligroïn extrahiren.

und Anreiben des Rückstandes mit kaltem Wasser erhalten. Sie krystallisirt aus Petroläther in langgestreckten, farblosen Nadeln, schmilzt bei 60° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther. Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Nitrit eine nicht sehr intensive Lilafärbung, die allmählich unter Trübung der Flüssigkeit verblasst, mit Eisenchlorid keine auffallende Färbung. Die wässrige Lösung giebt mit Chlorkalklösung schwach röthliche Färbung. Beim Kochen mit Chromsäuremischung tritt stechender Chinogeruch auf.

0.2058 g Subst.: 13.3 ccm N (15°, 743 mm).

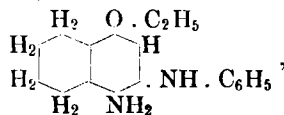
0.1626 g Subst.: 0.1333 g H₂O, 0.4529 g CO₂.

C₁₂H₁₇NO. Ber. C 75.36, H 8.92, N 7.35.

Gef. » 75.97, » 9.13, » 7.40.

IV. Eigenschaften und Derivate des Ortho-Semidins.

Das Orthosemidin,



das unter Benutzung der üblichen Numerirung des Naphtalinkernes als Amido-4-Anilido-3-äthoxy-1-naphtalintetrahydrür-5, 6, 7, 8 bezeichnet werden kann, krystallisirt aus Ligroin in hübschen, farblosen Blättchen oder Nadeln, die sich an der Luft allmählich rosa färben. Es schmilzt bei 168—169° und ist in Ligroin ziemlich schwer, auch in Aether nicht leicht, in Alkohol mässig, in Benzol leicht löslich. Die verdünnte, salzsaure Lösung giebt mit Nitrit eine rothviolette Färbung und nach kurzer Zeit starke Trübung; die Färbung verschwindet nach mehrstündigem Stehen unter Abscheidung eines rothen Niederschlages. Eisenchlorid bewirkt in der verdünnten salzsauren Lösung eine rothviolette Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure in orange übergeht; nach kurzer Zeit wird die Lösung hellgelb unter Abscheidung des unten beschriebenen Anilido-tetrahydronaphtochinons.

0.2010 g Subst.: 17.6 ccm N (18°, 756 mm).

0.2211 g Subst.: 0.1626 g H₂O, 0.6149 g CO₂.

C₁₈H₂₂N₂O. Ber. C 76.54, H 7.82, N 9.96.

Gef. » 76.42, » 8.19, » 10.06.

Das Azimid dieses Orthosemidins, C₁₀H₉(O · C₂H₅) $\begin{array}{l} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N} : \text{N} \end{array}$

— in üblicher Weise¹⁾ unter Benutzung von Amylnitrit bereitet — krystallisirt aus Alkohol in farblosen, schiefwinkligen Tafeln, schmilzt

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 130.

reits angegebenen Bedingungen sichergestellt¹⁾. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in leichten, braunrothen, glänzenden Flittern mit metallischem Reflex, schmilzt bei 164⁰, giebt beim weiteren Erhitzen einen violetten Dampf und sublimirt ohne erhebliche Verkohlung. Es ist in kaltem Eisessig leicht, in Aether ziemlich schwer, noch schwerer in Ligroin, dagegen leicht in Benzol und Chloroform löslich; seine Lösungen sind tiefroth gefärbt. Giebt man zu der aus alkoholischer Lösung mit Wasser milchig gefällten Substanz Natronlauge hinzu, so löst sich die Substanz im ersten Augenblick unter intensiver blauer Färbung, dann aber folgt rasch Entfärbung unter Ausscheidung eines rothen Niederschlages. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiver blauer Färbung auf; beim gelinden Erwärmen verschwindet die blaue Färbung, um beim stärkeren Erwärmen einer rothen Färbung Platz zu machen.

0.1383 g Sbst.: 6.7 ccm N (16⁰, 761 mm).

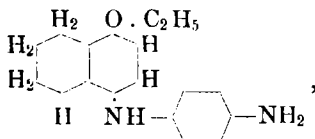
0.1864 g Sbst.: 0.1030 g H₂O, 0.5170 g CO₂.

C₁₆H₁₅NO₂. Ber. C 75.84, H 5.94, N 5.55.

Gef. » 75.65, » 6.15, » 5.66.

V. Eigenschaften und Derivate des Para-Semidins.

Das Parasemidin,



welches als *p*-Amidophenyl-*p*-Aethoxytetrahydro-*ar.*-*α*-naphthyl-Amin bezeichnet werden kann, krystallisirt aus Ligroin in farblosen Stäbchen, schmilzt bei 87–88⁰ und löst sich leicht in Alkohol, mässig in Aether, sehr leicht in Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. An der Luft färbt es sich bläulich; sein Sulfat ist in kaltem Wasser sehr schwer, sein Chlorhydrat leichter löslich.

0.1899 g Sbst.: 16.5 ccm N (16⁰, 752 mm).

0.3760 g Sbst.: 0.2664 g H₂O, 1.0597 g CO₂.

C₁₅H₂₂N₂O. Ber. C 76.54, H 7.82, N 9.96.

Gef. » 76.86, » 7.89, » 10.02.

Die Base wird als Parasemidin durch die folgenden Reactionen und Umwandlungen charakterisirt²⁾:

1. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Nitrit zuerst eine tiefe, rein blaue Färbung, die auf Zusatz von mehr Nitrit sofort einen grünlichen Stich annimmt und dann in reines Goldgelb umschlägt, ohne dass Trübung eintritt.

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem 287, 136, 139.

²⁾ Vgl. hierzu Ann. d. Chem. 287, S. 129 ff.

2. Eisenchlorid giebt in der verdünnten salzsauren Lösung eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von concentrirter Salzsäure durch grün in goldgelb umschlägt.

3. Durch Kochen der Base mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure tritt der stechende Chinongeruch sehr stark hervor.

4. Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd in kalter ätherischer Lösung entsteht eine rothe Lösung. Nach Verdampfen des Aethers löst sich der rothe Rückstand in Eisessig mit tiefblauer Färbung; diese Lösung wird nach Zusatz von Zinkstaub entfärbt und färbt sich — vom Zinkstaub filtrirt — an der Luft wieder.

5. Kocht man die Base mit 3–4 Theilen Eisessig 10 Stunden unter Rückfluss, so fällt auf Wasserzusatze ein Monacetylderivat, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, aus. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in hübschen farblosen Blättchen, schmilzt bei $177-178^{\circ}$ und löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin.

0.1868 g Sbst.: 14.4 ccm N (18° , 735 mm).

$C_{20}H_{24}N_2O_2$. Ber. N 8.67. Gef. N 8.60.

6. 0.6 g der Base wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluss mit einer Mischung von 3 g Schwefelkohlenstoff und 3 g Alkohol gekocht. Nach etwa 5 Stunden wurde etwas mehr einer Mischung von gleichen Mengen Schwefelkohlenstoff und Alkohol hinzugefügt, und das Kochen noch 5 Stunden fortgesetzt. Schon in der Hitze scheidet sich als farblose krystallinische Substanz der Sulfoharnstoff, $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_{10} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$, ab. Aus Chloroform-Lösung wird derselbe durch Alkohol in Blättchen gefällt. Er schmilzt bei 201° und ist in Alkohol äusserst schwer, in Ligroin und Aether schwer, in Benzol mässig, in Chloroform leicht löslich. Kocht man ihn — in Alkohol suspendirt — mit Quecksilberoxyd, so schwärzt sich das Quecksilberoxyd, während sich die Lösung blau färbt.

0.1235 g Sbst.: 0.0480 g $BaSO_4$.

$C_{37}H_{42}N_4O_2S$. Ber. S 5.29. Gef. S 5.34.

VI. Quantitative Versuche über das Verhalten des Benzol-azo-*ar*-tetrahydro- α -naphtoläthyläthers bei der Reduction.

Die Reduction wurde, wie in Abschnitt I (S. 894) angegeben ist, ausgeführt. Die Analyse des Reductionsgemisches musste in etwas modificirter Form ausgeführt werden, da die Umlagerungsbasen in diesem Fall ihrer Schwerlöslichkeit wegen nicht ausgeäthert werden können. Man verfuhr folgendermaassen:

5 g Substanz wurden reducirt; die Mischung wurde dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis das Destillat mit Chlorkalk keine Rosafärbung mehr zeigte; dazu war es

nöthig, etwa 2 L abzudestilliren; die im Destillat befindlichen Spaltungsbasen wurden nach dem Eindampfen mit Salzsäure als Chlorhydrate gewogen. Im Destillationskolben befinden sich die Umlagerungsbasen fast völlig zu einem wachsartigen Kuchen zusammengeballt; man filtrirte ab, schüttelte das Filtrat wiederholt mit Benzol durch, löste dann unter Erwärmen in dieser Benzollösung auch den Filtrerrückstand auf, trocknete die Benzollösung über Kaliumcarbonat, destillirte sie ab, entfernte die letzten Reste des Benzols — so gut es ging — durch zeitweises Evacuiren bei 120—130° und unterwarf dann den gesammten Rückstand der »Ameisensäure-Trennung«.

Zwei Versuche ergaben folgendes Resultat:

I. 0.94 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. — 2.52 g Diformylverbindung des *p*-Semidins. — 2.06 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

II. 1.08 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen. — 2.05 g Diformylverbindung des *p*-Semidins. — 2.16 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

Gefunden I: 40 pCt. *o*-Semidin, 42 pCt. *p*-Semidin, 15 pCt. Spaltung.

» II: 42 » » 34 » » 17 » »

Mittel: 41 pCt. *o*-Semidin, 38 pCt. *p*-Semidin, 16 pCt. Spaltung.

Berlin, April 1898.

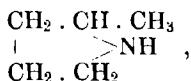
155. Gottfried Fenner und Julius Tafel:

Ueber 2-Methylpyrrolidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. März.)

Das 2-Methylpyrrolidin,



hat zuerst der Eine von uns ¹⁾ durch Reduction des intramolekularen Anhydrids der γ -Amidovaleriansäure in amyalkoholischer Lösung mit Natrium erhalten, und aus diesem Reductionsproduct wurden dann zur näheren Charakterisirung der Base von Neugebauer und Tafel ²⁾ einige Salze dargestellt. Später hat G. Merling ³⁾ die Ansicht ausgesprochen und sehr wahrscheinlich gemacht, dass die von A. W. v. Hofmann aus Dimethylpiperidin erhaltene und fälschlicherweise ⁴⁾ für Methylpiperidin angesehene Base das am Stickstoff methylirte Derivat des 2-Methylpyrrolidins sei. Er zeigte, dass das Chlor-methylat dieser Base durch intramolekulare Umlagerung des Hydrochloridmethylpiperidins entsteht. Ladenburg, Mugdan und Brzostovicz ⁵⁾ haben diese Versuche Merling's wiederholt und zum Theil

¹⁾ Diese Berichte 20, 249.

²⁾ *ibid.* 22, 1865.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 312.

⁴⁾ *ibid.* 322.

⁵⁾ *ibid.* 279, 351.