

651. P. Jacobson und A. Hegershoff: Ueber Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Hydrazoverbindungen.

(9. Mittheilung über Reductionsproducte von Azoverbindungen.)

[Mitgetheilt von P. Jacobson.]

(Eingeg. am 7. November 1903; vorgetrag. i. d. Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

In den Jahren 1892—1898 habe ich mit meinen Mitarbeitern eine Reihe¹⁾ von »Untersuchungen über Reductionsproducte von Azoverbindungen« veröffentlicht, welche an die Auffindung der Semidin-Umlagerung²⁾ anknüpften. Dieses Arbeitsgebiet hat mich in Gemeinschaft mit meinen Schülern und Privatassistenten auch weiterhin beschäftigt; aber erst nach mehrjähriger Pause finde ich nunmehr Muße, aus den gesammelten Ergebnissen wiederum Einiges für den Druck zusammenzustellen.

Die vorliegende Mittheilung bringt Versuche über das Verhalten von Hydrazokörpern gegen Schwefelkohlenstoff, welche durch folgende Erwägungen veranlasst wurden.

So vielfach auch die Umlagerung der Hydrazokörper bearbeitet ist, so hat sich die Untersuchung doch hauptsächlich auf die Charakterisirung und Structur-Ermittelung der Umlagerungsproducte beschränkt. Eine begründete Vorstellung über das Wesen und die Ursache jener merkwürdigen Umlagerungsprocesse, durch welche aus Hydrazoverbindungen Basen der Diphenylreihe oder Semidinbasen hervorgehen, fehlt uns indessen bisher. Einen Grund für das Eintreten dieser Vorgänge kann man daran erblicken, dass die Hydrazoverbindungen selbst indifferenten Charakter, die Umwandlungsproducte aber, welche unter dem Einfluss der Säuren³⁾ entstehen, stark basischen Charakter besitzen. Die Reaction würde also deshalb sich abspielen, weil das Molekül der Hydrazoverbindung in Berührung mit Säure-Molekülen (bezw. -Ionen) eine solche Gruppierung anzunehmen bestrebt ist, in welcher es unter Salzbildung reagiren kann.

Eine leicht und glatt eintretende Umlagerung der Hydrazoverbindungen unter anderen Bedingungen als durch Säurewirkung ist bisher

¹⁾ Diese Berichte 25, 992 [1892]; 26, 681, 688, 699 [1893]; 27, 2700 [1894]; 28, 2541 [1895]; 29, 2680 [1896]; 31, 890 [1898]; Ann. d. Chem. 287, 97 [1895]; 303, 290 [1898].

²⁾ P. Jacobson (mit W. Fischer, Fertsch, Henrich und Klein), diese Berichte 25, 932 [1892]; 26, 681, 688 [1893]; O. N. Witt und Chr. Schmidt, ebenda 25, 1013 [1892]; Täuber, ebenda 25, 1019 [1892].

³⁾ Auch organische Säuren bewirken die Umlagerung; vergl. Stern, diese Berichte 17, 379 [1884]; Rassow u. Rülke, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 97 [1902]; Sachs u. Whittaker, diese Berichte 35, 1433 [1902].

nicht beobachtet. Denn die Bildung von Dibenzoyl- und Diphtalyl-Benzidin¹⁾ aus Hydrazobenzol und Benzoylchlorid bezw. Phtalsäure-Anhydrid kann schliesslich doch auf Säurewirkung²⁾ zurückgeführt werden.

Wenn man von obiger Erklärung der Säurewirkung ausgeht, so kommt man zu der Vermuthung, dass auch andere Agentien, welche auf die Hydrazogruppe:



an sich nicht einwirken können, wohl aber auf die primäre Amidgruppe:



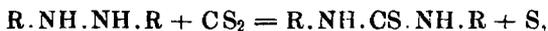
lebhaft reagiren, die gleiche Umlagerung veranlassen könnten.

Ein solches Agens ist der Schwefelkohlenstoff, welcher bekanntlich auf aromatisch gebundene primäre Amidgruppen mit grosser Leichtigkeit unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung reagirt, dagegen Imidgruppen gegenüber indifferent ist.

Die hiernach sich ergebenden Versuche zeigten alsbald, dass die Hydrazokörper von Schwefelkohlenstoff weit leichter verändert werden, als die Azokörper. Während Letztere nach meinen früheren Untersuchungen³⁾ meist erst bei ca. 200° in Reaction treten, Azobenzol sich sogar noch bei 250° gegen Schwefelkohlenstoff beständig erwies, wurden sämmtliche von uns untersuchten Hydrazokörper bereits bei 150° durch den Schwefelkohlenstoff durchgreifend verändert; in einigen Fällen konnte sogar schon durch längere Berührung bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction durchgeführt werden.

Der Verlauf der Reaction war je nach der Natur des angewandten Hydrazokörpers — verschieden. Alle untersuchten Fälle lassen sich aber auf zwei Reactions-Typen zurückführen.

Der erste Reactions-Typus findet seinen Ausdruck in der Gleichung:



führt also unter Abscheidung von freiem Schwefel zur Entstehung von diarylirten Sulfoharnstoffen primärer Monamine — und zwar derjenigen Monamine, welche aus dem Hydrazokörper durch Spaltung bei der Reduction gebildet würden. Man kann diesen Process sonach als Spaltung des Hydrazokörpers durch

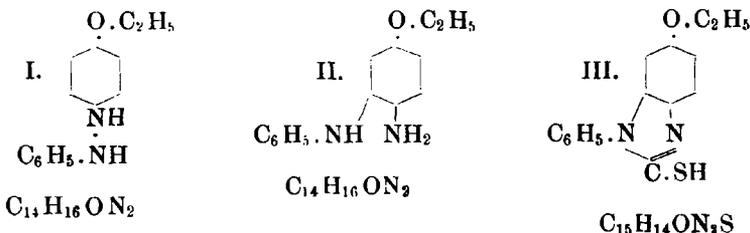
¹⁾ Stern, diese Berichte 17, 379 [1884]; Bandrowski, diese Berichte 17, 1181 [1884].

²⁾ Ebenso die von Clève, Bull. Soc. chim. 45, 188 [1886], beobachtete Entstehung von Dibenzalbenzidin aus Benzaldehyd, Hydrazobenzol und Chlorzink.

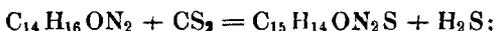
³⁾ Jacobson mit Schenke u. Frankenbacher, diese Berichte 21, 414 [1888]; 22, 3232 [1889]; 24, 1403 [1891].

Schwefelkohlenstoff bezeichnen. Er wurde von uns bei sämtlichen untersuchten Hydrazo-Kohlenwasserstoffen — Hydrazobenzol und seinen Homologen — beobachtet und verlief meist recht glatt.

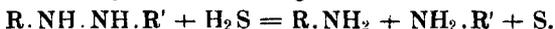
Ganz anders aber verhielten sich die von uns geprüften Hydrazophenoläther der Para-Reihe, deren einfachster Repräsentant — das Benzolhydrazophenetol (Formel I) — bekanntlich durch Säuren hauptsächlich in das Orthosemidin der Formel II umgelagert wird; bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff nun entsteht das Thio-carbonylderivat dieses Umlagerungsproductes, welches auch aus Letzterem direct durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff erhalten wird¹⁾, nämlich der cyclisch constituirte Sulfoharnstoff der Formel III, den man als 1-Phenyl-2-Sulphydryl-6-Aethoxy-Benzimidazol²⁾ bezeichnen kann³⁾:



Bei diesem zweiten Reactionstypus wird also eine Umlagerung des Hydrazokörpers durch Schwefelkohlenstoff bewirkt. Während die erste Art der Reaction unter Abscheidung von elementarem Schwefel verläuft (vergl. oben), erfordert die zweite die Bildung von Schwefelwasserstoff:



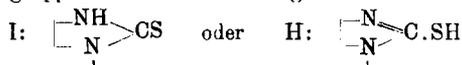
doch öffneten sich unsere Versuchsröhren stets unter nur geringem Druck, weil augenscheinlich der Schwefelwasserstoff zur Spaltung eines Theiles der Hydrazoverbindung verbraucht war:



¹⁾ Vergl. Jacobson u. W. Fischer, diese Berichte 25, 1001 [1892]; Jacobson, Ann. d. Chem. 287, 133 [1895].

²⁾ Bezifferung nach M. M. Richter; vergl. Lexikon der Kohlenstoffverbindungen (Hamburg u. Leipzig 1900), S. 20, Nr. 138.

³⁾ Die Mittelgruppe in dieser Verbindung kann die Structur:



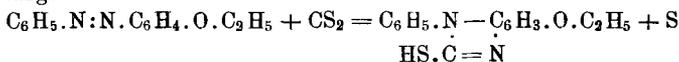
haben; die Auffassung II trägt aber der Alkalilöslichkeit, dem Verhalten gegen Quecksilberoxyd (vergl. S. 3844, 3849) und der ausserordentlichen Beständigkeit gegen alkoholisches Kali (vergl. S. 3849, 3851) besser Rechnung als die Auffassung I und ist daher im Folgenden der Namengebung zu Grunde gelegt.

Da die so entstehenden »Spaltungsbasen« wieder ihrerseits mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung von offenen Sulfoharnstoffen $\text{CS}(\text{NH.R})_2$ und $\text{CS}(\text{NH.R}')_2$ bezw. $\text{CS}(\text{NH.R})(\text{NH.R}')$ reagiren, so erhält man bei diesem zweiten Reactionstypus stets ein complexeres Gemisch von Reactionsproducten, als im Fall I. Die Ausbeute am Benzimidazolderivat betrug dementsprechend auch niemals mehr¹⁾ als etwa 35 pCt.

Die Producte des zweiten Reactionstypus sind von denjenigen des ersten qualitativ sehr einfach durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung zu unterscheiden. Während die gewöhnlichen Sulfoharnstoffe hierbei bekanntlich sehr leicht entschweifelt werden, was an der Bildung von schwarzem Schwefelquecksilber sofort erkannt wird, verhalten sich jene cyclischen Sulfoharnstoffe (Sulphydryl-Benzimidazole) ganz anders. Ihre heisse, alkoholische Lösung löst zunächst erhebliche Mengen Quecksilberoxyd auf, und nach kurzer Zeit scheiden sich dann organische Quecksilberverbindungen als weisse, krystallinische Niederschläge aus.

Entsprechend dem zweiten Reactionstypus reagirt nicht nur das Benzolhydrazophenetol selbst, sondern alle von uns geprüften Methyl-Homologen desselben. Es ist dies im Hinblick darauf bemerkenswerth, dass einige dieser Homologen bei der Umlagerung durch Säuren gegenüber ihrem Stammkörper eine erheblich verringerte Neigung zur Orthosemidin-Umlagerung zeigen, z. B. diejenigen, bei denen die Orthosemidin-Bildung zu einer Anhäufung von Substituenten in der Orthostellung führen würde²⁾. Bei der Umlagerung

¹⁾ Man könnte erwarten, eine glatte Bildung des Benzimidazolderivates zu erzielen, wenn man den Schwefelkohlenstoff auf ein Gemisch des Hydrazokörpers mit einer relativ grossen Menge des entsprechenden Azokörpers wirken lässt, weil dann der bei der Umwandlung des Hydrazokörpers freiwerdende Schwefelwasserstoff — statt eine Spaltung zu bewirken — benutzt werden könnte, um den Azokörper zum Hydrazokörper zu reduciren ($\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.C}_6\text{H}_4\text{.O.C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH.C}_6\text{H}_4\text{.O.C}_2\text{H}_5 + \text{S}$) und so immer neues Material für die Umlagerung zu schaffen. Es würde sich dann um eine an sich nicht eintretende Veränderung des Azokörpers im Sinne der Gleichung:



handeln, welche durch die anfänglich zugesetzte Menge des Hydrazokörpers eingeleitet und durch die im Laufe der Reaction neu entstehenden Mengen unterhalten wird; der Hydrazokörper würde gewissermaassen als katalytisches Agens wirken. Versuche in dieser Richtung haben aber nur geringe Ausbeuten an Benzimidazolderivat ergeben.

²⁾ Vergl. hierüber Ann. d. Chem. 287, 112—115, 118—123 [1895]; ferner diese Berichte 31, 890 [1898], sowie die in diesem Hefte nachfolgende Abhandlung von Jacobson, Franz und Zaar.

durch Schwefelkohlenstoff dagegen kommt nach unseren Versuchen (vergl. im experimentellen Theil Nr. 7 und 8) dieser Umstand als die Orthosemidinbildung erschwerendes Moment nicht in Betracht.

Von Hydrazophenoläthern der Orthoreihe haben wir nur ein Beispiel geprüft (*p*-Toluolhydrazo-*p*-kresetol, Nr. 10 im experimentellen Theil); wir beobachteten in diesem Falle die Reaction nach dem ersten Typus, also Bildung eines offenen Sulfoharnstoffes.

Der zweite Reactionstypus führt also thatsächlich von Hydrazokörpern zu den Schwefelkohlenstoffderivaten ihrer Umlagerungsproducte und scheint mithin — soweit das Reactions-Resultat in Betracht kommt — die oben entwickelte Ueberlegung, welche zur Inangriffnahme dieser Untersuchung führte, zu stützen. Trotzdem darf man wohl die Ursache der Umlagerung nicht darin suchen, dass der Stickstoff aus einer gegen Schwefelkohlenstoff indifferenten Bindungsform in eine gegen dieses Agens reactive Bindungsform überzugehen bestrebt ist. Denn läge hierin der Grund, so wäre nicht einzusehen, warum in allen untersuchten Fällen niemals das Schwefelkohlenstoffderivat einer Diphenylbase oder eines Parasemidins erhalten wurde, warum z. B. aus Hydrazobenzol nicht eine Thiocarbonylverbindung des Benzidins entsteht. Da es gerade nur die cyclisch constituirten Sulfoharnstoffe der Orthosemidinbasen sind, welche durch die Schwefelkohlenstoff-Umlagerung erzeugt werden, so dürfte man in der Tendenz zur Bildung des beständigen, fünfgliedrigen Imidazolringes:



wohl mit grösserem Recht eine Ursache des Processes erblicken.

Die im Folgenden kurz beschriebenen Versuche¹⁾ sind im Heidelberger Universitätslaboratorium zum grössten Theil 1893/94 von A. Hugershoff ausgeführt, später von den HHrn. Edw. Jankowski (Nr. 8 und Nr. 10, vergl. auch Nr. 5) und W. Lischke (Nr. 4) ergänzt worden.

Experimenteller Theil.

Vorausgeschickt sei, dass der angewendete Schwefelkohlenstoff in allen Fällen durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und darauf folgende Destillation gereinigt war. — Die Hydrazoverbindungen wurden — ausser dem *o*- und *p*-Hydrazotoluol, welche direct aus den entsprechenden Nitrokörpern gewonnen wurden, — aus den entsprechenden Azokörpern durch

¹⁾ Näheres vergl. in den Dissertationen: A. Hugershoff, Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Hydrazoverbindungen (Heidelberg 1894). — E. Jankowski: Zur Kenntniss der Azoderivate des *m*-Kresols, *p*-Kresols und *m*-Xylenols (Heidelberg 1896).

Reduction mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol bereitet¹⁾ und meist durch Krystallisation aus Ligroin²⁾ gereinigt; hierbei empfiehlt es sich in der Regel, die umzukrystallisierende Menge mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Ligroin 15—20 Minuten im Wasserbade zu erwärmen, die Ligroinlösung dann durch ein Filter abzugießen, zur raschen Krystallisation abzukühlen, die Mutterlauge dann wieder zur Lösung neuer Mengen der Hydrazokörper zu verwenden u. s. f. Man vermeidet derart des Hantiren mit grossen Quantitäten Ligroin und beugt der Reoxydation zum Azokörper vor.

1. Hydrazobenzol und Schwefelkohlenstoff.

Für das Hydrazobenzol beobachteten wir statt des in den Handbüchern angeführten Schmelzpunktes 131° den Schmelzpunkt 126°³⁾. Bei 100° im geschlossenen Rohr reagirt es noch nicht mit Schwefelkohlenstoff, bei 200° liefert es schon harzige Producte. Die Temperatur von 150—160° erwies sich als geeignet für die Reaction; wir erhitzen 1 Theil Hydrazokörper mit 4—5 Theilen Schwefelkohlenstoff 6 Std. auf diese Temperatur. Die Reactionsröhren zeigen sehr geringen Druck und schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff; sie enthalten in der schwach gebräunten Schwefelkohlenstofflösung reichliche Mengen eines krystallinischen Absatzes, welcher sich bei einiger Concentration der Lösung noch etwas vermehrt. Nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol wurde diese Substanz in weissen schillernden Blättchen vom Schmp. 148—149° erhalten. Sie erwies sich durch den Schmelzpunkt, die Alkalilöslichkeit, die Fähigkeit, Quecksilberoxyd beim Erhitzen in alkoholischer Lösung zu schwärzen, und die Analyse als Sulfo carbanilid, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$; die Identificirung wurde noch durch Ueberführung in Carbanilid vom Schmp. 234° (Entschwefelung mit Quecksilberoxyd), sowie in Phenylsenfö (Erhitzen mit concentrirter Salzsäure), welches Letzteres beim Verreiben mit Anilin wieder zu einem Brei von Sulfo carbanilid erstarrte, vollendet.

0.1609 g Sbst.: 18.25 ccm N⁴⁾ (22.5°, 757 mm). — 0.1135 g Sbst.: 0.1154 g BaSO₄.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 12.42, S 14.04.

Gef. » 12.57, » 14.28.

Die Ausbeute an Sulfo carbanilid betrug 75 pCt. der angewendeten Menge Hydrazobenzol (60 pCt. der theoretischen Menge). Die nach

¹⁾ Vergl. die Vorschrift für Hydrazobenzol in Meyer-Jacobson's Lehrb. der organ. Chem. Bd. II, Th. I, S. 275 (Leipzig 1902).

²⁾ Vergl. ebenda S. 272.

³⁾ Vergl. auch Bistrzycki, Organisch-chemische Präparate (4. Aufl., Stuttgart 1902), S. 133. — Gattermann, Praxis des organ. Chemikers (6. Aufl., Leipzig 1904), S. 191.

⁴⁾ Ueber Wasser gemessen, ebenso wie bei allen folgenden Stickstoff-Bestimmungen dieser Untersuchung.

Abscheidung des Sulfo-carbanilids verbleibende Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft; der Rückstand hinterliess nach dem Auskochen mit Alkohol eine reichliche Menge pulverförmigen Schwefels. Ein Schwefelkohlenstoffderivat des Benzidins wurde unter den Reactionsproducten nicht aufgefunden.

2. *p*-Hydrazotoluol (4,4'-Dimethylhydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.

Der Versuch — ausgeführt durch Erhitzen von 1.9 g *p*-Hydrazotoluol mit 10 g Schwefelkohlenstoff durch 6—7 Stunden auf 150—160° — verlief ganz analog wie beim Hydrazobenzol. Wir erhielten 1.9 g Di-*p*-tolylsulfoharnstoff, $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$, (= ca. 80 pCt. der theoretischen Menge) und aus der Mutterlauge 0.2 g Schwefel (ca. 70 pCt. der theoretischen Menge). Der Ditolylsulfoharnstoff wurde durch den Schmelzpunkt (176°), die Schwärzung von Quecksilberoxyd und durch Analyse erkannt; endlich wurde er durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° zu *p*-Toluidin (Schmp. 45°) gespalten.

0.2067 g Sbst.: 20.5 ccm N (19°, 753 mm). — 0.1795 g Sbst.: 0.1658 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 10.96, S 12.51.

Gef. » 11.04, » 12.67.

3. *o*-Hydrazotoluol (2,2'-Dimethylhydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.

5 g *o*-Hydrazotoluol wurden mit 20 g Schwefelkohlenstoff auf 150° erhitzt. Die Röhre enthielt 4.35 g eines krystallinischen Körpers abgeschieden, der sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Schmelzpunkt (157°), Schwärzung von Quecksilberoxyd und Analyse als Di-*o*-tolylsulfoharnstoff erwies; auch wurde wiederum durch Erhitzen mit alkoholischem Kali die Spaltung vorgenommen und das erhaltene *o*-Toluidin durch den Schmelzpunkt seiner Acetylverbindung identificirt.

0.1867 g Sbst.: 18.2 ccm N (18° 757.5 mm). — 0.1613 g Sbst.: 0.1445 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 10.96, S 12.51.

Gef. » 11.15, » 12.30.

4. 2-Methylhydrazobenzol und Schwefelkohlenstoff.

Auch bei diesem unsymmetrisch constituirten Hydrazokohlenwasserstoff, bei welchem die Versuche von Hrn. W. Lischke ausgeführt sind, verlief die Reaction analog wie bei den sub No. 1—3 behandelten symmetrischen Hydrazokörpern, nur weniger glatt. Als

5.8 g 2-Methylhydrazobenzol¹⁾ mit 23.2 g Schwefelkohlenstoff 5—6 Stunden auf 150—160° erhitzt waren, wurde ein braunrother, flüssiger Rohrinhalt vorgefunden, aus welchem erst allmählich bei niederer Zimmertemperatur 1.73 g einer festen Substanz sich abschied, welche aus Alkohol oder Benzol in durchsichtigen Blättchen vom Schmp. 140° erhalten wird, Quecksilberoxyd schwärzt und in Alkali löslich ist. Diesen Eigenschaften und der Analyse zufolge liegt Phenyl-*o*-Tolyl-Sulfoharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.C_7H_7$, vor.

0.1784 g Sbst.: 0.1744 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. S 13.24. Gef. S 13.42.

5. *Benzolhydrazo-phenetol (4-Aethoxyhydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.*

Benzolhydrazo-phenetol, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ — aus dem Benzolazophenetol durch Reduction leicht gewinnbar — ist bisher nur von R. Bohn in seiner Dissertation²⁾ erwähnt; wir fanden den Schmelzpunkt bei 86°.

Je 5 g Benzolhydrazo-phenetol wurden mit 25 g Schwefelkohlenstoff 6 Stunden auf 150° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter geringem Druck und liess nur wenig Schwefelwasserstoff entweichen. In der dunkelbraun gefärbten Lösung war ein fester Körper suspendirt, welcher nach dem Auswaschen mit wenig Schwefelkohlenstoff 1.25 g wog. Dieses Reactionsproduct (über die Mutterlauge vergl. S. 3849—3850) erwies sich nun als ganz andersartig, wie die in den Fällen No. 1—4 erhaltenen offenen Sulfoharnstoffe; denn es löste sich zwar auch in Alkali, schwärzte aber Quecksilberoxyd beim Kochen in Alkohol nicht, zeigte vielmehr hierbei das unten näher beschriebene Verhalten.

Aus Alkohol wurde es in langen, filzigen Nadeln erhalten, welche scharf bei 229° schmolzen. Hierin, sowie in allen unten aufgeführten Punkten, erwies es sich als identisch mit dem von Jacobson und Fischer beschriebenen Schwefelkohlenstoffderivat der »Bohn'schen Base«³⁾, welches zum Vergleich aus der Bohn'schen Base nochmals dargestellt wurde und als 1-Phenyl-2-Sulphydryl-6-Aethoxy-

Benzimidazol, $C_2H_5.O.C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ N \end{array} \right\rangle C.SH$ (vergl. Formel III in der Einleitung), zu bezeichnen ist.

0.1220 g Sbst.: 0.2968 g CO_2 , 0.0627 g H_2O . — 0.1177 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1158 g Sbst.: 0.0998 g $BaSO_4$.

¹⁾ Vergl. diese Berichte 28, 2544 [1895].

²⁾ Beiträge zur Kenntniss einiger Oxyzoderivate des Benzols. Zürich 1883.

³⁾ Diese Berichte 25, 1001 [1892].

$C_{15}H_{14}ON_2S$. Ber. C 66.62, H 5.22, N 10.29, S 11.86.

Gef. » 66.35, » 5.74, » 10.81, » 11.83.

Kocht man die alkoholische Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so lösen sich zuerst erhebliche Mengen des Oxyds auf; kurze Zeit darauf aber entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop sich als aus langen Nadeln bestehend erweist. Die von Hrn. M. v. Recklinghausen ausgeführte Analyse dieses Quecksilbersalzes gab Zahlen, welche im Stickstoff- und Schwefel-Gehalt genügend, im Quecksilbergehalt nur annähernd¹⁾ auf die Zusammensetzung $Hg(C_{15}H_{13}ON_2S)_2$ stimmen.

0.2954 g Sbst.: 19.6 ccm N (20°, 744 mm). — 0.1242 g Sbst. (nach Carius mit Salpetersäure oxydirt): 0.0752 g $BaSO_4$, 0.0360 g HgS .

$C_{30}H_{26}O_2N_4S_2Hg$. Ber. N 7.60, S 8.67, Hg 28.34.

Gef. » 7.39, » 8.31, » 24.98.

Im Gegensatz zu den offenen Sulfoharnstoffen, welche durch alkoholisches Kali bei 200° leicht gespalten werden, bleibt dieser cyclische Sulfoharnstoff unter den gleichen Bedingungen ganz unverändert.

Erhitzt man 1 Theil der Verbindung mit 1 Theil geschmolzenem Natriumacetat und 10 Theilen Essigsäureanhydrid zum gelinden Sieden, so erfolgt zunächst Lösung; nach und nach aber scheidet sich ein fester Körper ab, dessen Menge sich nach etwa 6 Stunden nicht mehr vermehrt. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids mit Wasser und dem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man dieses Acetyl-derivat, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ N \end{array} \right\rangle C \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$, in Nadeln, welche sich zu Strahlenbündeln vereinigen und bei 163–164° schmelzen; in Alkali ist das Derivat, im Gegensatz zum nicht acetylrirten Körper, natürlich unlöslich. Auch aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, krystallisirt es sehr schön, wird aber in alkoholischer Lösung ziemlich leicht verseift.

0.1654 g Sbst.: 14.0 ccm N (22°, 744 mm). — 0.1226 g Sbst.: 0.0932 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{16}O_2N_2S$. Ber. N 8.99, S 10.37.

Gef. » 9.33, » 10.44.

Das in Vorstehendem charakterisirte, in den Reactionsröhren direct abgeschiedene Benzimidazolderivat ist nicht das einzige Reactionsproduct zwischen Benzolhydrazophenetol und Schwefelkohlenstoff. Verdampft man die von ihm abfiltrirte Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge, so erhält man einen Rückstand, welcher sich — bis auf eine gewisse Menge freien Schwefels — in heissem Alkohol auflöst: versetzt man diese alkoholische Lösung nun mit

¹⁾ Wohl deshalb, weil für die Analyse zu wenig Material verwendet wurde.

Natronlauge und verdünnt dann mit Wasser, so fällt nur ein verhältnissmässig kleiner Theil nieder, während der grössere Theil im Alkali gelöst bleibt und erst auf Säurezusatz ausfällt. Dieser alkalilösliche Theil ist indess ein Gemisch verschiedener Substanzen, deren Trennung nicht gelang: die einzelnen, aus Alkohol erhaltenen Fractionen — man erhielt solche vom Schmp. 108—115° und vom Schmp. 140—160° — wurden sämmtlich in alkoholischer Lösung von Quecksilberoxyd leicht entschwefelt. Es liegen mithin in ihnen vermuthlich Gemische der offenen Sulfoharnstoffe — Diphenylsulfoharnstoff und Diphenethylsulfoharnstoff bezw. Phenyl-Phenethyl-Sulfoharnstoff — vor, deren Bildung entsprechend der in der Einleitung gegebenen Darlegung zu erwarten ist.

Hervorzuheben ist noch, dass die Reaction zwischen Benzolhydrazophenetol und Schwefelkohlenstoff gar kein Erhitzen erfordert. Hr. Jankowski schmolz 4 g Hydrazokörper und 20 g Schwefelkohlenstoff in eine Röhre ein, die bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb. Nach 2—3 Tagen schied sich aus der ursprünglich ganz klaren Lösung bereits reichlich ein Niederschlag ab. Nach 14 Tagen wurde die Röhre, welche fast keinen Druck enthielt und deren Inhalt sich braun gefärbt hatte, geöffnet und verarbeitet. Das abgeschiedene Product wog 0.6 g und erwies sich nach dem Umkrystallisiren als 1-Phenyl-2-Sulphydryl-6-Aethoxy-Benzimidazol (Schmp. 229°). Die Ausbeute war, wie man aus diesen Zahlen ersieht, indess erheblich kleiner als beim Erhitzen auf 150—160°.

6. *p-Toluolhydrazo-phenetol (4'-Methyl-4-Aethoxy-Hydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.*

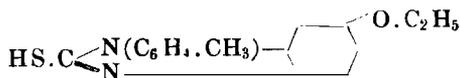
Das schon von Noelting und Werner dargestellte und analysirte *p*-Toluolhydrazophenetol¹⁾ bildet strahlenförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 96—97°.

Als 7 g des Hydrazokörpers mit 28 g Schwefelkohlenstoff 6 Stunden auf 150° erhitzt waren, öffnete sich das Rohr unter geringem Druck und Entweichen von Schwefelwasserstoff; es enthielt eine stark gebräunte Lösung, welche nach mehrstündigem Stehen in der Kälte einen dicken Krystallbrei (nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Trocknen: 2.3 g) abschied. Durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol erhält man lange, asbestähnliche Nadeln vom Schmp. 205—206°. Die Verbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich. Sie erweist sich als ein völliges Analogon des aus Benzolhydrazophenetol erhaltenen, im Abschnitt Nr. 5 charakterisirten Products dadurch, dass sie:

¹⁾ Diese Berichte 23, 3258 [1890].

1. in Alkalien löslich ist;
2. beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° unverändert bleibt;
3. beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd Letzteres zunächst in merklicher Menge löst, worauf bei weiterem Kochen Abscheidung eines schwer löslichen Quecksilbersalzes in weissen, mikroskopischen Nadelbüscheln erfolgt;
4. mit Essigsäureanhydrid ein Monacetylderivat (s. u.) liefert.

Auch die Analyse bestätigte die diesem Reactionsproduct hiernach zu ertheilende Formel eines 1-*p*-Tolyl-2-Sulphydryl 6-Aethoxy-Benzimidazols:



0.1790 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 758 mm). — 0.1609 g Sbst.: 0.1318 g BaSO₄.

C₁₆H₁₆ON₂S. Ber. N 9.88, S 11.28.

Gef. » 9.93, » 11.25.

Das Acetylderivat — bereitet aus 0.25 g des Sulphydrylkörpers, 0.3 g Natriumacetat und 3 g Essigsäureanhydrid durch gelindes Sieden — krystallisirt aus Eisessig in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 145°.

0.0959 g Sbst.: 0.0668 g BaSO₄.

C₁₈H₁₈O₂N₂S. Ber. S 9.82. Gef. S 9.56.

Die in Vorstehendem beschriebene Verbindung ist das Hauptproduct der Reaction; concentrirt man die nach ihrer Abscheidung verbleibende Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge, so erhält man beim Stehen in der Kälte einen weiteren Krystallanschuss (1.1 g), welcher aus einem zweiten Reactionsproduct besteht. Es ist dies der nach dem Reactionstypus I (s. Einleitung) entstandene *p*-Tolyl-*p*-Phenetyl-Sulfoharnstoff, CH₃.C₆H₄.NH.CS.NH.C₆H₄.O.C₂H₅, wie sich aus der Schwärzung von Quecksilberoxyd, der Analyse und dem Vergleich mit einem durch Vereinigung von *p*-Tolylsenföls mit Phenetidin gewonnenen Präparat ergab. Er ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in Schüppchen vom Schmp. 134–135°, welche sich fettig anfühlen.

I. (Präparat aus Toluolhydrazophenetol.) 0.1850 g Sbst.: 15.7 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1616 g Sbst.: 0.1298 g BaSO₄.

II. (Präparat aus Tolylsenföls + Phenetidin.) 0.1862 g Sbst.: 16.2 ccm N (18°, 759.5 mm). — 0.1951 g Sbst.: 0.1556 g BaSO₄.

C₁₆H₁₈ON₂S. Ber. N 9.81, S 11.20.

Gef. I. » 9.67, » 11.02.

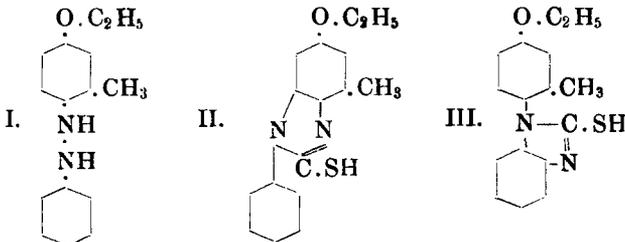
» II. » 9.78, » 10.95.

In dem Rückstand, welcher schliesslich nach dem völligen Verdampfen der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge verblieb, wurde noch die Gegenwart von freiem Schwefel nachgewiesen.

Das *p*-Toluol-hydrazo-phenetol hat hiernach mit Schwefelkohlenstoff sowohl nach Typus I (Spaltung) wie nach Typus II (Umlagerung) reagirt, und zwar tritt die Spaltung hinter der Umlagerung zurück. Dies erscheint nicht ohne Interesse im Hinblick darauf, dass bei der Einwirkung von saurer Zinnchlorür-Lösung dieser Hydrazokörper sich als gerade besonders geneigt zur Spaltung im Gegensatz zur Umlagerung erwies¹⁾.

7. *Benzol-hydrazo-m-kresetol (2-Methyl-4-Aethoxy-Hydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.*

In den am Schluss des vorigen Abschnittes hervorgehobenen Verhältnissen zeigt sich, dass die Substituentenvertheilung im Molekül des Hydrazophenoläthers auf den Verlauf der Reaction mit Schwefelkohlenstoff bei weitem nicht einen so grossen Einfluss ausübt, wie er bei den Untersuchungen über die Umlagerung mit saurer Zinnlösung hervortrat. Noch deutlicher erhellt dies aus dem Verhalten des Benzol-hydrazo-*m*-kresetols (I), bei dessen Umlagerung durch saure Zinnlösung die Orthosomidin-Bildung im Vergleich mit den Verhältnissen beim Benzolhydrazophenetol einen starken Rückgang zeigt²⁾; im Gegensatz dazu verläuft die Reaction mit Schwefelkohlenstoff hier ganz analog, wie in den Fällen Nr. 5 und Nr. 6: es entsteht — und zwar gerade in besonders guter Ausbeute — ein cyclischer Orthosomidin-Sulfobarnstoff, für welchen von den beiden möglichen Formeln II und III wohl unbedenklich die Formel II eines 1-Phenyl-2-Sulfhydryl-4-Methyl-6-Aethoxy-Benzimidazols ausgewählt werden darf³⁾.



Benzol-hydrazo-*m*-kresetol.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 115, 177 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 155 [1895]; diese Berichte 31, 891 Anm., 893, 895 [1898].

³⁾ Vergl. hierzu Ann. d. Chem. 287, 138—140 [1895].

Das bisher nicht beschriebene Benzolhydrazo-*m*-kresetol (Formel I) bildet farblose Krystalle, welche sich beim Trocknen an der Luft schwach gelblich färben, und schmilzt bei 100°.

0.1686 g Sbst.: 0.4616 g CO₂, 0.1202 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 20.3 cem N (19.5°, 742.5 mm).

C₁₅H₁₈ON₂. Ber. C 74.32, H 7.48, N 11.60.
Gef. » 74.67, » 7.97, » 11.37.

7 g der Hydrazoverbindung wurden mit 28 g Schwefelkohlenstoff 6 Stdn. auf 150° erhitzt. Das Rohr enthielt nun 2.4 g grosse, durchsichtige, tafelförmige Krystalle, welche bei 236—240° schmolzen. Durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, wurde die Substanz gereinigt und erschien nun in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 244—245°. Die Verbindung ist alkalilöslich und wird durch alkoholisches Kali bei 200° nicht verändert; ihre heisse, alkoholische Lösung löst Quecksilberoxyd auf und scheidet dann eine krystallinische Quecksilberverbindung ab. Sie ist demnach als Sulphydryl-Benzimidazolderivat — und zwar höchstwahrscheinlich der Formel II — aufzufassen. Von den analogen, sub No. 5 und 6 behandelten Körpern weicht sie nur im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ab: sie blieb bei dem Acetylierungsversuch unverändert (vergl. auch das Homologe in Abschnitt 8). Vielleicht erschwert die zum Benzimidazolring orthoständige Methylgruppe die Acetylierung.

0.1780 g Sbst.: 0.4391 g CO₂, 0.0957 g H₂O. — 0.1658 g Sbst.: 14.1 cem N (13°, 765 mm). — 0.1494 g Sbst.: 0.1228 g BaSO₄.

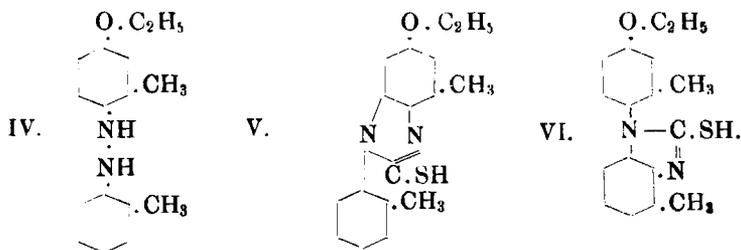
C₁₆H₁₆ON₂S. Ber. C 67.53, H 5.67, N 9.87, S 11.28.
Gef. » 67.28, » 6.01, » 10.0 » 11.29.

In der Schwefelkohlenstoff-Mutterlauge wurde freier Schwefel nachgewiesen; im Uebrigen wurden daraus so schmierige Producte erhalten, dass auf die weitere Aufarbeitung verzichtet wurde.

8. *o*-Toluol-hydrazo-*m*-kresetol-(2',2'-Dimethyl-4-Aethoxy-Hydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.

Wie im Falle No. 7 eine zur Hydrazogruppe orthoständige Methylgruppe die Orthosemidin-Umlagerung durch Schwefelkohlenstoff nicht aufhebt, so erfolgt auch keine Hemmung durch ein weiteres, in den zweiten Benzolkern eintretendes, orthoständiges Methyl. Denn das *o*-Toluol-hydrazo-*m*-kresetol (Formel IV) liefert gleichfalls einen cyclischen Sulfoharnstoff, für welchen von den beiden möglichen Formeln (V und VI) den Analogien zufolge die Formel V — 1-*o*-

Tolyl-2-Sulphydryl-4-Methyl-6-Aethoxy-Benzimidazol —
in Betracht kommt:



Im Gegensatz dazu war bei der Säureumlagerung dieses Hydrazokörpers nur ein Parasemidin erhalten worden¹⁾.

Für das sehr oxydable *o*-Toluol-hydrazo-*m*-kresetol wurde der Schmp. 80° von Hrn. Jankowski, welcher die Versuche dieses Abschnitts durchführte, gefunden.

0.2302 g Sbst.: 22.6 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{18}H_{20}ON_2$. Ber. N 10.96. Gef. N 10.97.

Die Reaction wurde in diesem Falle bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. 5 g Hydrazokörper und 20 g Schwefelkohlenstoff wurden in einem zugeschmolzenen Rohr 14 Tage sich selbst überlassen. Man fand nach dieser Zeit 0.9 g einer krystallinischen Masse abgeschieden, deren Reinigung dadurch erfolgte, dass man sie in ein wenig Alkohol löste, durch Wasser ausfällte, dann durch einige Tropfen Natronlauge wieder löste und aus der alkalischen, von kleinen Mengen einer Beimengung filtrirten Lösung durch Kohlensäure ausfällte. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol resultirten nun schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 240°. Die Substanz, welche in reinem Zustand sehr schwer löslich in Alkohol ist, bleibt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unverändert; ihre alkoholische Lösung löst beim Kochen reichlich Quecksilberoxyd, dann aber fällt wieder in der Hitze ein Niederschlag in Form von farblosen Nadelchen aus. Sie ist hiernach als Sulphydryl-Benzimidazol-Derivat (vergl. oben die Formel) aufzufassen, welches aber ebenso wie das niedere Homologe aus Abschnitt 7 bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unverändert bleibt.

0.1356 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1200 g Sbst.: 0.0940 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{18}ON_2S$. Ber. N 9.41, S 10.75.

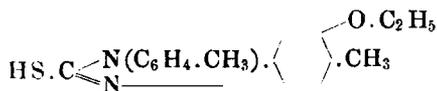
Gef. » 9.35, » 10.76.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 204 [1895].

9. *p*-Toluol-hydrazo-*o*-kresetol (3.4'-Dimethyl-4-Aethoxy-Hydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.

Die Reaction — ausgeführt durch 6-stündiges Erhitzen von 13.5 g *p*-Toluol-hydrazo-*o*-kresetol¹⁾ mit 54 g Schwefelkohlenstoff auf 150° — lieferte in diesem Fall ein complicirtes Gemenge von Verbindungen, die schwer von einander zu trennen waren. Da der Röbreninhalt weder direct noch nach der Concentration Krystallanschüsse absetzte, wurde der Schwefelkohlenstoff vollständig verjagt und der Rückstand mit warmem Alkohol aufgenommen, wobei 0.9 g freier Schwefel zurückblieb. Die alkoholische Lösung setzte bei zweitägigem Stehen nur eine geringe Menge eines Krystallanschlusses ab, bei dessen Untersuchung kein bestimmtes Resultat erhalten wurde; von den Krystallen abfiltrirt, wurde sie mit viel Natronlauge und dem vierfachen Volumen Wasser versetzt und liess nun neben einem dicken, weissen, flockigen Niederschlag (B: 3.6 g) eine dunkle, lackartige Masse (C: 5.7 g) fallen, während endlich durch Ausfällen mit Kohlensäure ein weisser, pulvriger Niederschlag (D: 3.3 g) erhalten wurde. Die Fraction C widerstand Krystallisationsversuchen, während bei B und D die folgenden Ergebnisse erzielt wurden.

Fraction B lieferte durch mehrfache Krystallisation aus Benzol Nadeln vom Schmp. 205—206°, welche sich nunmehr in Alkalien vollständig auflösten, obwohl die Fraction vorher bei Gegenwart von überschüssigem Alkali ausgefallen war. Die heisse, alkoholische Lösung löst Quecksilberoxyd, bei weiterem Kochen schlägt sich dann eine weisse Quecksilberverbindung in mikroskopischen Nadelchen, welche sich fächerförmig anordnen, nieder. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem früher²⁾ erhaltenen Product der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf 2-Amido-4.4'-Dimethyl-5-Aethoxy-Diphenylamin, welches als 1-*p*-Tolyl-2-Sulphydryl-5-Methyl-6-Aethoxy-Benzimidazol:



zu bezeichnen ist.

0.1578 g Sbst.: 12.7 ccm N (13.5°, 749 mm). — 0.1490 g Sbst.: 0.1150 g BaSO₄.

C₁₇H₁₈ON₂S. Ber. N 9.41, S 10.75.

Gef. » 9.32, » 10.60.

¹⁾ Vergl. Nölting und Werner, diese Berichte 23, 3261 [1890].

²⁾ Jacobson und Schwarz, Ann. d. Chem. 287, 202 [1895].

Aus Fraction D wurde nach mehrfacher Krystallisation (aus Alkohol) Di-*p*-tolylsulfoharnstoff, $(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2 \text{CS}$, gewonnen, der durch den Schmelzpunkt (175°), Quecksilberoxyd Schwärzung und Schwefelbestimmung erkannt wurde.

0.1185 g Sbst.: 0.1071 g BaSO_4 .

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$. Ber. S 12.51. Gef. S 12.41.

10. *p*-Toluol-hydrazo-*p*-kresetol (*4*.5-Dimethyl-2-Aethoxy-Hydrazobenzol) und Schwefelkohlenstoff.

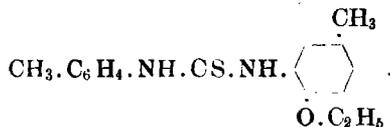
Für das *p*-Toluol-hydrazo-*p*-kresetol wurde von Noelting und Werner¹⁾ der Schmp. 153° angegeben. Diese Angabe ist wahrscheinlich durch einen Schreib- oder Druck-Fehler um ca. 100° zu hoch ausgefallen. Nach den Beobachtungen von Hrn. Jankowski, welcher die Versuche dieses Abschnittes ausführte, krystallisirt diese Hydrazoverbindung aus Alkohol in prächtigen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 55° , ist sehr löslich aus Benzol und Ligroin und wird bei längerem Liegen an der Luft von selbst ölig. In Rücksicht auf die Abweichung von den Angaben der genannten Autoren wurde die Zusammensetzung noch durch vollständige Analyse controllirt.

0.1525 g Sbst.: 0.4196 g CO_2 , 0.1074 g H_2O . — 0.1926 g Sbst.: 17.9 ccm N (19° , 763 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. C 74.94, H 7.86, N 10.96.

Gef. » 75.03, » 7.87, » 10.68.

Nach 10-tägigem Stehen des Hydrazokörpers (10 g) mit Schwefelkohlenstoff (40 g) in der Kälte war keine Veränderung bemerkbar. Es wurde daher 6 Stdn. auf 160° erhitzt, worauf ein krystallinischer Absatz im Gewicht von 3.5 g gebildet war. Nach einem in der Dissertation des Hrn. Jankowski näher beschriebenen Verfahren von Beimengungen befreit, erwies sich dieses Hauptproduct der Reaction durch Analyse, Quecksilberoxyd-Schwärzung und den Vergleich mit einem durch Combination von *p*-Tolylsenöl und *p*-Kresetidin²⁾ $(\text{CH}_3)_1\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)^3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)^4$ hergestellten Präparat als der bisher noch nicht beschriebene *p*-Tolyl-*p*-Kresetyl-Sulfoharnstoff:



Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol, Benzol oder Ligroin in schönen, prismatischen Tafeln, schmilzt bei 158° und ist in Alkohol schwer, in verdünnter Natronlauge nicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte 23, 3265 [1890].

²⁾ Diese Berichte 27, 2712 [1894].

I.: (Präp. aus Toluolhydrazokresetol.) 0.1598 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 769 mm). — 0.1345 g Sbst.: 0.1020 g BaSO₄.

II.: (Präp. aus Tolylsenföf + Kresetid.) 0.1871 g Sbst.: 15.5 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1882 g Sbst.: 0.1458 g BaSO₄.

C₁₇H₂₀O N₂S. Ber. N 9.35, S 10.68.

Gef. I. » 9.41, » 10.42.

II. » 9.49, » 10.70.

Dieser Hydrazophenoläther der Ortho-Reihe war mithin zum grossen Theil nach dem Reactions-Typus I verändert worden (vergl. Einleitung). Daneben bilden sich andere Producte, welche nicht in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge gewonnen wurden.

Berlin, im October 1903.

652. P. Jacobson, G. Franz und K. Zaar: Ueber die saure Reduction des *o*-Toluol-azo-phenetols und der Brombenzol-azo-phenetole.

(10. Mittheilung über Reductionsproducte von Azoverbindungen.)

[Mitgetheilt von P. Jacobson.]

(Eingegangen am 7. November 1903.)

Wie in der Mittheilung VIII kurz angegeben ist¹⁾, bedürfen einige der früheren Versuche²⁾ über das quantitative Verhältniss der Producte, welche bei der sauren Reduction der Azophenoläther entstehen, der Revision. Es sind dies diejenigen Versuche, bei denen früher auf Grund des Ausfalls der »Nitrit-Reaction« das Vorhandensein irgend erheblicher Mengen eines Orthosemidins als ausgeschlossen betrachtet und der Gesamtbetrag der »Umlagerungsbasen« — ohne Prüfung durch die »Ameisensäure-Trennung« — als Parasemidin in Rechnung gezogen wurde.

Im Folgenden theile ich daher neue Versuche über die Reduction des *o*-Toluol-azo-phenetols (Formel I) mit, aus welchen hervorgeht, dass hierbei neben dem früher ausführlich charakterisirten Parasemidin³⁾ (Formel II) auch ein Orthosemidin (Formel III) entsteht.

¹⁾ P. Jacobson, diese Berichte 31, 890—891 [1898].

²⁾ P. Jacobson, diese Berichte 26, 701 [1893]; Ann. d. Chem. 287, 105 ff. [1895].

³⁾ P. Jacobson, Fr. Düsterbehn, J. Klein, Ann. d. Chem. 287, 163 ff. [1895].