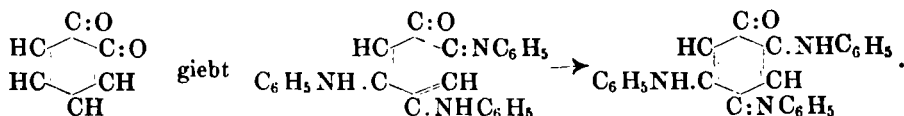


Umlagerung des zuerst gebildeten isomeren Dianilidochinonanils annehmen, wie folgt:



Wenn man Parachinon mit Anilin in Chloroformlösung behandelt, so erhält man nur das Dianilidochinon und muss Eisessig als Lösungsmittel anwenden, um das Anil zu erhalten. Beim Orthochinon findet die Bildung dieses Körpers schon in Chloroformlösung statt. Die leichtere Ersetzbarkeit des Sauerstoffs ist jedoch beim Orthochinon zu erwarten.

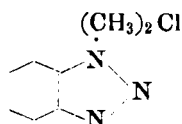
Alle diese soeben beschriebenen Versuche weisen darauf hin, dass das Orthochinon in der rothen Chloroformlösung zugegen ist. Wir werden es in Zukunft nicht an weiteren Versuchen fehlen lassen, desselben habhaft zu werden; doch da dies jedenfalls mit den grössten Schwierigkeiten verbunden sein wird, so veröffentlichen wir vorläufig diese Resultate, um uns das ungestörte Fortarbeiten in dieser Richtung vorzubehalten. Ebenfalls behalten wir uns die weitere Ausdehnung unserer Reaction auf andere Phenole vor.

Haward Universität. Cambridge (U. S. A.), 26. Mai 1898.

243. R. Nietzki und Alfred Raillard: Ueber Azammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 8. Juni.)

Mit dem Namen Azammoniumverbindungen bezeichnen wir die quaternären Alkylderivate der Benzolazimide, welche nach dem Typus:



constituirt sind.

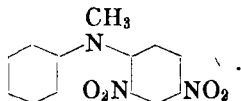
Solche Körper sind einerseits von Zincke und seinen Mitarbeitern, andererseits von Nietzki und Braunschweig durch directes Methyliren der Azimide, sowie des Azimidols¹⁾ dargestellt worden. Versuche, diese Körper durch directe Behandlung unsymmetrisch alkylierter Orthodiamine mit salpetriger Säure darzustellen, schlugen bisher bei den einfachsten Körpern dieser Art fehl. Nur bei einigen

¹⁾ Nietzki und Braunschweig, diese Berichte 19, 3381.

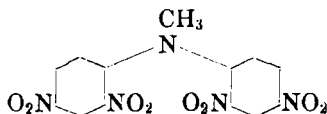
Derivaten des Methyldiphenylamins erhielten wir Resultate, welche wir im Folgenden der Gesellschaft vorlegen.

Tetranitromethyldiphenylamin und seine Reductionsproducte.

Wie bereits Leymann¹⁾ gezeigt hat, condensirt sich Monomethylanilin mit Dinitrochlorbenzol zu einem Methyldinitrodiphenylamin von der Constitution:



Durch Behandlung dieses Körpers mit Salpetersäure gelang es uns leicht, zwei weitere Nitrogruppen einzuführen, welche, allen bisherigen Analogien zu Folge, im zweiten Kern dieselben Stellen wie im ersten entsprechend der Constitutionsformel:



einnehmen sollten.

Zur Darstellung dieser Substanz werden 2 Theile des Dinitromethyldiphenylamins in 12 Theilen Eisessig suspendirt, und allmählich 3 Theile Salpetersäure von 1.5 spec. Gewicht eingetragen. Unter Erwärmung geht der Nitrokörper in Lösung, und nach einigem Stehen erstarrt die Lösung zu einem Brei von gelben Krystallblättern. Der neue Nitrokörper ist in heissem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich. Aus einem dieser Lösungsmittel krystallisirt, schmolz er bei 210°.

Die Analyse bestätigte die oben angedeutete Formel.

Ber. C 42.98, H 2.48, N 19.28.

Gef. » 43.34, » 2.77, » 19.64.

Der Körper lässt sich durch Schwefelammonium partiell reduciren, und zwar erstreckt sich die Reduction, je nach den eingehaltenen Bedingungen, auf eine oder auf zwei Nitrogruppen.

Zur Darstellung des Monamidotrinitroderivats suspendirt man 40 g des Nitrokörpers in 240 ccm Alkohol, fügt 160 ccm wässriges Ammoniak von ca. 25 pCt. hinzu und leitet einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom unter Vermeidung starken Erwärmens ein. Der sich abscheidende Körper wird nach längerem Stehen abfiltrirt, durch Lösen in heisser Salzsäure vom Schwefel getrennt, und aus der salzsäuren Lösung durch Wasser die Base abgeschieden. Durch Kry-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1235.

stallisation aus Eisessig wird der Körper rein erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 190° .

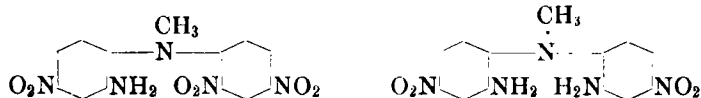
$C_{13}H_{11}N_5O_6$. Ber. C 46.85, H 3.30, N 21.02.
Gef. » 46.84, » 3.86, » 21.40.

Zur Darstellung des Diamidoderivats wendet man dieselben Verhältnisse an, mit dem Unterschiede, dass man beim Durchleiten des Schwefelwasserstoffstromes erwärmt und schliesslich die Temperatur einige Zeit bis zum Sieden der Flüssigkeit steigert.

Das Diamidodinitro-Methyldiphenylamin ist in Salzsäure leichter löslich, als das Monamidoproduct und wird aus der Lösung durch Wasser nur schwierig abgeschieden. Man fällt es deshalb aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak.

$C_{13}H_{13}N_5O_4$. Ber. C 51.48, H 4.29, N 23.10.
Gef. » 51.29, » 4.88, » 23.12.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen lag die Wahrscheinlichkeit vor, dass sich die Reduction auf die in Orthostellung zum Binstickstoff stehenden Nitrogruppen erstrecken würde. Der weitere Verlauf dieser Arbeit bestätigt diese Annahme, und es müssen den beiden Körpern die nachstehenden Constitutionsformeln zukommen:



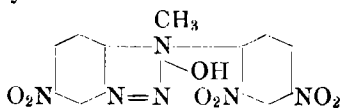
Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidotrinitro-Methyldiphenylamine.

Versetzt man eine salzsaure Lösung des Amidotrinitro-Methyldiphenylamins mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein schwefelgelber krystallinischer Körper ab. Durch Krystallisation aus Eisessig konnte derselbe in gelben Nadeln von nicht bestimmbarem Schmelzpunkt erhalten werden. Die neue Substanz ist sowohl in Säuren als in Alkalien unlöslich, und reagirt, Phenolen gegenüber, nicht wie eine Diazoverbindung. Der ganze Charakter liess vielmehr auf das Vorhandensein eines Azimids schliessen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{13}H_{10}N_6O_7$ stimmen.

Ber. C 43.09, H 2.76, N 23.20.
Gef. » 43.20, 43.14, » 3.27, 3.19, » 23.29.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass hier das Trinitrodiphenylmethyldiazammoniumhydrat von der Constitution:



vorliegt. In diesem Fall aber hat der Körper den Basencharakter der Ammoniumhydroxyde durch die Gegenwart der beiden Nitrogruppen vollständig eingeüsst.

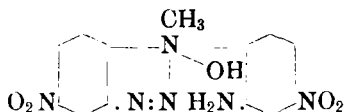
Noch interessanter ist die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Diamidodinitro-Methyldiphenylamin. Hier entsteht ein Körper von ähnlichem Charakter, bei dessen Bildung jedoch beide Amidogruppen in Mitleidenschaft gezogen sind.

Fügt man Natriumnitrit zu der salzsauren Lösung obiger Base, so werden von ersterem stets 2 Moleküle verbraucht, und bei Hinzufügung einer geringeren Menge blieb ein Theil der Base unverändert. Der entstehende Körper ist dem aus dem Monamin entstehenden Product ähnlich. Wie dieses, bildet er hellgelbe, nicht unzersetzt schmelzende Nadeln. Er ist chlorfrei, unlöslich in Säuren und Alkalien und reagirt nicht auf alkalische Naphtollösung. Die Analyse führte zu der Formel $C_{13}H_9N_7O_5$.

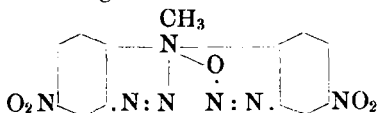
Ber. C 45.48, H 2.62, N 28.57.
Gef. » 45.64, 45.59, » 3.04, 2.85, » 28.60.

Bei Interpretation der obigen Formel kommen wir zu folgenden theoretischen Betrachtungen:

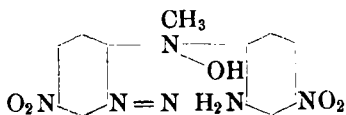
Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamidodinitromethyldiphenylamin liesse sich in mehrere Phasen zerlegen. In der ersten Phase entsteht, analog dem Monoderivat eine Azammoniumbase von der Constitution:



Dieser Körper enthielt aber eine freie Amidogruppe und reagirt daher mit salpetriger Säure sofort weiter. Die Amidogruppe wird in eine Diazogruppe übergeführt, welche wieder mit dem vorhandenen Ammoniumhydroxyl eine Anhydrisation eingeht. Der entstehenden Substanz käme danach folgende Constitutionsformel zu:



Es gelang uns nun, für diese Annahme den Beweis in folgender Weise beizubringen: Das Einwirkungsproduct vom Natriumnitrit auf Monamidotrinitromethyldiphenylamin (Trinitrodiphenylmethylazammoniumhydrat) wurde mit Schwefelammonium einer partiellen Reduction unterworfen. Das in orangerothen Blättchen krystallisirende Reductionsproduct, welchem zweifellos die Constitutionsformel:



zukommt, wird in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt. Es findet sofort Ausscheidung eines gelblichen Niederschlags statt, aus

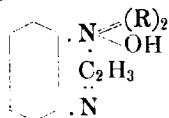
welchem sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig der oben beschriebene Körper in allen seinen Eigenschaften gewinnen liess. Zum Ueberfluss wurde seine Zusammensetzung noch durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

Ber. N 28.57. Gef. 28.25.

In diesem Falle hatte die Bildung des Körpers in der That in den beiden oben angedeuteten Phasen stattgefunden.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monamidotrinitro-Methyldiphenylamin.

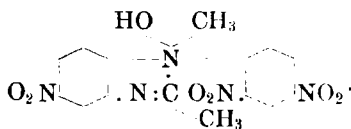
Eine für die Orthodiamine ebenso typische Reaction, wie die Azinidbildung, ist die Bildung von Anhydrobasen bei der Einführung von Säureradicalen in die eine Amidogruppe. Wenn ein tertiär substituirtes Orthophenylendiamin, wie es in der obigen Base vorliegt, mit salpetriger Säure unter Bildung einer quaternären Azammoniumverbindung reagirt, war hier ebenfalls die Bildung einer quaternären Aethenylbase von dem Typus:



zu erwarten.

Kocht man das Amidotrinitromethyldiphenylamin kurze Zeit mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid, so geht die braune Farbe der Lösung in eine gelbgrüne über. Zur Darstellung des Anhydrokörpers giesst man die Lösung am besten direct in verdünnte Schwefelsäure und erwärmt ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad. Der sich abscheidende Körper wird aus Eisessig umkrystallisirt und bildet goldgelbe, bei 264° schmelzende Nadeln.

Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_7$, bestätigte mithin die nach obiger Voraussetzung wahrscheinliche Constitutionsformel:



Ber. C 48.00, H 3.47, N 18.37.

Gef. » 47.75, » 3.64, » 19.26.

Basel, Organisches Laboratorium von R. Nietzki.