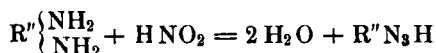


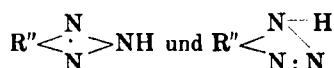
615. E. Nölting und A. Abt: Ueber die Constitution der Azimidoverbindungen.

(Eingegangen am 28. October 1887.)

Für die Azimidoverbindungen, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Orthodiamine entstehen, nach der Gleichung:



sind hauptsächlich zwei Constitutionsformeln aufgestellt worden



die erstere von Griess¹⁾, die letztere von Kekulé²⁾ und Ladenburg³⁾. Die erstere scheint im Allgemeinen mehr Anklang gefunden zu haben, jedoch sind positive Beweise weder für die eine noch die andere beigebracht worden.

Da in neuerer Zeit von einigen Forschern die Orthoamidoazoverbindungen als Hydrazimidoverbindungen



aufgefasst werden, gewinnt die Entscheidung über die Constitution der Azimidkörper ein erhöhtes Interesse.

Ist die Formel I die richtige, so sollten monosubstituirte Orthodiamine keine Azimidoverbindungen liefern können. Nach der Formel II sollten sich aus denselben, wie aus den nicht substituirten Muttersubstanzen Azimidoderivate bilden, und dieselben müssen mit den aus den Azimidoverbindungen durch Substitution des Wasserstoffes erhaltenen identisch oder isomer sein.

Der Versuch hat zu Gunsten der Formel II entschieden.

¹⁾ Griess, diese Berichte XV, 1878.

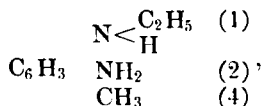
²⁾ Kékulé, Lehrbuch der organischen Chemie II, 239.

³⁾ Ladenburg, diese Berichte IX. 219. Die zweite von Ladenburg vorgeschlagene und seiner Zeit für wahrscheinlicher gehaltene Formel

$R''' \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \text{NH}_2 \end{array}$; z. B. für das Azimidotoluol $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \text{NH}_2 \end{array}$, stimmt mit den jetzt näher bekannten Eigenschaften dieser Körperklasse durchaus nicht überein, und dürfte kaum mehr in Betracht kommen.

Aethylazimidotoluol.

Als einfach substituirtes Orthodiamin wählten wir das von Gattermann¹⁾ beschriebene Aethyltoluylendiamin



welches verhältnissmässig leicht zu erhalten ist. Es muss in absolut reinem Zustande angewendet werden. Zu der concentrirten Lösung von einem Molekül des salzsauren Salzes wurde unter steter Abkühlung auf 0° oder selbst etwas darunter, ein Molekül Natriumnitrit hinzugesetzt. Es ist vortheilhaft, die nach Zusatz eines kleinen Theils Nitrit ausfallenden braunen Flocken (weniger reine Azimidoverbindung) abzufiltriren, und dann den Rest des Nitrits hinzuzusetzen. Man erhält auf diese Weise einen fast weissen Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Auf diese Weise gereinigt, bildet die Verbindung farblose bei 147° schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines äthylirten Azimidotoluols

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3$	Gefunden
C	67.08	66.86 pCt.
H	6.83	6.98 »
N	26.08	25.92 »

Mit Salzsäure liefert es eine schon durch Wasser zersetzbare Verbindung. Aus der salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz aus.

	Ber. für $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_3 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	26.83	26.91 pCt.

In Alkalien ist das Aethylazimidotoluol nicht löslich, im Gegensatz zu der nicht äthylirten Verbindung.

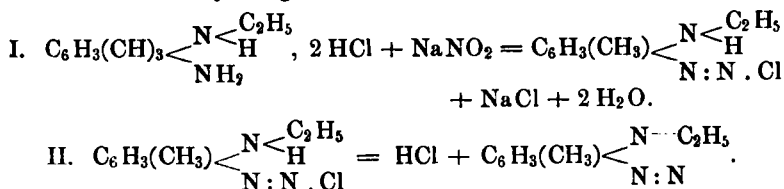
In seinem ganzen Verhalten ähnelt das Aethylazimidotoluol dem Azimidotoluol.

¹⁾ Gattermann, diese Berichte XVIII, 1482. Das Aethylnitrotoluidin, Schmp. 58—59°, welches Gattermann durch Aethyliren von Nitrotoluidin

erhielt, kann man auch durch Nitriren von Aethylacettoluid, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{N} < \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$,

in 4 Theilen Schwefelsäure und Verseifen darstellen. Nimmt man zur Nitration mehr Schwefelsäure (20 Theile), so erhält man neben der Ortho- beträchtliche Mengen der Metaverbindung; letztere ist übrigens einfacher aus Monäthyltoluidin zu erhalten. (Vergl. Nölting und Stricker, diese Berichte XIX, 549.)

Seine Bildung lässt sich so erklären, dass zuerst die Amidogruppe des Aethyltoluylendiamins diazotirt wird, und die Diazoverbindung unter Salzsäureabspaltung in die Azimidoverbindung übergeht.



Azimidotoluol.

Diese von Ladenburg¹⁾ entdeckte und untersuchte Verbindung bereiteten wir durch Eintragen von einem Molekül Natriumnitrit in eine concentrirte Lösung von einem Molekül ganz reinem Orthotoluylendiaminchlorhydrat, wobei die Temperatur stets auf höchstens 0° gehalten wurde. Es scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, aus dem durch passende Reinigung die Azimidoverbindung erhalten wird. Ein reineres Product erhält man, wenn man, nachdem durch einen Bruchtheil des Nitrits braungefärbte Azimidoverbindung ausgefallen ist, abfiltrirt, und dann zu dem stets kalt gehaltenen Filtrate den Rest des Nitrits hinzusetzt. Es fällt alsdann ein fast weisser Niederschlag aus, der an der Pumpe abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol oder absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so farblose, bei 83° schmelzende Prismen, die an der Luft verwittern, und überhaupt die von Ladenburg beschriebenen Eigenschaften besitzen. Wie mit Benzol und Toluol scheint das Azimidotoluol auch mit anderen Lösungsmitteln Additionsproducte zu bilden, welche zum Theil schwierig oder gar nicht krystallisiren. Aus Aether ist es uns zum Beispiel nicht gelungen, Krystalle zu erhalten.

Die Zusammensetzung wurde durch Analyse der freien Verbindung und des Chloroplatinates controllirt.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$	Gefunden
N 31.57	31.48 pCt.
Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 29.05	29.23 pCt.

Das Azimidotoluol besitzt nicht nur basische, sondern auch schwach saure Eigenschaften; es löst sich in der Kälte in concentrirten Alkalien, beim Erwärmen auch in verdünnten und wird aus diesen Lösungen schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

Krystallisirt erhält man die Natriumverbindung $\text{C}_7\text{H}_6\text{NaN}_3$ am besten, indem man das Azimidotoluol in heissem Benzol löst und ein

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte IX. 220.

Atom Natrium in kleinen Scheiben einträgt. Die Verbindung, die in heissem Benzol schwer, in kaltem garnicht löslich ist, scheidet sich in weissen, aus kleinen Nadelchen bestehenden Flöcken aus.

Ber. für $C_7H_7NaN_3$	Gefunden
Na 32.4	32.2 pCt.

An feuchter Luft und durch Wasser zersetzt sie sich grösstentheils in Azimidotoluol und Natronhydrat; in Lösung ist das Salz nur in Gegenwart von überschüssigem Alkali beständig. Beim Schmelzen mit Alkali wird Azimidotoluol unter Ammoniakentwicklung in Amidokresol übergeführt.

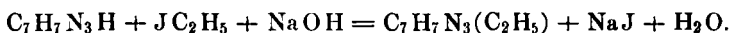
Aethylirung des Azimidotoluols.

Azimidotoluol, Jodaethyl und Natronhydrat in den molecularen Verhältnissen im Rohr auf 100^0 erhitzt, liefern ein Aethylazimidotoluol, welches aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, sich mit dem aus Aethyltoluylendiamin erhaltenen in jeder Beziehung als identisch erwies.

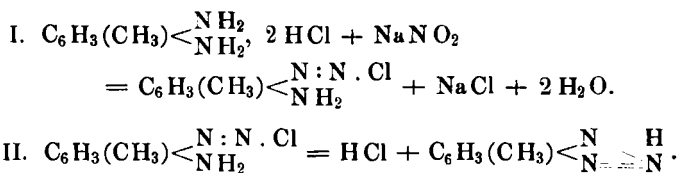
Schmelzpunkt, Habitus und allgemeines Verhalten waren die gleichen; auch die Platindoppelsalze waren nicht zu unterscheiden. Analysirt wurde das letztere:

Ber. für $(C_7H_7N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 26.83	26.89 pCt.

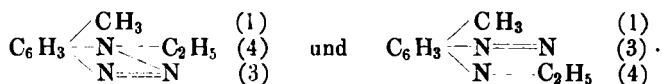
Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Die Bildung des Azimidotoluols selbst muss also der des Aethylazimidotoluols ganz analog sein.

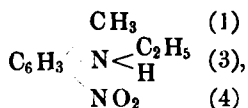


A priori wäre es möglich gewesen, dass die beiden Aethylazimidotoluole nicht identisch, sondern stellungsisomer gewesen wären



Da dies nicht der Fall ist, so ist gleichzeitig bewiesen, dass die in der Metastellung zum Methyl befindliche Amidgruppe des Toluylen-

diamins von der salpetrigen Säure in die Diazogruppe übergeführt wird. Aus Paranitroäthylmetatoluidin,



müsste sich durch Reduction und nachheriges Behandeln mit salpetriger Säure ein isomeres Aethylazimidotoluol erhalten lassen. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf alle drei Reihen Diamine verläuft in analoger Weise; es wird immer zuerst eine Amidgruppe diazotirt. In der Metareihe verbindet sich die gebildete Diazoverbindung sofort mit einem Molekül Diamin zu einem Farbstoff der Bismarckbraunklasse; in der Parareihe bleibt die Diazoverbindung unverändert und kann mit Phenolen oder Aminen combinirt werden. In der Orthoreihe endlich tritt innere Condensation zwischen der Diazogruppe und der Amidgruppe ein. Die Azimidoverbindungen stellen sich gewissermaassen an die Seite der Diazoamidoverbindungen, von denen sie sich aber durch ihre grosse Beständigkeit unterscheiden.

Die hier entwickelten Ansichten über die Constitution des Azimidotoluols finden eine wesentliche Stütze in der von Boessneck (diese Berichte XIX, 1757) veröffentlichten Beobachtung, nach welcher aus Acetylorthotoluyldiamin und salpetriger Säure Acetylazimidotoluol entsteht. Die Bildung desselben lässt sich nach der Kékulé'schen Formel ungezwungen erklären, nach der noch von Boessneck adoptirten Griess'schen dagegen nur unter Zuhülfenahme einer Umlagerung, gegen welche uns der glatte Verlauf der Reaction zu sprechen scheint. Andererseits ist nicht zu verkennen, dass die von Griess (diese Berichte XV, 1878) mitgetheilten Thatsachen sich nicht leicht mit der Kékulé'schen Formel in Einklang bringen lassen; aber selbst bei Annahme der von Griess bevorzugten sind sie nicht ohne Annahme intramolekularer Umlagerungen verständlich.

Mülhausen i. E., Ecole de Chimie.