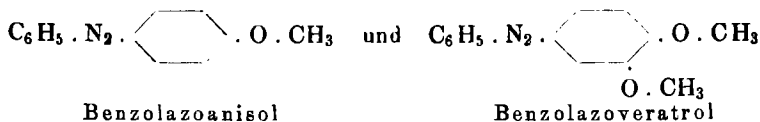


507. P. Jacobson, M. Jaenicke und Friedr. Meyer:
 Untersuchungen über Reductionsproducte von Azo-
 verbindungen. VII.

(Eingegangen am 21. November.)

Für die Untersuchungen ¹⁾ über das Verhalten von Azophenol-
 äthern bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, welche sich
 an die Auffindung der Semidin-Umlagerung ²⁾ anschlossen, hatten als
 Material bisher fast ausschliesslich Aethyläther der Azophenole ge-
 dient. Da im Verlauf dieser Studien die Berücksichtigung der quan-
 titativen Reactionsverhältnisse in den Vordergrund getreten war,
 so erschien es nicht überflüssig, auch über die Methyläther einige
 Erfahrungen zu sammeln. Dass diese den Aethyläthern in qualitativer
 Hinsicht folgen würden, war allerdings von vornherein höchst wahr-
 scheinlich; allein in den quantitativen Verhältnissen konnte man viel-
 leicht doch Unterschiede finden, die sich von Interesse erweisen
 würden.

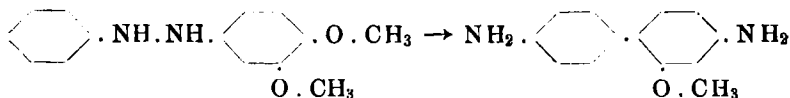
Im Folgenden beschreiben wir Versuche, welche an den beiden
 methoxylirten Azokörpern:



aus diesem Grunde im Heidelberger Universitäts-Laboratorium ange-
 stellt wurden.

Es sei vorausgeschickt, dass bei dem erstgenannten Körper die
 quantitative Bestimmung der Reactionsproducte — Ortho-, Para-Semi-
 din und Spaltungsbasen — ein sehr ähnliches Bild ergab, wie die
 frühere Untersuchung des entsprechenden Aethoxylkörpers (Benzol-
 azophenetol).

Bei dem zweitgenannten Körper gelang die völlig quantitative
 Aufarbeitung des Reductionsgemisches nicht. Auffallender Weise
 wurde hier indess — ausser der bei allen Para-Azophenoläthern ein-
 tretenden Semidin-Umlagerung und Spaltung — eine Nebenreaction be-
 obachtet, für deren Eintritt bei den zahlreichen früher untersuchten
 Beispielen niemals Anhaltspunkte sich ergeben hatten; es bildete sich
 nämlich unter Abspaltung der paraständigen Methoxylgruppe
 eine Benzidinbase:



¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 97.

²⁾ Diese Berichte 25, 992; 26, 681, 688, 699.

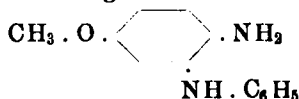
Doch erleidet nur ein sehr geringer Theil des Benzolazoveratrols diese nach den früheren Erfahrungen recht unerwartete Umwandlung; dass sie gerade in diesem Falle erfolgt, dürfte wohl mit der Nachbarsstellung zweier Alkoxyl-Gruppen in Zusammenhang stehen.

I. Reduction des Benzolazoanisols¹⁾.

Das Benzolazoanisol²⁾ wurde nach dem Verfahren reducirt, welches bei den analogen Untersuchungen als »normale Reducationsbedingungen« bezeichnet wurde³⁾. Nach vollendeter Reduction bringt man das Reducationsgemisch durch Abdampfen des Alkohols auf das ursprüngliche Volum der salzsauren Zinnchlorür-Lösung, lässt erkalten und setzt nach und nach kleine Portionen Wasser hinzu, so lange dadurch noch eine deutliche Trübung entsteht. Nach eintägigem Stehen findet man dann ein Zinndoppelsalz (A) — theils ölig, theils krystallisirt in langen weissen Nadeln — abgeschieden, von welchem man nunmehr die Mutterlauge (B) trennt.

A) Die Base des Zinndoppelsalzes.

Das Zinndoppelsalz enthält die der »Bohn'schen Base« entsprechende Methoxylverbindung, nämlich das Orthosemidin:



2-Amido-5-Methoxy-Diphenylamin.

Man gewinnt zunächst durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der entzinnten Lösung und Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure sein in Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, daraus durch Zersetzen mit Soda und Krystallisation aus Ligroïn die freie Base in Form von weissen Rosetten, welche bei 73° schmelzen, sich beim Liegen an der Luft leicht violet färben und sich in heissem Ligroïn und Alkohol leicht lösen. Ihre salzsaure Lösung giebt beim Eintropfen von Natriumnitritlösung⁴⁾ eine rothe bis rothviolette Färbung unter Trübung und Abscheidung eines harzigen, später krystallinisch werdenden Niederschlags; beim Zusatz von Eisenchlorid⁵⁾ erfolgt dunkelviolette bis dunkelblaue Färbung, dann Fällung von haarförmigen Nadeln, die im auffallenden Lichte einen kupferigen Glanz zeigen.

Analyse: Ber. Proc.: N 13.12.
Gef. » » 12.87.

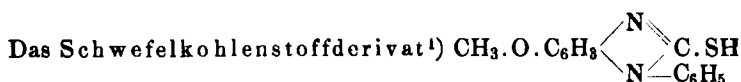
¹⁾ Ausführlichere Angaben vgl. in der Dissertation von M. Jaenicke: »Ueber Reduction des Benzolazoanisols und der Benzolazoanisolcarbonsäure« (Heidelberg 1896).

²⁾ Vgl. Scichilone, Gazz. Chim. 12, 110.

³⁾ Ann. d. Chem. 287, 105, 110.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 287, 129.

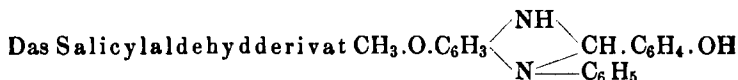
⁵⁾ Ann. d. Chem. 287, 135.



dieses Orthosemidins scheidet sich schon während des Kochens von 1 g Base mit 4 g Alkohol und 4 g Schwefelkohlenstoff ab. Man verdampfte nach 6stündigem Kochen den Alkohol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirte den Rückstand aus Benzol und erhielt so weisse Nadeln, die bei 208° schmelzen und sich leicht in heissem Benzol und in kalten verdünnten Alkalien lösen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.93, S 12.51.

Gef. » » 10.82, » 12.62.

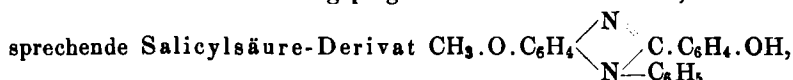


scheidet sich in fast theoretischer Ausbeute ab, wenn man 0.5 g Base mit 0.3 g Salicylaldehyd in 10 g Alkohol etwa 4 Stunden unter Rückfluss und Durchleiten von Kohlensäure kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in langen gelben, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 132°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten.

Analyse: Ber. Procente: C 75.43, H 5.67, N 8.83.

Gef. » » 75.34, » 5.83, » 8.92.

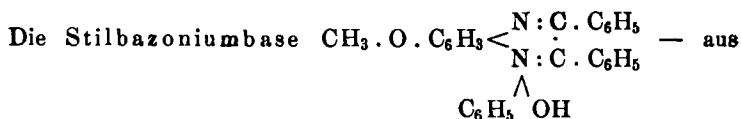
Kocht man diese Verbindung in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem und in Alkohol suspendirtem Quecksilberoxyd, so wird sie oxydirt, wie sich daran zu erkennen giebt, dass das Quecksilberoxyd sich dunkel färbt. Die alkoholische Lösung enthält dann eine Substanz von ausgeprägt basischem Charakter, das ent-



welches man in weissen — gewöhnlich aber etwas röthlich gefärbten — Tafeln vom Schmelzpunkt 123° erhält. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, schwer in Aether und löst sich in verdünnten Mineralsäuren.

Analyse: Ber. Proc.: N 8.89.

Gef. » » 8.97.



dem Orthosemidin in üblicher Weise²⁾ durch Condensation mit Benzil erhalten — krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, canariengelben, derben Stäbchen, schmilzt bei 163—165°, löst sich leicht in Alkohol

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 133.

²⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 134.

und Aether, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure orangeroth, in concentrirter Schwefelsäure kirschroth; diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser hellgelb. Ihre alkoholische Lösung zeigt starke Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet.

Analyse: Ber. Proc.: N 7.09.

Gef. » » 6.85.

Durch die im Vorstehenden aufgeführten Reactionen und Derivate ist die Base zur Genüge als Orthosemidin charakterisirt. Um die ihr oben ertheilte Formel sicher zu stellen und die noch mögliche Formel eines 2-Amido-4'-methoxydiphenylamins $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ auszuschliessen, bedurfte es endlich des Nachweises, dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure Anilin abspaltet ¹⁾. In der That wurde bei diesem Versuch, der unter Anwendung von 2 g Base, 5 ccm concentrirter Salzsäure und 5 ccm Wasser bei 150—160° angestellt wurde, reichlich Anilin erhalten; dasselbe wurde durch seinen Siedepunkt und Ueberführung in Acetanilid identificirt, in letzterer Form analysirt.

Analyse: Ber. Procente: N 10.40.

Gef. » » 10.67.

B) Die Basen der Mutterlauge.

Wenn man aus der Mutterlauge die Basen in Freiheit setzt und darauf der Vacuum-Destillation unterwirft, so gehen zunächst bei 90—165° (unter 25 mm Druck) die Spaltungsbasen — Anilin und Anisidin — über. Darauf folgen bei 260—285° (unter 12 mm Druck) die Umlagerungsbasen; letztere Fraction erwies sich bei der Nitritreaction als ein Gemisch von Ortho- und Para-Semidin und wurde daher der Ameisensäure-Trennung unterworfen ²⁾.

Man erhält hierbei das Orthosemidin als basische Methenylverbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ zunächst in Form eines Oeles, das durch Verwandlung in das Pikrat gereinigt werden kann. Das Oel wurde nämlich in Alkohol gelöst und mit einer kleinen Quantität gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt. Es schied sich zunächst ein unreines Harz aus, welches abfiltrirt wurde. Als aber zum Filtrat Pikrinsäurelösung im Ueberschuss zugesetzt wurde, schied sich nunmehr das Pikrat als grüner Krystallbrei ab. Dieser wurde nach einigem Stehen abgesogen, mit Wasser angerieben und mit stark verdünntem Ammoniak zersetzt. Die nun zurückbleibende Methenylbase wurde in Aether aufgenommen und nach dem Wiederverjagen des Aethers aus Ligroin umkrystallisirt. Jetzt krystallisirten derbe, weisse

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 139.

²⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 144.

bis schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 77°. Sie besitzen basische Eigenschaften und sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Analyse: Ber. Procente: N 12.53.

Gef. » » 12.38.

Der nicht basische Antheil der Formylirungsproducte ist quantitativ viel unbedeutender; er stellt eine krystallinische, in Aether schwer lösliche Substanz dar, in welcher man nun das Formyl-Derivat eines Para-Semidins vermuthen durfte. In der That liess sich dieselbe durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder auch schon durch längere Berührung mit Salzsäure in der Kälte leicht verseifen und lieferte hierbei eine Base, die aus Ligroïn in feinen, glänzenden, wasserhellen Nadeln krystallisirt, bei 102° schmilzt, in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroïn schwer löslich ist, und deren Para-Semidin-Natur sich aus den folgenden Reactionen ergab:

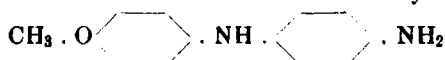
1. Die verdünnte, salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid¹⁾ eine intensive Blaufärbung, die auf Zusatz von viel concentrirter Salzsäure verschwindet und in eine hellgelbe übergeht.

2. Auf Zusatz eines Tropfens von Natriumnitritlösung²⁾ zur verdünnten, salzsauren Lösung tritt intensive Violett- bis Blaufärbung ein, die auf Zusatz von mehr Nitrit durch Roth in Goldgelb übergeht, während die Lösung vollständig klar bleibt.

3. Die ätherische Lösung der Base, durch Schütteln mit Bleisuperoxyd³⁾ in der Kälte oxydirt und vom Bleisuperoxyd abfiltrirt, ist tiefroth gefärbt und giebt durch Verdunsten einen Rückstand, der sich in Eisessig mit tiefblauer, auf Zusatz von Zinkstaub wieder verschwindender Farbe löst. Vom Zinkstaub abfiltrirt, färbte sich die Eisessig-Lösung nach einigem Stehen an der Luft wieder blau.

4. In schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat erwärmt, entwickelt die Base intensiven Chinongeruch⁴⁾.

Die Base darf mithin als 4-Amido-4'-Methoxydiphenylamin,



angesprochen werden.

Analyse: Ber. Procente: N 13.12.

Gef. » » 12.99.

C) Quantitative Verhältnisse.

Die quantitative Bestimmung der Reactionsproducte wurde nach demselben Verfahren durchgeführt, wie früher für die Reductionsproducte des Benzolazophenetols⁵⁾. Aus 14 g Benzolanisol wurden zunächst erhalten:

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 135. ²⁾ Ebend. 130. ³⁾ Ebend. 137—138.

⁴⁾ Ebend. 137. ⁵⁾ Ebend. 145.

a) aus dem Zinndoppelsalz (A) 0.974 g salzsaures Orthosemidin,
entsprechend freiem Orthosemidin 0.832 g

b) aus den Mutterlaugen:

Spaltungsbasen 4.280 »

Umlagerungsbasen 8.188 »

2 g der Umlagerungsbasen ergaben dann bei der Ameisensäure-
trennung 1.6606 g Methenylverbindung und 0.5122 g Diformyl-Para-
semidin, entsprechend:

Ortho-Semidin . . . 1.587

Para- » . . . 0.406

1.993

Die hieraus sich berechnenden Procentzahlen mögen mit den
entsprechenden Zahlen zusammengestellt werden, welche Schkolnik ¹⁾
früher für das Benzolazophenetol fand:

	Benzolazoanisol	Benzolazophenetol
Ortho-Semidin	52 pCt.	42 pCt.
Para- »	12 »	14 »
Spaltungsbasen . . .	31 »	36 »
	95 pCt.	92 pCt.

Man ersieht hieraus, dass die Aenderung im quantitativen Ver-
hältniss der Reactionsproducte, welche durch die Belastung des Azo-
benzol-Moleküls mit einer Methoxylgruppe an Stelle einer Aethoxyl-
gruppe bedingt wird, nur unerheblich ist.

II. Reduction des Benzolazoveratrols ²⁾).

Behufs Gewinnung des Benzolazoveratrols combinirten wir zu-
nächst Diazobenzol mit Guajacol und methylirten das so erhaltene
Benzolazoguajacol.

Die Gewinnung des Benzolazoguajacols, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3$
(OH)(O . CH₃) (Oxy-4-methoxy-3-azobenzol) in reinem krystallisirten
Zustand ist nicht ganz leicht und sei daher etwas eingehender be-
schrieben. Wichtig ist, dass man von dem krystallisirten Guajacol
ausgeht und während der in wässrig-alkalischer Lösung unter Ein-
haltung der üblichen Aequivalent-Verhältnisse und Verdünnung aus-
geführten Combination die Temperatur nicht über 0° steigen lässt,
sowie gut rührt. Aber auch dann erhält man, wenn man nach
der Combination 12 Stunden stehen lässt, die nicht unerhebliche Trü-
bung durch Filtration beseitigt und in die klare dunkelrothe Lösung
nun Kohlensäure leitet, anfangs ein dunkel gefärbtes zähes Harz, wäh-
rend erst später ein kleinerer Theil des Benzolazoguajacols als hell-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 145.

²⁾ Ausführlichere Angaben vergl. in der Dissertation von Friedrich
Meyer: »Untersuchungen über Aether der Dioxyazobenzole« (Heidelberg 1895).

roth gefärbter Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung jenes Harzes löst man dasselbe in wenig heissem Alkohol und versetzt die erkaltete Lösung zuerst bis zur beginnenden dunkelgrauen Trübung mit Wasser; es scheidet sich hierbei eine dunkle harzige Masse ab, welche nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt; man wiederholt den Zusatz von Wasser so oft, bis er den Eintritt einer hellgelben Trübung hervorruft, fügt dann wieder so viel Alkohol hinzu, dass die zuletzt entstandene hellgelbe Trübung verschwindet, giesst jetzt von der ausgeschiedenen dunklen Krystallmasse (Guajacoldisazobenzol, vergl. unten) ab und fällt endlich die so gereinigte wässrig-alkoholische Lösung durch successiven Zusatz von mässigen Portionen Wasser völlig aus. Nuncmehr resultirt der gewünschte Azokörper nach vorübergehender milchiger Abscheidung in kleinen, hellrothen, nadelförmigen Krystallen. Zur völligen Reinigung ist endlich noch die Ueberführung in sein Natriumsalz zweckmässig; man erhält dasselbe leicht, wenn man ihn in wenig verdünnter kalter Natronlauge löst und zu der filtrirten alkalischen Lösung concentrirte Natronlauge hinzufügt, in glänzenden rothen Blättchen, die auf einem Pukall'schen Filter abgesogen und dann auf Thon getrocknet werden; dieses Natriumsalz wurde in einer Ausbeute von 88.5 pCt. der Theorie (auf das angewandte Guajacol berechnet) gewonnen. Zur Herstellung von Analysen-Substanz wurde das Natriumsalz wieder in wässriger Lösung durch Kohlensäure zersetzt, und das so in Freiheit gesetzte Benzolazogujacol nochmals der fractionirten Fällung aus alkoholischer Lösung durch Wasser, endlich mehrfacher Krystallisation aus Ligroin unterworfen. Das reine Benzolazogujacol bildet glänzende, derbe, rothe Prismen und schmilzt bei 70.5—71.5°; es löst sich äusserst leicht in Benzol und Aether, leicht in Alkohol und heissem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31.

Gef. » » 12.43.

Das bei der Combination als Nebenproduct entstehende, aus der alkoholischen Lösung des Rohproductes durch Wasser zuerst ausfallende Guajacoldisazobenzol, $C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)(N_2 \cdot C_6H_5)_2$ (vergl. oben) wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus alkoholischer Lösung gereinigt. Es wurde hierbei in dunkelgrauen, violett schimmernden, filzigen Nadeln vom Schmp. 150—150.5° erhalten, die sehr leicht in Benzol, leicht in Aether und heissem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Ligroin löslich sind. In verdünnten ebenso wie in concentrirten wässrigen Alkalien löst es sich auch in der Hitze nur sehr schwer.

Analyse: Ber. Procente: C 68.64, H 4.83, N 16.91.

Gef. » » 68.74, » 5.19, » 17.01.

Das Benzolazoveratrol, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (3.4-Dimethoxyazobenzol) wird aus dem oben beschriebenen Natriumsalz des

Benzolazogujacols leicht erhalten, indem man 1 Theil desselben mit 1.4 Th. Methyljodid in alkoholischer Lösung circa 6 Stunden unter Rückfluss kocht und alsdann nach dem Abdestilliren des nicht in Reaction getretenen Methyljodids die Flüssigkeit in Wasser einträgt. Es krystallisirt aus Petroläther in kleinen, hellrothen, rosettenförmig angeordneten Nadeln, schmilzt bei $44.5 - 45^{\circ}$ und ist zerfliesslich in Benzol und Aether, leicht löslich in Alkohol, Ligoïn und heissem Petroläther.

Analyse: Ber. Procenta: N 11.61.

Gef. » » 11.58.

Die Reduction des Benzolazoveratrols wurde wieder unter den »normalen Reductionsbedingungen« ausgeführt ¹⁾. Verjagt man nach beendigter Reduction den Alkohol und überlässt das Reductions-gemisch einige Zeit der Ruhe, so scheidet sich zunächst in geringer Menge ein krystallinisches Zinndoppelsalz (A) ab; aus der davon filtrirten Lösung kann man durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ein harziges Zinndoppelsalz (B) fällen. Bewirkt weiterer Zusatz von Wasser keine Fällung mehr, so giesst man von B ab, macht die salzsaure Lauge stark alkalisch, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Pottasche, verjagt den Aether wieder und erhält nun einen öligen Rückstand (C).

Im Folgenden sei nun die Verarbeitung der drei Fractionen A, B und C geschildert.

A) Das krystallinische Zinndoppelsalz.

Aus der wässrigen Lösung dieses Zinndoppelsalzes wurde die Base zunächst durch überschüssiges Aetznatron in Freiheit gesetzt, dann in Aether aufgenommen. Beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb sie harzig, lieferte aber durch Digeriren mit Salzsäure ein krystallinisches Chlorhydrat, das durch Lösen in Wasser und Füllen mit concentrirter Salzsäure gereinigt wurde. Löst man nunmehr das Chlorhydrat in Wasser, fügt etwas Alkohol hinzu und setzt die Base durch successiven Zusatz kleiner Mengen Sodalösung in Freiheit, so scheidet sie sich zwar anfangs wieder etwas harzig ab; giesst man aber von dieser ersten Fällung ab, so erhält man sie durch weiteren Sodazusatz in schwach rosa gefärbten, mikroskopisch kleinen, sehr schön ausgebildeten Rhomboëdern. Sie schmilzt bei 104° , ist leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, schwer in Aether und Ligoïn.

Die Analyse ergab, dass die Base durch Abspaltung einer Methoxylgruppe (vergl. S. 2680) entstanden war.

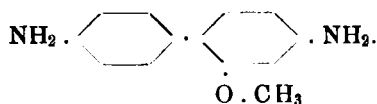
Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2O$.

Procenta: C 72.85, H 6.55, N 13.12.

Gef. » » 72.52, » 6.80, » 13.43.

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 105, 110.

Die hiernach sich bietende Deutung der Base als Methoxybenzidin,



4.4'-Diamido-2-Methoxy-Diphenyl

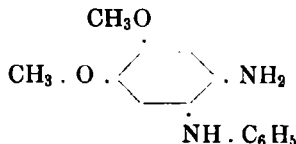
wurde durch ihre, dem Benzidin ähnlichen Reactionen bestätigt:

1. Sie giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.
2. Sie lässt sich in salzsaurer Lösung durch Nitrit diazotiren, ohne hierbei irgend welche auffallende Farben-Erscheinung oder Trübung zu zeigen.
3. Schwefelsäure scheidet aus der salzsaurer Lösung ein sehr schwer lösliches Sulfat in farblosen, mikroskopisch kleinen, kreuzweis gelagerten Blättchen aus.

Zur Darstellung von Derivaten reichte die geringe, zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

B) Das harzige Zinndoppelsalz.

Durch Entzinnen desselben mit Schwefelwasserstoff und Einengen der entzintten Lösung im Kohlensäurestrom erhält man das Chlorhydrat des Orthosemidins,



2-Amido-4.5-Dimethoxy-Diphenylamin,

in schönen Nadeln, daraus durch Zersetzung mit Soda die freie Base, welche nach der Krystallisation aus Benzol kleine, schwach violett gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 151° darstellt. Sie ist leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 68.82, H 6.57, N 11.51.

Gef. » » 68.57, » 6.78, » 11.45.

Ihre Ortho-Semidin-Natur ergibt sich aus den folgenden Feststellungen:

1. In salzsaurer Lösung giebt sie mit Eisenchlorid¹⁾ eine kirschrothe Färbung, die bei Zusatz von concentrirter Salzsäure noch intensiver wird.

2. In salzsaurer Lösung mit Nitrit²⁾ behandelt, giebt sie zunächst eine intensive Rothfärbung und nach kurzer Zeit eine starke Trübung, welche bei längerem Stehen in eine krystallinische Abscheidung übergeht.

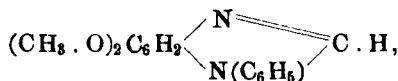
¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 135.

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 129.

3. Durch Condensation mit Benzil¹⁾ liefert sie ein Product vom Verhalten der Stilbazoniumbasen.

4. Durch Einwirkung von Ameisensäure²⁾ geht sie in eine basische Methenylverbindung über.

Das eben erwähnte Methenylderivat,

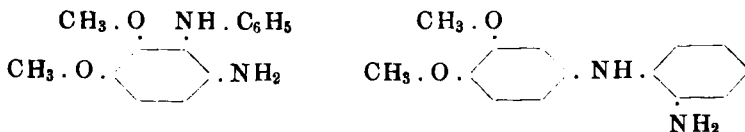


krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in kleinen Nadeln, schmilzt bei 106—107°, ist sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und Aether. Es löst sich leicht in verdünnter Salzsäure; in dieser Lösung bringt Quecksilberchlorid eine Fällung von kleinen farblosen, prächtig glänzenden Nadeln hervor, während sie durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure zu einem Brei von langen Nadeln des Nitrats gesteht.

Analyse: Ber. Procente: C 70.82, H 5.52, N 11.05.

Gef. » » 71.17, » 5.44, » 11.31.

Für ein Ortho-Semidin aus Benzolazoveratrol können ausser der S. 2688 ihm ertheilten Formel noch zwei weitere Formeln construirt werden:



Von diesen ist die erste wegen der Anhäufung von Orthosubstituenten sehr unwahrscheinlich; die zweite konnte völlig ausgeschlossen werden durch den Nachweis, dass das Orthosemidin bei der Spaltung mit Salzsäure im Rohr sehr reichlich Anilin liefert³⁾.

C. Die Basen der Mutterlauge.

Das Basengemisch wurde der Vacuum-Destillation bei 15 mm Druck unterworfen und dadurch in einen niedrig siedenden Theil — Spaltungsbasen — und einen hoch siedenden (250—280°) Theil — Umlagerungsbasen — getrennt. Der hochsiedende Theil zeigte mit Nitrit gemischte Ortho- und Para-Semidin-Reaction. Es gelang leicht, daraus das den Haupttheil bildende, soeben sub B beschriebene Ortho-Semidin zu isoliren, während auf die Reindarstellung des zweifellos darin vorhandenen Para-Semidins weiter keine Mühe verwendet wurde.

Die Fraction der Spaltungsbasen wurde durch nochmalige Vacuum-Destillation in Anilin und Amidoveratrol $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$

¹⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 134.

²⁾ Ann. d. Chem. 287, 132.

³⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 138—140.

(Veratrylamin, *m-p*-Dimethoxyanilin) zerlegt. Diese äusserst krystallisationsfähige Base ist neuerdings auf anderem Wege von Moureu¹⁾ erhalten worden. Wir können die Angaben des französischen Forschers über ihre Eigenschaften bestätigen und können hinzufügen, dass Eisenchlorid in der salzsauren Lösung des Amidoveratrols eine rothviolette, nach und nach blauer werdende Färbung, Kaliumbichromat in der schwefelsauren Lösung vorübergehend eine Blaufärbung hervorruft, welche sehr bald in Rothbraun übergeht.

Analyse: Ber. Procente: C 62.72, H 7.20, N 9.18.

Gef. » » 62.79, » 7.44, » 9.51.

Ihr Acetylderivat $(\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6 \text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (*m-p*-Dimethoxyacetanilid) krystallisirt aus Benzol in silbergrauen, prächtig glänzenden Blättern und schmilzt bei 132.5—133°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.20.

Gef. » » 7.58.

D. Quantitative Verhältnisse.

Wie schon S. 2680 erwähnt, gelang die quantitative Aufarbeitung des Reductionsgemisches in diesem Falle nicht. Vielmehr wurde beim Ausschütteln der Reductionsproducte mit Aether — auch Benzol wurde ohne wesentlich besseren Erfolg herangezogen — stets nur eine Basenmenge gewonnen, welche hinter der erwarteten erheblich zurückblieb. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Reactionsproducte theilweise in kaltem Aether und Benzol verhältnissmässig schwer löslich sind.

Soviel konnte indess festgestellt werden, dass das Orthosemidin weitaus das Hauptproduct der Reaction bildet. Dieser Befund war in Anbetracht der Substituenten-Stellung im Ausgangskörper zu erwarten²⁾.

Der Spaltungsbetrag konnte durch Abtreiben des Anilins mit Wasserdampf und Wägung des Chlorhydrats ermittelt werden³⁾ und ergab sich zu 15 pCt.

¹⁾ Compt. rend. 122, 478. — Bull. Soc. Chim. [3] 15, 647.

²⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 103 ff. ³⁾ Vgl. Ann. d. Chem. 287, 146.