

58. A. Ladenburg: Derivate von Diaminen.

(Eingegangen am 14. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Anschliessend an eine frühere Untersuchung¹⁾, in welcher ich mich vergeblich bemühte, die sogen. Griess'schen Reactionen zur Eliminirung der Amidogruppen im Nitrotoluyldiamin zu verwerthen, habe ich jetzt das Verhalten der salpetrigen Säure zu Diaminen eingehender studirt. Es sind darüber schon einige Thatsachen bekannt, die aber nicht gestatten, den Verlauf der Reaction im Allgemeinen festzustellen. Griess selbst hat in seiner grundlegenden Abhandlung²⁾ über Diazoverbindungen das Verhalten des Benzidins untersucht und gezeigt, dass dieses sich den Monaminen vollständig analog verhält. Dagegen hat er später in einer mit Caro gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit³⁾ nachgewiesen, dass das Phenylendiamin (Semi-benzidamin aus Dinitrobenzol) durch salpetrige Säure als Hauptprodukt einen braunen Farbstoff, das Phenylenbraun, liefert, welches die Autoren auch Triamidoazobenzol nennen und dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}H_{13}N_5$ ausgedrückt wird. Dieses unterschied sich durch seine Beständigkeit sehr wesentlich von den Diazoverbindungen, so dass die bekannten Reactionen derselben nicht auf jenen Körper angewendet werden konnten. Schon früher hatte Hofmann⁴⁾ aus Nitrophenylendiamin durch salpetrige Säure eine Verbindung $C_6H_4N_4O_2$ erhalten, welche eine bei 211° unzersetzt schmelzende Säure war, die ihrem Verhalten nach auch nicht zu den Diazoverbindungen gezählt werden konnte.

Offenbar reichen diese Thatsachen zu einem Verständniss der Reaction nicht aus, im Gegentheil ist der Typus der Zersetzung in jedem Fall ein anderer, so dass eine eingehende Untersuchung zur Aufklärung geboten erschien.

Es ist mir durch meine Versuche gelungen, einige der hier vorliegenden Fragen zu lösen, welche Resultate ich heute der Gesellschaft mitzuthellen gedenke, während ich einige noch schwebende Probleme für eine spätere Abhandlung reservire.

Ich habe zwei Phenylendiamine, zwei Toluyldiamine und ein Nitrotoluyldiamin der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen, und dabei gefunden, dass die Orthoverbindungen sich wie das Nitrophenylendiamin im Hofmann'schen Versuche verhalten, während die Metaverbindungen als Hauptprodukt dem Phenylenbraun analoge Verbindungen erzeugen.

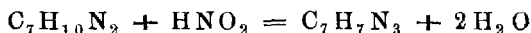
¹⁾ Diese Ber. VIII, 1209.

²⁾ Philos. Trans. III.

³⁾ Zeitschrift f. Chem. 1867, 278.

⁴⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. CXV, 249.

Zunächst führe ich die Versuche mit dem Parametatoluyldiamin an, einem Körper, der aus Paraacetoluidin nach bekannten Reactionen gewonnen wurde und dessen Schmelzpunkt bei 89° liegt. Das Sulfat des Körpers wurde in sehr verdünnter, wässriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit, die tropfenweise zugesetzt wurde, in der Kälte behandelt. Dann wurde die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, von einer kleinen Menge schwarzen Theers, der entstanden war, filtrirt, mit Aether mehrfach ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt dann ein braunes, zähes Oel, das erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die Reinigung des Körpers machte mir anfangs grosse Schwierigkeiten, die ich aber überwunden habe. Am zweckmässigsten ist wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Toluol, in welchem es leicht löslich ist, während die Löslichkeit in der Kälte nur eine geringe ist. Der Körper scheidet sich nach einiger Zeit in grossen Krystallen ans, die bei den ersten Krystallisationen häufig von einem braunen Oel begleitet sind, von dem sie zweckmässig durch Abgiessen und Pressen getrennt werden. Ganz farblos werden die Krystalle schwer gewonnen, was aber durch Kochen mit Thierkohle gelingt, wobei allerdings Verluste unvermeidlich sind. Im reinen Zustande bildet die so gewonnene Verbindung farblose, durchsichtige Prismen, die von hervorragender Grösse und Schönheit gewonnen werden können; an der Luft werden die Krystalle sehr bald undurchsichtig und verwittern; sie geben dabei etwa 18 pCt. Toluol (Krystalltoluol) ab. Viel rascher verwittern sie über H_2SO_4 im luftleeren Raum, wo sie sehr bald zu einem weissen Pulver zerfallen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 83° , bei 323° destilliren sie fast ohne Zersetzung, so dass ich anfangs zur Reinigung die Destillation des Körpers benutzt habe, was übrigens nicht sehr zweckmässig ist. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$, so dass die stattgehabte Reaction durch folgendes Schema dargestellt werden kann.



ähnlich der von Hofmann beobachteten Reaction



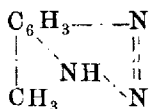
Ich schlage für den von mir gewonnenen Körper den Namen Amidoazotoluylen vor, dem entsprechend könnte man die von Hofmann entdeckte Verbindung Nitroamidoazophenylene nennen. Weiter unten werde ich auf die Berechtigung dieser Namen zurückkommen.

Das Amidoazotoluylen ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten sehr häufig erst ölig ausfällt. In heissem Benzol ist es nur wenig löslich, dagegen sehr leicht in heissem Toluol.

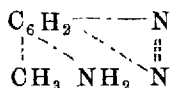
Es ist eine schwache Base, die in verdünnter HCl und H_2SO_4 ziemlich leicht, in concentrirter HCl sehr leicht löslich ist und beim Verdampfen dieser Lösung ein krystallinisches Salz liefert, welches aber durch Wasser zerlegt wird. Wird die concentrirte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag des Platindoppelsalzes. Dasselbe wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann aus mässig concentrirter Säure umkrystallisirt, wo es in schönen, goldgelben Prismen anschießt. Die Zusammensetzung desselben wird durch die Formel $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ ausgedrückt. Auch ein schwefelsaures Salz lässt sich aus dem Amidoazotoluylen in schönen, weissen Nadeln darstellen, doch nicht im reinen Zustand, da es nur in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure besteht.

Das Amidoazotoluylen ist ausserordentlich beständig, selbst beim Erhitzen mit Wasser auf 200° findet keine wesentliche Zersetzung statt, ebenso wenig beim Erhitzen mit HCl auf 160° .

Was die Constitution dieses Körpers betrifft, so kann man einstweilen noch zwei Ansichten aufstellen: entweder er ist eine Diazoamidoverbindung



oder es hat ähnlich wie bei dem Uebergang des Diazoamidobenzol zu Amidoazobenzol eine isomere Verwandlung stattgefunden und die Verbindung ist:



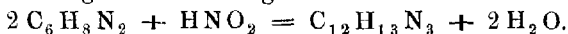
ein Amidoazotoluylen ¹⁾. Die erstere Auffassung wird durch die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers zweifelhaft, es ist mir bisher in keiner Weise gelungen, die beiden N-Atome zu eliminiren. Gegen die zweite Ansicht, welche mir als die wahrscheinliche erscheint, sprechen die schon durch Wasser zersetzbaren Salze des Körpers; allein ganz dasselbe findet auch bei dem ähnlich constituirten Amidoazobenzol statt. Ich bin beschäftigt die Frage zu klären, und zwar durch das Studium der Reductionsprodukte.

Dem Parametatoluyldiamin ähnlich verhält sich das sogenannte Griess'sche Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 99° , das ebenso wie

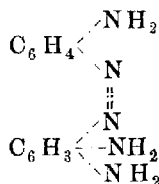
¹⁾ Allerdings unterscheiden sich bisher die Azoverbindungen von den Diazoverbindungen dadurch, dass die ersteren auf jede Benzolgruppe 1 Atom N enthalten, die anderen aber 2 Atome N. Danach wäre der neue Körper als Diazo-Verbindung zu bezeichnen. Da er aber die charakteristischen Reactionen derselben nicht besitzt und nach dieser letzten Annahme beide N-Atome Wasserstoff in dem Benzolkern substituiren, ähnlich wie bei den Azokörpern, so habe ich dieser letzteren Nomenclatur den Vorzug gegeben.

der vorher erwähnte Körper die beiden Amidogruppen in der Orthostellung enthält. Die Zersetzung, die in ähnlicher Weise wie oben geleitet wurde, lieferte als Produkt auch wieder ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe wurde durch mehrfache Krystallisation aus einem Gemisch von Benzol und Toluol gereinigt und so schliesslich in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln erhalten, die bei 98.5° schmelzen, sich aber sowohl durch ihre Beständigkeit an der Luft, als durch Unveränderlichkeit bei Zusatz von Eisenchlorid von dem zur Darstellung benutzten Phenylendiamin, mit dem es nahezu denselben Schmelzpunkt hat, unterscheiden. Die Analysen des Körpers führen zur Formel $C_6H_5N_3$, wonach er mit dem Diazobenzolimid isomer ist. Ich gebe ihm vorläufig den Namen Amidoozophenylen¹⁾. Die Beschreibung seiner speciellen Eigenschaften verspare ich auf eine spätere Abhandlung.

Die Diamine der Metareihe verhalten sich durchaus anders als die der Orthoreihe; sie liefern als Hauptprodukte in Wasser unlösliche Körper, die Amidoozoverbindungen sind, sich aber von 2 Molekülen des angewendeten Körpers ableiten. Den Typus dieser Zersetzungen haben schon Caro und Griess bei der Untersuchung des Phenylbrauns gefunden. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin (Schmelzpunkt 63°) erhielten sie Zersetzung nach folgender Gleichung:



Sie fassen die Verbindung als Azokörper der zweiten oben ausgesprochenen Hypothese gemäss auf und nennen sie Triamidoazobenzol, wonach ihr die Formel:



zugehört.

Einen diesem entsprechenden Körper habe ich kürzlich beschrieben²⁾. Ich erhielt ihn bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroparaorthotoluyldiamin; es ist ein rother, ausserordentlich beständiger amorpher Körper, der nach der Gleichung:



entstanden ist. Einen dritten, äusserlich ähnlichen Körper habe ich jetzt bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures

¹⁾ Das Azophenylen $C_{12}H_8N_2$ von Rasenack würde wohl besser, wenn die von mir für die eben beschriebenen Verbindungen vorgeschlagenen Namen adoptirt werden, als Azodiphenylen bezeichnet.

²⁾ Diese Ber. VIII, 1212.

Paraorthotoluyldiamin, Schmelzpunkt 99° , erhalten, übrigens noch nicht analysirt.

Neben diesen Verbindungen, die jedenfalls die Hauptprodukte der Reaction sind, entstehen in allen 3 Fällen geringe Mengen eines in Wasser löslichen Körpers, den ich daraus durch Schütteln mit Aether etc. isolirt habe. Doch verschiebe ich die Besprechung dieser Körper auf eine spätere Mittheilung, in welcher ich auch das Verhalten der der Parareihe zugehörenden Diamine mittheilen werde.

Bis dahin behalte ich mir auch alle aus dieser Untersuchung sich ergebenden allgemeineren Schlüsse vor und bemerke hier nur, dass der schon von Gräbe vermuthete, von Hübner und V. Meyer wiederholt betonte und von mir auch kürzlich beobachtete Zusammenhang zwischen sogenannter Stellung und innerer Condensation hier wieder eine experimentelle Bestätigung erhalten hat.

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 14. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

59. Ad. Claus: XXXI. Cyankalium und organische Halogenverbindungen.

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen über den oben genannten Gegenstand habe ich zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Beuttel das Verhalten der Monochlorcrotonsäure, resp. ihres Aethers, gegen Cyankalium studirt.

Da dieser Aether nach der Methode von Wallach und Böhringer (Lieb. Ann. 173, 101) aus dem sogenannten Crotonchloral bekanntlich durch Behandeln mit Cyankalium in alkoholischer Lösung dargestellt wird, so war von vornherein zu vermuthen, dass seine weitere Umsetzung mit Cyankalium nur schwierig und langsam verlaufen möchte. Das ist jedoch durchaus nicht der Fall; vielmehr geht dieselbe schon bei mässigem Erwärmen der alkoholischen Lösung so leicht vor sich, dass sich darnach von selbst erklärt, warum wir in unseren ersten Versuchen, als wir Crotonchloral mit überschüssigem Cyankalium behandelten, so äusserst geringe Mengen des bei 176° C. siedenden Chlorcrotonsäureäthers erhielten. — Die beste und reichlichste Ausbeute an diesem Aether erzielt man aus dem käuflichen sogenannten Crotonchloral, wenn man die Methode von Wallach und Böhringer so modificirt, dass man in die alkoholische Lösung des Chlorals nach und nach genau 2 Moleküle fein gepulvertes Cyankalium einträgt und dann mit Wasser der Destillation unterwirft.