

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.

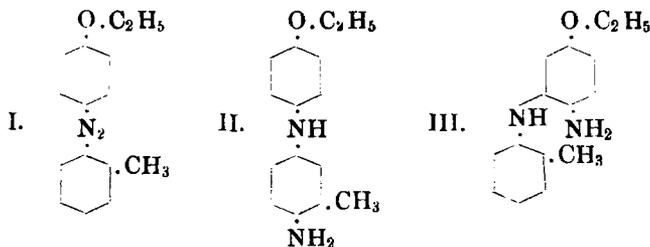
Im Folgenden theile ich daher neue Versuche über die Reduction des *o*-Toluol-azo-phenetols (Formel I) mit, aus welchen hervorgeht, dass hierbei neben dem früher ausführlich charakterisirten Parasemidin³⁾ (Formel II) auch ein Orthosemidin (Formel III) entsteht.

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].

Auch unter den neuerdings studirten Versuchsbedingungen bildet sich indessen stets das Parasemidin in sehr beträchtlicher Menge, und die



starke Abweichung vom Verhalten des Benzol-azo-phenetols, welche auf den der Orthosemidinbildung hinderlichen Einfluss der orthoständigen Methylgruppe zurückgeführt wurde¹⁾, bleibt unverkennbar. Dass bei den früheren Versuchen das Orthosemidin unentdeckt blieb, wird durch die Beobachtungen über das Verhalten, welches es gegen Nitrit bei Gegenwart grösserer Mengen von Parasemidin zeigt (vergl. S. 3862), verständlich.

Diesen Versuchen, welche von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Steinbrenk, während des Sommersemesters 1897 im I. Berliner Chemischen Universitäts-Laboratorium begonnen und dann von Hrn. G. Franz²⁾ daselbst fortgesetzt wurden, lasse ich eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der drei stellungsisomeren Brombenzol-azo-phenetole,



folgen, welche Hr. Zaar³⁾ 1895—1896 im Heidelberger Universitäts-Laboratorium auf meine Veranlassung ausführte. Ihr Zweck war es, einen Einblick zu gewinnen, ob die Gegenwart stark elektronegativer Substituenten im Complex des Benzol-azo-phenetols auf das Verhalten bei der Reduction und Umlagerung einen anderen Einfluss ausübt, als die Gegenwart der bisher geprüften indifferenten Substituenten Methyl und Aethoxyl. Ihr Ausgang zeigt indessen, dass die Bromsubstitutionsproducte den entsprechend constituirten Methylderivaten⁴⁾ sich im Wesentlichen analog verhalten (vergl. die Zusammenstellung im Abschnitt II D, S. 3872).

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 115, 118 ff. [1895]; diese Berichte 31, 890 [1898].

²⁾ Näheres vergl. in der Dissertation von Georg Franz »Ueber Reduction des *o*-Aethoxyazobenzols und des *o*-Toluolazophenetols« (Berlin 1899).

³⁾ Näheres vergl. in der Dissertation von Karl Zaar »Ueber die drei isomeren Brombenzolazophenole« (Heidelberg 1897).

⁴⁾ Für die Analogie der Aethoxyl- und Methyl-Derivate vergl. Ann. d. Chem. 287, 109, 216—219 [1895]; vergl. auch diese Berichte 27, 2703 [1894].

I. Neue Versuche über die Reduction des *o*-Toluol-azo-phenetols.

Während bei den früheren Versuchen¹⁾ über den quantitativen Verlauf der Reduction des *o*-Toluol-azo-phenetols eine Umlagerungsbasen-Fraction erhalten war, welche mit Nitrit keine Orthosemidin-Reaction hervortreten liess, zeigte bei den neueren Versuchen die entsprechende Fraction, mit Nitrit in salzsaurer Lösung behandelt, stets mehr oder minder erhebliche Trübung. Die quantitative Aufarbeitung mittels der »Ameisensäure-Trennung« ergab dann auffallender Weise bei einer grossen Reihe einzelner Versuche erhebliche Differenzen in dem jedesmaligen Verhältnisse zwischen Ortho- und Para-Semidin. Die Ursache dieser Inconstanz festzustellen, ist einstweilen nicht gelungen. Vorübergehend wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass das *o*-Toluol-azo-phenetol in stereoisomeren Formen auftreten könne; doch konnten experimentelle Anhaltspunkte hierfür nicht gewonnen werden. Es scheint, dass gerade beim *o*-Toluol-azo-phenetol der Reduktionsverlauf durch geringe Veränderungen der Reduktionsbedingungen stärker beeinflusst wird als bei anderen Azophenoläthern; zur Erzielung sicherer und constanter Resultate wäre daher wohl eine feinere Regulirung der Reduktionsbedingungen erforderlich, während eine solche für die bisherigen Untersuchungen, bei denen es sich nur um die Aufdeckung grober Unterschiede handelte²⁾, nicht nöthig erschien.

Ich führe im Folgenden nur zwei quantitative Versuche an, aus denen hervorgeht, dass die Orthosemidin-Bildung bei der Reduction mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung erhebliche Beträge erreichen kann.

I. 10 g Substanz — unter den »normalen Reduktionsbedingungen« (Ann. d. Chem. 287, 105, 110) reducirt — ergaben 4.64 g Spaltungsbasen und 5.12 g Umlagerungsbasen.

Ameisensäure-Trennung. 2.1332 g Umlagerungsbasen: 1.4080 g Diformylverbindung des *p*-Semidins, 0.9628 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

II. 10 g Substanz — ohne Zugabe von Alkohol in der früher zur präparativen Darstellung des *p*-Semidins empfohlenen Weise (Ann. d. Chem. 287, 163) reducirt — ergaben 4.06 g Spaltungsbasen und 5.49 g Umlagerungsbasen.

Ameisensäure-Trennung. 2.1514 g Umlagerungsbasen: 1.7268 g Diformylverbindung des *p*-Semidins, 0.6938 g Methenylverbindung des *o*-Semidins.

Gefunden I: 22 pCt. *o*-Semidin, 27 pCt. *p*-Semidin, 46 pCt. Spaltung.

» II: 17 » » , 36 » » , 41 » » .

Bezüglich der Ausführung dieser Versuche³⁾ ist zu bemerken, dass bei der Ameisensäure-Trennung wegen der Prävalenz der in Aether schwer löslichen Diformylverbindung des *p*-Semidins das Formylierungsproduct sich nicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 169 [1895].

²⁾ Vergl. auch Ann. d. Chem. 287, 117 [1895].

³⁾ Vergl. dazu Ann. d. Chem. 287, 144—146 [1895].

10 g *o*-Toluolazophenetol werden in 20 ccm Alkohol suspendirt und auf einmal mit 18 g krystallisirtem Zinnchlorür versetzt; die Masse erwärmt sich von selbst; wenn keine weitere Erwärmung eintritt, erhitzt man noch 10 Minuten am Steigrohr auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten versetzt man die nunmehr farblos gewordene Flüssigkeit mit 80 ccm einer 12-procentigen Salzsäure und lässt 24 Stunden stehen. Es hat sich alsdann ein krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der vermehrt wird, wenn man nun 80 ccm Wasser hinzusetzt und weitere 24 Stunden stehen lässt. Dieser Niederschlag enthält — jedenfalls der Hauptmenge nach — das Parasemidin; er bleibt im Folgenden unberücksichtigt. Man filtrirt ihn ab, versetzt das Filtrat mit überschüssiger Natronlauge, äthert die Basen aus und fractionirt sie im Vacuum. Nachdem die Spaltungsbasen übergegangen sind, folgt oberhalb 240° die Fraction, welche zur Gewinnung des Orthosemidins dient.

Die Ausbeute an dieser Fraction schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 20 pCt. und 35 pCt. des angewendeten Azokörpers; in allen Fällen war sie stark orthosemidinhaltig, bei einigen Versuchen enthielt sie auch noch Parasemidin. Es gelingt leicht, direct aus diesem Rohproduct die unten beschriebene Methenylverbindung und Stilbazoniumbase des Orthosemidins zu bereiten. Dagegen machte die Isolirung der freien Base grössere Schwierigkeiten. Nach vielen vergeblichen Versuchen zeigte sich endlich, dass das Destillat neben dem Orthosemidin (und eventuell Parasemidin) noch eine andere Base enthält, welche sich in ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoffgas ausfällen lässt, während das Chlorhydrat des Orthosemidins in der Lösung bleibt. Diese Beobachtung gab die Möglichkeit, nunmehr das freie Orthosemidin leicht in krystallinischer Form zu erhalten. Man verfuhr nun folgendermaassen:

Die im Vacuum destillirte Fraction wurde in Aether gelöst; in die ätherische Lösung leitet man trocknes Salzsäuregas, wobei sich ein schwach blauvioletter, krystallinischer Körper ausscheidet; zuweilen findet die Abscheidung auch als ölige Schicht statt, es gelingt dann aber leicht, durch Zusatz von einigen Tropfen absoluten Alkohols die Masse zum Erstarren zu bringen. Nach einiger Zeit filtrirt man diesen Niederschlag, der weiter unten besprochen wird, ab, schüttelt die ätherische Mutterlauge zur Zersetzung des in ihr enthaltenen Chlorhydrats mit einer wässrigen Lösung von Natriumsulfid und trocknet sie dann mit Kaliumcarbonat. Nach dem Verdunsten bleibt das Orthosemidin krystallisirt zurück.

Die Base krystallisirt aus Ligroïn in sternförmig angeordneten Blättchen, schmilzt bei 82—83° und ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroïn löslich.

0.1404 g Sbst.: 0.3813 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.1250 g Sbst.: 12.7 ccm N¹⁾ (23°, 758 mm).

¹⁾ Bei dieser Stickstoffbestimmung und den folgenden des Theils I ist das Gasvolumen über Kalilauge gemessen.

$C_{15}H_{18}N_2O$. Ber. C 74.32, H 7.48, N 11.60.
Gef. » 74.07, » 7.60, » 11.37.

Ihre Lösung in verdünnter Salzsäure giebt mit Nitrit zunächst Rothfärbung, dann starke Trübung und zeigt mithin deutlich die für Orthosemidine charakteristische Azimidbildung an. Vergleicht man ihre Formel (s. oben) mit derjenigen des einfachsten äthoxylhaltigen Orthosemidins¹⁾ (»Bohn'sche Base),



so erscheint es nicht unmöglich, dass die Methylgruppe im äthoxylfreien Benzolkern dem Eintritt des Azimidstickstoffs in die Mittelgruppe bis zu einem gewissen Grade hinderlich ist. Es wurden daher einige vergleichende Versuche²⁾ über das Verhalten der beiden Basen gegen Nitrit angestellt. Diese ergaben — so lange jede der beiden Basen für sich allein untersucht wurde — keinen erheblichen Unterschied in der Empfindlichkeit gegen Nitrit. Bei einer Concentration von 1:1500 trat in der salzsauren Lösung in beiden Fällen noch momentane Trübung, bei einer Concentration von 1:3000 aber in beiden Fällen nur eine Farbenveränderung ein, ohne dass innerhalb 5—10 Minuten eine Trübung folgte. Dagegen ergab sich ein deutlicher Unterschied, als jede der Basen im Gemisch mit dem Parasemidin aus *o*-Toluol-azo-phenetol geprüft wurde. In einem Gemisch von ca 12 pCt. Ortho und ca. 88 pCt. Para-Semidin z. B. konnte die Bohn'sche Base noch ganz deutlich durch die Trübung mit Nitrit erkannt werden, während bei Anwesenheit des gleichen Betrages an unserem orthoständig methylirten Orthosemidin keine Trübung eintrat. Hierdurch wird es verständlich, dass bei den früheren Versuchen über die Reduction des *o*-Toluol-azo-phenetols das Orthosemidin nicht aufgefunden wurde.

Die Methenylverbindung des neuen Semidins — das 1-*o*-Tolyl-6-Aethoxy-Benzimidazol,



wurde direct aus der Rohbase durch Kochen mit 10 Th. wasserfreier Ameisensäure erhalten. Sie krystallisirt aus Ligroïn in kleinen, weissen, warzenförmig angeordneten Nadeln, schmilzt bei 77—78° und giebt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure-Lösung sofort reichliche Abscheidung des Pikrats (unter dem Mikroskop: hübsche Täfelchen).

¹⁾ Vergl. P. Jacobson und W. Fischer, diese Berichte **25**, 994 [1892].

²⁾ Einzelheiten vergl. in der Dissertation von Franz.

0.1749 g Sbst.: 0.4881 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1585 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₆H₁₆N₂O. Ber. C 76.13, H 6.39, N 11.13.

Gef. » 76.12, » 6.66, • 11.22.

Die Stilbazoniumbase, C₂H₅.O.C₆H₅ $\left\{ \begin{array}{l} \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\dot{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5, \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$

— unter den üblichen Bedingungen¹⁾ leicht erhältlich — wurde sowohl aus der Rohbase wie aus dem krystallisirten Orthosemidin gewonnen. Die Verbindung, welche im Sinne der heutigen Anschauungen²⁾ als 1-*o*-Tolyl-2.3-Diphenyl-2-Oxy-7-Aethoxy-1.2-Dihydrochinoxalin bezeichnet werden kann, krystallisirt in gelben Tafeln, die bei 169° weich werden und bei 172° schmelzen; sie löst sich leicht in Benzol, Aether und heissem Alkohol, in concentrirter Salzsäure mit orangerother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit himbeerrother; beim Verdünnen mit Wasser gehen diese Färbungen in gelb über.

0.2242 g Sbst.: 12.6 ccm N (15°, 757.5 mm).

C₂₃H₂₆N₂O₂. Ber. N 6.47. Gef. N 6.53.

Dass die durch diese Derivate als Orthosemidin charakterisirte Base die oben ihr zugeschriebene Constitution besitzt, wurde noch durch die Spaltung mit Salzsäure³⁾ bei 150—160° erwiesen. Beim Oeffnen des Rohres entwich Aethylchlorid, beim Abtreiben des alkalisch gemachten Rohrinhalts wurden Ammoniak und *o*-Toluidin erhalten, welch' Letzteres durch Ueberführung in *o*-Acetoluid (Schmp. 110°) identificirt wurde.

Das oben erwähnte, als Nebenproduct auftretende Chlorhydrat, welches aus der ätherischen Lösung der Orthosemidin-Fraction durch Salzsäuregas ausgefällt wird, wird nur in sehr geringer Menge erhalten; seine Untersuchung wurde auch dadurch erschwert, dass es äusserst hygroskopisch ist und an der Luft zu einer klebrigen Masse zerfliesst. Es giebt — durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt — mit Nitritlösung weder Trübung noch Färbung. Von den Chlorhydraten der Semidine ist es auch dadurch charakteristisch unterschieden, dass es sich in Wasser spielend löst. Es besitzt mithin den Charakter der Chlorhydrate von Diphenylbasen. Auch die Analysenzahlen zeigten soviel deutlich an, dass für je ein Stickstoffatom ein

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 134 [1895].

²⁾ Zur Constitution der Stilbazoniumbasen vergl.: Kehrman und Woulfson, diese Berichte 32, 1042 [1899]; Hantzsch und Kalb, ebenda, 3127—3128.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 139 [1895].

Chloratom vorhanden ist, und stimmten am besten auf das Chlorhydrat eines durch Aethoxyl-Abspaltung entstandenen Methylbenzidin-Chlorhydrates, HCl , $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, HCl . Doch gelang es nicht, an der geringen, zur Verfügung stehenden Menge die Zusammensetzung und Natur endgültig zu ermitteln.

II. Reduction der Brombenzol-azo-phenetole.

A. *Orthobrombenzol-azo-phenetol.*

Ueber das *o*-Brombenzol-azo-phenol, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, sind seit Anstellung unserer Versuche eingehende Angaben bereits von Hewitt, Moore und Pitt¹⁾ erschienen; die Beschreibung der genannten Autoren können wir nach unseren Beobachtungen²⁾ durchaus bestätigen.

Zur Ergänzung sei nur mitgetheilt, dass sich aus dem Niederschlag, welcher sich bei der Kuppelung von *o*-Bromdiazobenzol mit alkalischer Phenol-Lösung neben der alkalischen Lösung des Brombenzol-azo-phenols bildet, durch folgeweise Krystallisation aus Eisessig und Alkohol eine Disazoverbindung — das Phenol-disazo-*o*-brombenzol, $(\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH}$, — isoliren lässt. Die Verbindung stellt rothbraune, langgestreckte Täfelchen vom Schmp. 160° dar; sie ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht löslich in Eisessig und Benzol und löst sich in heissem Alkohol auf Zusatz von Alkalien zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die sich beim Erkalten trübt.

0.1449 g Sbst.: 16.5 ccm N^3) (27.5°, 737 mm). — 0.0883 g Sbst.: 0.0714 g Ag Br.

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}\text{N}_4\text{Br}_2$. Ber. N 12.20, Br 34.75.

Gef. » 12.58, » 34.41.

Behufs Aethylierung wurden je 5 g Brombenzolzophenol, in 50 g Alkohol gelöst, mit 6 g Aethyljodid 6 Stunden gekocht, wobei man während der ersten 3—4 Stunden eine Lösung von 1.7 g Natrium in 50 g Alkohol zutropfen liess. Nachdem der Alkohol dann grösstentheils abdestillirt war, goss man in alkalisch gemachtes Wasser. Das sich zunächst ölig abscheidende *o*-Brombenzol-azo-phenetol, $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, erstarrt über Nacht. Es krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen Blättchen, schmilzt bei 39° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2114 [1898].

²⁾ Vergl. die citirte Dissertation von Zaar, S. 9—10.

³⁾ Bei den Stickstoffbestimmungen von Theil II ist das Gasvolumen über Wasser gemessen.

0.1628 g Sbst.: 12.6 ccm N (10.5°, 769 mm). — 0.1604 g Sbst.: 0.0989 g AgBr.

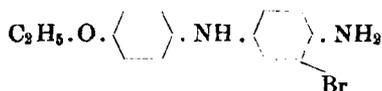
$C_{14}H_{13}ON_2Br$. Ber. N 9.20, Br 26.21.

Gef. » 9.33, » 26.24.

Da bei der Reduction des *o*-Brombenzol-azo-phenetols unter den »normalen Reductionsbedingungen« die Isolirung der entstandenen Basen nicht leicht gelingen wollte, wurden die Witt'schen Reductionsbedingungen gewählt:

5 g des Azophenoläthers, in Alkohol suspendirt, wurden mit 9 g kryst. Zinnchlorür versetzt; nach kurzer Zeit tritt Reduction unter bedeutender Erwärmung ein. Man kühlte mit Wasser, setzte dann nach Vollendung der Reaction 40 ccm 12-procentiger Salzsäure zu und liess die sich hierauf milchig trübende Flüssigkeit 24 Stunden stehen.

Man findet nach dieser Zeit einen krystallinischen Niederschlag abgeschieden, welcher im Wesentlichen ein Chlorhydrat mit nur geringen Beimengungen von Zinnsalzen darstellt; zur Entfernung von anhängenden Zinnsalzen wurde es mit schwacher Salzsäure erwärmt. Das nunmehr zinnfreie Chlorhydrat löste man in wenig Alkohol, versetzte mit Wasser bis zur Trübung und setzte eine gesättigte Natriumsulfatlösung hinzu. Nach 2–3-tägigem Stehen hatte sich nun die freie Base krystallinisch abgeschieden. Wie unten gezeigt wird, charakterisirt sie sich als ein Parasemidin und ist demnach in Rücksicht auf ihre Entstehung als 4-Amino-4'-Aethoxy-3-Brom-Diphenylamin:



zu formuliren. Sie krystallisirt aus Ligroin in weissen Blättchen, die sich leicht bläulich färben, schmilzt bei 54° und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in seidenglänzenden Nadeln; das gleichfalls schwer lösliche Sulfat bildet glänzende Flittern.

0.1167 g Sbst.: 9.25 ccm N (16°, 726 mm). — 0.1328 g Sbst.: 0.0826 g AgBr.

$C_{14}H_{15}ON_2Br$. Ber. N 9.15, Br 26.04.

Gef. » 8.94, » 26.47.

Als Parasemidin erweist sie sich in den nachfolgenden, nur qualitativ verfolgten Reactionen:

1. Beim Versetzen mit Natriumnitrit¹⁾ in salzsaurer Lösung entsteht eine dunkelblaue Färbung, die sofort in dunkelorange und nach einiger Zeit in rein gelb übergeht. Die Lösung bleibt vollkommen klar.

2. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat²⁾ und Schwefelsäure tritt stechender Chinongeruch auf.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 130 [1895].

²⁾ Ebenda, 137.

3. Mit Eisenchlorid¹⁾ entsteht eine königsblaue Färbung, die langsam verschwindet und endlich hellrosa wird bei klarbleibender Lösung. Die königsblaue Lösung, mit concentrirter Salzsäure versetzt, geht in dunkelroth über, hellt sich immer mehr auf und wird endlich gelb.

4. Die ätherische Lösung — mit Bleisuperoxyd²⁾ versetzt — färbt sich alsbald dunkelbraunroth; wird sie nach ca. 10 Minuten filtrirt und verdunstet, so erhält man einen Rückstand, welcher sich in Eisessig mit blauer, schnell in ein schmutziges Rothbraun übergehender Farbe löst. Mit Zinkstaub wird die blaue Eisessig-Lösung entfärbt; abfiltrirt, färbt sie sich nach längerem Stehen dunkelgrün.

Endlich wurde analytisch festgestellt, dass die Base — mit 2 Mol.-Gew. *m*-Nitrobenzaldehyd in absolut-alkoholischer Lösung unter Einleiten von Kohlensäure gekocht — nur einen Aldehydrest aufnimmt³⁾. Das derart gebildete *m*-Nitrobenzylidenderivat, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.C_6H_3Br.N:CH.C_6H_4.NO_2$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, schmilzt bei 137—138° und löst sich in Alkohol, Aether, wie auch in Ligroïn.

0.1273 g Sbst.: 10.8 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1087 g Sbst.: 0.0470 g AgBr.

$C_{21}H_{18}O_3N_3Br$. Ber. N 9.56, Br 18.17.
Gef. » 9.76, » 18.40.

Das eben beschriebene Parasemidin war aus dem Reductionsgemisch direct als Chlorhydrat ausgefallen (vergl. oben). Die nach seiner Abscheidung verbleibende zinnhaltige Mutterlauge wurde — behufs Prüfung auf andere Reductionsproducte — alkalisch gemacht, worauf man die entstandenen Spaltungsbasen (*p*-Bromanilin und *p*-Phenetidin) im Wasserdampfstrom abdestillirte und dann die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Basen ausätherte; man erhielt so eine Basenfraction, welche nach der Nitrit-Reaction als ein Gemisch von Ortho- und Para-Semidin anzusprechen war und daher — zwecks sicheren Nachweises des Ortho-Semidins — der »Ameisensäure-Trennung«⁴⁾ unterworfen wurde. Nach 4-stündigem Kochen des Basengemisches mit 10 Theilen wasserfreier Ameisensäure goss man in Wasser, machte mit Soda alkalisch, ätherte aus und schüttelte dann die ätherische Lösung mit schwacher Salzsäure. Während nun in der ätherischen Lösung die Formylverbindung des Parasemidins — durch Verseifen mit warmer, 10-procentiger Schwefelsäure wurde daraus das *p*-Semidin mit den oben angegebenen Eigenschaften erhalten — zurückblieb, wurde aus der salzsauren Lösung durch

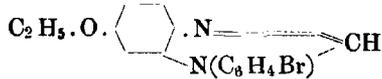
¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 135.

²⁾ Ebenda, 137—138.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 135, 141 [1895]; 303, 302—303 [1899].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 132, 144—145 [1895].

Alkalisiren und Ausäthern die Methenylverbindung des Ortho-semidins -- das 1-*o*-Bromphenyl-6-Aethoxy-Benzimidazol,



— gewonnen. Da die freie Methenylbase nicht krystallisiren wollte, wurde sie in ihr Pikrat verwandelt und als solches analysirt. Das Pikrat fällt beim Vermischen der kalt gesättigten, alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure krystallinisch aus, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln von gelbgrüner Farbe, schmilzt bei 176° und ist schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol.

0.2216 g Sbst.: 24.8 ccm N (16°, 748 mm). — 0.1213 g Sbst.: 0.0416 g Ag Br.

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br. C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. N 12.85, Br 14.64.
Gef. » 13.00, » 14.60.

In welchem Mengenverhältniss die einzelnen Reductions-Producte entstehen, ergibt sich aus dem folgenden, in mehrfach beschriebener Weise¹⁾ ausgeführten quantitativen Versuch:

5 g *o*-Brombenzol-azo-phenetol gaben: 1.2 g salzsaures *p*-Semidin (= 1.07 g freie Base), 2.3 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen (Bromanilin und Phenetidin, entsprechend 1.86 g freien Basen) und 1.9 g Gemisch von *o*- und *p*-Semidin; letzteres Gemisch lieferte bei der Ameisensäure-Trennung 0.87 g Formylverbindung (= 0.74 g freies *p*-Semidin) und 1.1 g Methenylverbindung (= 1.07 g freies *o*-Semidin).

Gefunden: 21 pCt. *o*-Semidin, 36 pCt. *p*-Semidin, 37 pCt. Spaltung.

B. Metabrombenzol azo-phenetol.

m-Brombenzol-azo-phenol, $\text{Br. C}_6\text{H}_4\text{.N}_2\text{.C}_6\text{H}_4\text{.OH}$ — von Hewitt²⁾ bereits beschrieben — krystallisirt nach unseren Beobachtungen aus Benzol in gelbrothen Blättchen vom Schmp. 139—140° (Hewitt 136°).

Das bei der Darstellung als Nebenproduct — in nicht sehr erheblicher Menge — auftretende Phenol-disazo-*m*-brombenzol, $(\text{Br. C}_6\text{H}_4\text{.N}_2)_2\text{.C}_6\text{H}_3\text{.OH}$, krystallisirt aus Ligroin in gelben, mikroskopischen Nadeln, schmilzt bei 162—163° und ist in Alkohol und Aether schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich.

0.1900 g Sbst.: 20.6 ccm N (16°, 736 mm). — 0.1100 g Sbst.: 0.0894 g Ag Br.

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{ON}_4\text{Br}_2$. Ber. N 12.20, Br 34.75.
Gef. » 12.40, » 34.58.

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 143—146 [1895]; diese Berichte 31, 894—896 [1898]; vergl. auch den ersten Theil dieser Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 28, 802 [1895]; 31, 2123 [1898].

m-Brombenzol-azo-phenetol, Br. C₆H₄.N₂.C₆H₅.O.C₂H₅, — in analoger Weise wie die Ortho-Verbindung (S. 3864) dargestellt — krystallisirt aus Ligroin in hochrothen, rhombischen, innen gestreiften Tafeln vom Schmp. 68° und löst sich leicht in Aether und Ligroin.

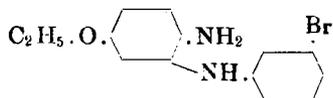
0.1079 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 751 mm). — 0.2176 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.

C₁₄H₁₃ON₂Br. Ber. N 9.20, Br 26.21.

Gef. » 9.42, » 26.29.

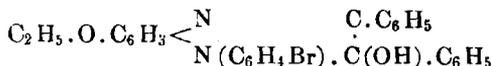
Die Reduction des *m*-Brombenzolzophenetols wurde unter den »normalen Reducionsbedingungen«¹⁾ ausgeführt.

Beim Eintragen der alkoholischen Azophenoläther-Lösung zur Zinnchlorür-Lösung trat augenblickliche Entfärbung ein; zum Schluss wurde der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt. Nach dreistündigem Stehen hatte sich ein harziges Zinn doppelsalz abgeschieden. Nachdem dessen wässrige Lösung in der Hitze mit Schwefelwasserstoff entzint und die vom Schwefelzinn filtrirte Lösung nach dem Erkalten mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt war, fiel in reichlicher Menge ein Chlorhydrat aus, dessen Base nicht krystallisiren wollte; doch wurden daraus leicht die im Nachfolgenden beschriebenen Derivate erhalten, welche die Base dieses Chlorhydrats unzweifelhaft als Orthosemidin charakterisiren; die Base ist danach als 2-Amino-5-Aethoxy-3'-Brom-Diphenylamin:



zu bezeichnen.

In üblicher Weise²⁾ wurde zunächst durch Condensation mit Benzil daraus die entsprechende Stilbazoniumbase — das 1-*m*-Bromphenyl-2,3-Diphenyl-2-Oxy-7-Aethoxy-1,2-Dihydrochinoxalin,



— erhalten. Aus Alkohol schießt sie in kleinen, gelben Krystalldrusen an; sie schmilzt bei 166—169° und löst sich in Alkohol, Aether, sowie in Ligroin. Die verdünnte, alkoholische Lösung fluorescirt prächtig grüngelb; auf Zusatz von Mineralsäure verschwindet die Fluorescenz, indem die Farbe der Lösung in gelb umschlägt. Concentrirte Salzsäure löst die Base mit kirschrother, concentrirte Schwefelsäure mit carminrother Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser werden beide Lösungen gelb.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 105 [1895].

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 134 [1895].

0.2181 g Sbst.: 10.5 ccm N (15°, 752 mm). — 0.1767 g Sbst.: 0.0664 g AgBr.

$C_{28}H_{23}O_2N_2Br$. Ber. N 5.74, Br 16.34.
Gef. » 5.64, » 16.00.

Das Schwefelkohlenstoffderivat¹⁾ des Orthosemidins, 1-*m*-Bromphenyl-2-Sulphydryl-6-Aethoxy-Benzimidazol,

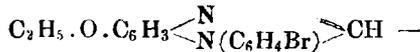


wurde durch 12-stündiges Kochen von 1 Theil Orthosemidin mit 5 Theilen Schwefelkohlenstoff und 5 Theilen Alkohol bereitet. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen Nadeln, aus Benzol in derben Täfelchen, schmilzt bei 201° und löst sich reichlich in heissem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin und Aether. In verdünnten Alkalien ist es vollkommen löslich, durch Säuren daraus wieder fällbar.

0.1740 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1178 g Sbst.: 0.0638 g AgBr, 0.0808 g BaSO₄.

$C_{15}H_{13}ON_2BrS$. Ber. N 8.04, Br 22.90, S 9.18.
Gef. » 8.32, » 23.05, » 9.41.

Die durch Kochen des Orthosemidins mit Ameisensäure entstehende Methenylbase²⁾ — 1-*m*-Bromphenyl-6-Aethoxy-Benzimidazol,



krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Nadeln. Sie schmilzt bei 130°, löst sich in Alkohol, Benzol, sowie leicht in verdünnter Salzsäure. Ihr Nitrat bildet schwer lösliche, weisse, zu Drusen vereinigte Nadelchen; mit Quecksilberchlorid bildet sie ein in hübschen Nadeln anschliessendes Doppelsalz.

0.1847 g Sbst.: 14.3 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.0909 g AgBr.

$C_{15}H_{13}ON_2Br$. Ber. N 8.85, Br 25.22.
Gef. » 8.97, » 25.22.

Ihr Pikrat krystallisirt in gelben Nadelchen, schmilzt bei 220—221° und ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich.

0.7991 g Sbst.: 0.4630 g Base, 0.3631 g Ammoniumpikrat.

$C_{15}H_{13}ON_2Br \cdot C_6H_3O_7O_3$. Ber. Base 58.06, Pikrinsäure 41.94.
Gef. » 57.94, » 42.28.

Das Salicylaldehyd-Derivat³⁾ des Orthosemidins —



— wurde aus 1 Mol.-Gew. Semidin (gelöst in 10 Th. Alkohol) und 2 Mol.-Gew. Aldehyd durch 4-stündiges Kochen im Kohlensäure-Strom

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 133—134. ²⁾ Vergl. ebenda 134.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 287, 135 [1895]; 303, 302—304 [1898]. — Für die aus Orthosemidinen und Aldehyden entstehenden Condensationsproducte

erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, schmilzt bei 116° , löst sich in Alkohol, Aether, Ligroin und wird durch kochende, verdünnte Schwefelsäure gespalten, wobei sich nach dem Erkalten das Semidin als schwerlösliches Sulfat abscheidet. Die alkoholische Lösung schwärzt bei längerem Kochen Quecksilberoxyd; filtrirt man sie nun vom Oxyd ab, so scheidet sie eine aus Benzol in farblosen Nadeln anschliessende Substanz — vermuthlich das entsprechende Salicylsäure-Derivat — ab.

0.1591 g Sbst.: 9.5 ccm N (19° , 756 mm). — 0.1542 g Sbst.: 0.0705 g AgBr.

$C_{21}H_{19}O_2N_2Br$. Ber. N 6.93, Br 19.73.

Gef. » 6.94, » 19.46.

Nachdem man die von dem harzigen Zinndoppelsalz (vergl. S. 3868) des eben beschriebenen Orthosemidins abgegossene zinnhaltige Mutterlauge alkalisch gemacht und die Spaltungsbasen dann mit Wasserdampf abgetrieben hatte, wurde durch Ausäthern ein Basengemisch erhalten, in welchem sich deutlich die Gegenwart eines Parasemidins kundgab. Denn bei der »Ameisensäure-Trennung« wurden unter den Formylierungsproducten neben erheblichen Mengen der bei 130° schmelzenden, S. 3869 beschriebene Methenylbase — die dort angeführte Analyse ist an derart gewonnenem Material ausgeführt — ein nicht-basischer Antheil in Form einer harzigen Masse erhalten; und diese Masse lieferte — mit warmer 10-procentiger Schwefelsäure verseift — eine Lösung, welche mit Natriumnitrit die typische Parasemidin-Reaction zeigte, mit Chromsäuregemisch Chinongeruch entwickelte und durch Alkalisiren eine Base ausschied, die gegen Bleisuperoxyd ein ähnliches Verhalten zeigte, wie S. 3866 sub No. 4 angegeben ist.

Doch gelang bei dem für die Versuche gewählten Maassstab die Krystallisation nicht. Es wurde daher unter Verzicht auf die weitere Charakterisirung des Parasemidins nur noch durch einen quantitativen Versuch das Mengenverhältniss ermittelt, in welchem die einzelnen Reductionsproducte sich bilden.

5 g *m*-Brombenzol-azo-phenetol gaben: 0.92 g salzsaures *o*-Semidin (= 0.82 g freie Base), 2.62 g Chlorhydrate der Spaltungsbasen (Bromanilin und Phenetidid, entsprechend 2.12 g freier Basen) und 1.61 g Gemisch von *o*- und *p*-Semidin;

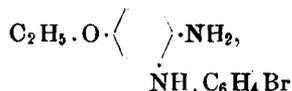
scheint mir die Formulirung als Azomethin-Verbindungen gegenüber der Formulirung als Dihydroimidazole vorzuziehen, weil erstere eine Erklärung für ihre Färbung giebt, während man von Dihydroimidazolen Farblosigkeit erwarten sollte.

letzteres Gemisch lieferte bei der Ameisensäure-Trennung 0.76 g Formylverb. (= 0.64 g freies *p*-Semidin) und 0.94 g Methenylverb. (= 0.91 g freies *o*-Semidin).

Gefunden: 35 pCt. *o*-Semidin, 13 pCt. *p*-Semidin, 42 pCt. Spaltung.

C. *Parabrombenzol-azo-phenetol*.

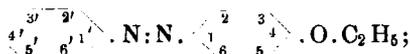
Bezüglich der Versuche am Para-Körper verweise ich einstweilen auf die Dissertation meiner Schüler M. Freund und R. Zaar¹⁾; sie sollen in der periodischen Literatur später innerhalb einer grösseren Versuchsreihe mitgeteilt werden, welche das Verhalten zweifach parasubstituierter Azokörper mit ungleichen Substituenten umfasst. Aus den Ergebnissen sei hier nur für den sub D (siehe unten) zu ziehenden Vergleich mitgeteilt, dass das *p*-Brombenzolazophenetol unter den »normalen Reduktionsbedingungen« zu etwa 75 pCt. gespalten wird, bei vorsichtiger Umlagerung des entsprechenden Hydrazokörpers aber das Orthosemidin der Constitution:



liefert.

D. Vergleich des Reduktionsverlaufes bei den Methyl- und Brom-Derivaten des Benzol-azo-phenetols.

In der nachfolgenden Tabelle sind auf Grund des neueren und älteren Versuchsmaterials für die untersuchten Monomethyl- und Monobrom-Derivate des Benzolazophenetols und für Letzteres selbst die Mengenverhältnisse angegeben, in welchen Orthosemidin-, Parasemidin-Bildung und Spaltung beobachtet wurde. In der ersten Vertical-Columnne findet sich der ausser dem Aethoxyl vorhandene Substituent verzeichnet, in der zweiten seine Stellung auf Grund des Schemas:



die dritte, vierte und fünfte Columnne enthalten die Mengen der gebildeten Reduktionsproducte, die sechste die Angabe über die Reduktionsbedingungen, wobei N »normale [Reduktionsbedingungen]«, W »Witt'sche Reduktionsbedingungen« bedeutet; die siebente Columnne endlich bringt die Literaturstelle, an welcher sich der betr. quantitative Versuch verzeichnet findet.

¹⁾ M. Freund, Reduktion des *p*-Toluolazophenetols und des *p*-Brombenzolazophenetols, S. 15 ff. (Heidelberg, 1896). — Zaar, l. c., S. 27 ff.

Substituent	Ort der Substitution	Ortho-Semidin pCt.	Para-Semidin pCt.	Spaltungs- basen pCt.	Reductions- Bedin- gungen	Citat
—	—	45	17	29	N.	B. 31, 891.
—	—	57	13	25	W.	B. 31, 895.
CH ₃	3	50	21	30	N.	A. 287, 155.
CH ₃	2	28	23	47	N.	B. 31, 891.
CH ₃	2	32	33	33	W.	B. 31, 895.
CH ₃	2'	22	27	46	N.	B. 36, 3859.
CH ₃	3'	28	26	34	N.	A. 287, 176.
CH ₃	4'	18	0	69	N.	A. 287, 179.
Br	2'	21	36	37	W.	B. 36, 3867.
Br	3'	35	13	42	N.	B. 36, 3870.
Br	4'	?	—	75	N.	Dissert. von Freund, S. 18.

Man erkennt aus der Tabelle, dass durch die Einführung des negativen Bromatoms kein wesentlich anderer Einfluss ausgeübt wird, als durch die indifferente Methylgruppe¹⁾. Die Zahlen zeigen, dass ein Substituent an den Stellen 2 und 2' stets die Orthosemidin-Bildung sehr erheblich herabsetzt, und zwar meist zu Gunsten der Parasemidin-Bildung ferner dass bei symmetrischer Substituenten-Vertheilung (Eintritt des Substituenten in 4') die Spaltung zur Hauptreaction wird. Sie bestätigen mithin die früher abgeleiteten Gesetzmässigkeiten²⁾, wenn auch die Zahlen bezüglich des Heruntergehens der Orthosemidin-Bildung nicht so grosse Differenzen zeigen, wie früher angenommen wurde³⁾.

An der Hand der neuen Zahlen aber ist auch zu entnehmen, dass die Gegenwart eines Substituenten auch an der Stelle 3' einen Rückgang des Orthosemidin-Betrages bewirkt, welcher im Falle des Methyls etwa ebenso beträchtlich ist wie bei Gegenwart des Substituenten an den Stellen 2 und 2'. Da bei Substitution an der Stelle 3' nun ein Grund für »sterische Reactionsbehinderung« nicht ersichtlich ist, wird es auch fraglich, ob es berechtigt ist, die von den Stellen 2 und 2' ausgeübte Erschwerung der Orthosemidin-Bildung auf sterische Gründe zurückzuführen⁴⁾.

Berlin, im November 1903.

¹⁾ Vergleichende Versuche über die Wirkung von Methyl und Halogen bei »Verkettungen« siehe bei Bischoff, diese Berichte 30, 2763—2764 [1897].

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 115, 117 [1895].

³⁾ Vergl. dazu diese Berichte 31, 890—891 [1898].

⁴⁾ Vergl. dazu Ann. d. Chem. 287, 118—124 [1895].