a-Metaxylidin, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2$,

geht wie Hofmann schon vor längerer Zeit nachgewiesen, glatt in Mesidin, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$, über.

v-Metaxylidin, $C_6H_3(NH_2)(CH_3)_2$,

liefert in gleich glatter Weise Mesidin.

s-Metaxylidin, $C_6 H_3 (NH_2) (CH_3)_2$,

geht in ein krystallisirtes, bei 67—68° schmelzendes, bei 245° (uncorr.) siedendes Isocumidin über. Schmelzpunkt der Acetylverbindung 163—164°; Schmelzpunkt des Cumenols 98—99°. Hr. Kohn, der diese Verbindung und einige ihrer Abkömmlinge dargestellt hat, wird darüber später im Zusammenhang berichten.

Paraxylidin, $C_6 H_3 (N H_2) (C H_3)_2$,

liefert das krystallisirte Cumidin, C₆ H₂(NH₂) (CH₃)₂, welches in neuerer Zeit vielfach untersucht worden ist.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

529. E. Nölting und S. Forel: Ueber Amidoazoderivate der drei Xylole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Witt.)

Man kennt bis jetzt nur ein Amidoazoxylol, welches von Nietzki¹) aus käuflichem Xylidin erhalten wurde. Technisches Xylidin besteht nun zwar häufig der Hauptmenge nach aus dem unsymmetrischen Metaxylidin, da aber nach Jacobsen das Xylol die drei Isomeren in wechselnder Menge enthält und diese durch Nitriren und Reduction fünf Xylidine zu liefern im Stande sind (vergl. die vorherige Abhandlung), so war es von einigem Interesse, die isomeren Amidoazoderivate aus den reinen Xylidinen darzustellen und dieselben mit den von Nietzki erhaltenen zu vergleichen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass dasselbe eine gemischte Verbindung ist, die Metaxylol im einen, Para-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 472.

xylol im anderen, dem amidirten Kern, enthält, und der hiernach folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$$

Hiermit stimmt die Beobachtung von Carstenjen¹) vollkommen überein, nach welcher sich das von Nietzki erhaltene, bei 125⁰ resp. 123⁰ schmelzende Xylochinon vom Paraxylol ableitet.

A midoazo-a-metaxylol,

$$N (1) = (6) N$$
, $N H_2 (1)$
 $C_6 H_3 - CH_3 (2)$, $C_6 H_2 - CH_3 (2)$.
 $CH_3 (4)$ $CH_3 (4)$

Wir wollen die Darstellung dieses Körpers ausführlich beschreiben. Die folgenden Amidoazoverbindungen sind alle in analoger Weise dargestellt worden, theils mit ziemlich beträchtlichen Mengen (50—100 g beim Paraxylidin z. B.), theils mit sehr kleinen (3—6 g, bei den Orthoxylidinen).

Man mischt in einem im Kältegemisch befindlichen Becherglase

Metaxylidin 121 g Metaxylidinchlorhydrat . 157 g

und trägt langsam eine 20- bis 25 procentige Lösung ein von

Natriumnitrit 69 g.

Die Diazoamidoverbindung wird mit Aether aufgenommen²), der Aether schnell abgedunstet und dem Rückstand zugesetzt

Man erwärmt sodann auf dem Wasserbade bei ca. 50° einige Stunden, bis eine Probe, mit Säure erwärmt, keinen Stickstoff mehr entwickelt, und kocht zur Trennung der Amidoazoverbindung vom Xylidin mit mässig verdünnter Salzsäure aus. Das Xylidin und ein Theil der Azoverbindung gehen in Lösung, während die bei Weitem grössere Menge als Chlorhydrat ungelöst bleibt. Dasselbe wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Man setzt alsdann die Base mit Ammoniak in Freiheit und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol. Die sauren Laugen werden neutralisirt und durch Destillation mit Wasserdampf die primäre Base wiedergewonnen.

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2], XXIII, 423.

²) Wenn, wie dies manchmal der Fall ist, sie sich fest abscheidet, kann man sie auch einfach abfiltriren.

Der rückständige, ziemlich unreine Azokörper wird in absolutem Alkohol gelöst, hieraus mit gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat gefällt, die Base wieder in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren gereinigt. Man erhält so noch eine gewisse Menge Substanz, jedoch verlohnt es kaum der Mühe, diese Aufarbeitung vorzunehmen, da man von vornherein mindestens 70-80 pCt. der theoretischen Ausbeute an fast reinem Chlorhydrat erhält¹).

Das Amidoazometaxylol krystallisirt in schönen, orangegelben Blättchen, die bei 78° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in kaltem, leicht in Benzol.

Das Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische oder benzolische Lösung der Base. Es ist ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, das sich in Alkohol schwer mit grüner Farbe löst, ähnlich wie das Orthoamidoazoparatoluol. In Phenol löst es sich ebenfalls mit prächtig grüner Farbe.

Analysirt wurde die freie Base

	Berechnet	Gefunden
N	16.60	16.40 pCt.

und das Chlorhydrat

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.30	12.60 pCt

Die Amidoazoverbindung, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, lieserte neben Metaxylidin ein Diamin, welches von ersterem durch Destillation getrennt wurde. Es lässt sich aus dem über 260° siedenden Antheil leicht abscheiden. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet es grosse, weisse Blättchen, die sich selbst an der Luft ganz unverändert ausbewahren lassen. Es ist in Wasser und kaltem Benzol schwer löslich, nicht ganz leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroïn, leicht dagegen in siedendem Benzol. Es schmilzt bei 77—78° und giebt alle Reactionen der Orthodiamine (Rothfärbung mit Eisenchlorid, Benzaldehydin, Anhydroverbindung mit Essigsäureanhydrid u. s. w.), keine der Diamine der Meta- oder Parareihe.

Hofmann²) giebt für das Orthodiamin des Metaxylols den Schmelzpunkt 74° an.

	Berechnet	Gefunden
N	20.58	21.04 pCt

¹⁾ Man kann auch, wie es Witt und Nölting beim Amidoazotoluol aus Paratoluidin gethan haben, dem Rohproduct eine der Salzsäure des Chlorhydrats entsprechende Menge Alkali hinzusetzen, die primäre Base mit Wasserdampf abtreiben, die rückständige Amidoazoverbindung in Alkohol oder Benzol lösen und mit gasförmiger Salzsäure als Chlorhydrat wieder ausfällen.

²⁾ Diese Berichte IX, 1298.

A midoazo -
$$v$$
 - Metaxylol,
 $N(1) = N(4)$, $NH_2(1)$
 $C_6H_3 = CH_3(2)$
 $CH_3(6)$ $CH_3(6)$

$$CH_3$$
 (6) CH_3 (6)

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben, bei 77.50 schmelzenden Blättchen; in concentrirtem Alkohol und in Benzol ist es leicht löslich. Das Chlorhydrat löst sich in Phenol oder Alkohol mit rother Farbe.

Das Platindoppelsalz bildet ein rothes, krystallinisches Pulver.

Berechnet

Gefunden

Pt. 21.20 pCt. 21.45

Das durch Reduction erhaltene Diamin, das wir aus Mangel an Substanz nicht rein darstellen konnten, liefert Chinon. Diese Thatsache sowohl wie die Rothfärbung des Chlorhydrates und die Thatsache, dass Amidoazoverbindungen mit Metastellung der N === N-Gruppe zum Amid sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten lassen, scheint uns für die oben gegebene Constitutionsformel beweisend.

A midoazo - s - Metaxylol,

$$NH_2$$
 (1)
 $(CH_3)_2C_6H_3--N(1)=-N(4)$ $C_6H_2\leftarrow-CH_3$ (3),

 $\cdot \text{CH}_3$ (5) wird aus Alkohol in gelben Blättchen erhalten, die bei 950 schmelzen.

Berechnet

Gefunden

N 16.60

16.25 pCt.

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit violettrother Farbe. Das bei der Reduction neben s-Metaxylidin erhaltene Diamin haben wir nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten; es wurde jedoch durch Ueberführung in das bei 73° schmelzende Metaxylochinon sicher als ein Paradiamin charakterisirt. Im Uebrigen zeigte es alle Reactionen der Para-, keine der Orthodiamine.

A mid o a zo - v - Orthoxylol,

$$N(1) = N(4)$$
, $NH_2(1)$
 $C_6H_3 \leftarrow CH_3(2)$, $C_6H_2 \leftarrow CH_3(2)$.
 $CH_3(3)$ $CH_3(3)$

Aus Alkohol oder Benzol krystallisirt, bildet es glänzende, gelbe Blättchen, die bei 110.5° schmelzen.

> Berechnet N

Gefunden

16.60 16.33 pCt.

Bei der Reduction liefert es v-Orthoxylidin und ein Diamin, aus welchem Orthoxylochinon, Schmp. 550 erhalten wurde.

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit rother Farbe.

Amidoazo-Orthoxylol,

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in gelben Blättchen, die bei 179° schmelzen.

Berechnet Gefunden
N 16.60 16.51 pCt.

Das bei der Reduction neben dem krystallisirten Xylidin erhaltene Diamin, das wir nicht im Zustande der Reinheit isolirt haben, gab die charakteristischen Reactionen der Orthoreihe. Das Chlorhydrat des Amidoazokörpers löst sich in Phenol mit grüner Farbe.

Amidoazo-Paraxylol,

wird aus Alkohol in rothen, bei 150° schmelzenden Blättchen erhalten. Das Chlorhydrat ist schön roth und löst sich in Phenol mit violettrother Farbe. Bei der Analyse ergab es

Berechnet Gefunden
Cl 12.30 12.00 pCt.

Das Chloroplatinat bildet rothe Krystalle, die bei 100° getrocknet wurden.

Berechnet Gefunden
Pt 21.45 21.66 pCt.

Bei der Reduction erhält man neben Paraxylidin ein Diamin, das aus Benzol umkrystallisirt schöne, weisse, luftbeständige Nadeln bildet, die bei 146.50—1470 schmelzen.

 Berechnet
 Gefunden

 N 20.58
 20.24 pCt.

Bei der Oxydation liefert es Paraxylochinon Schmp. 1230 in reichlicher Ausbeute und zeigt im Uebrigen alle Reactionen der Paradiamine.

Keines der hier beschriebenen sechs Amidoazoxylole ist mit dem Nietzki'schen identisch; dagegen stimmen das Diamin und das Chinon aus dem Amidoazoparaxylol mit den von Nietzki erhaltenen überein. Da das käufliche Xylidin neben Meta- auch Paraxylidin enthält, so war es wahrscheinlich, dass Nietzki ein gemischtes Azoderivat von Meta- und Paraxylol in den Händen gehabt hat.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Gemischtes Amidoazo-a-metaparaxylol,

$$N(1) = N(4)$$
 $NH_2(1)$ $C_6H_3 - CH_3(2)$ $CH_3(4)$ $CH_3(5)$

Wir haben dasselbe in folgender Weise dargestellt: Zu 26 g a-Metaxylidinchlorhydrat und 20 g Paraxylidin, die in einer Schale zusammengerieben waren, wurden 50 ccm einer Lösung von Natriumnitrit zugegeben, die 227 g Na NO2 im Liter enthielt. Es bildet sich eine ziemlich beständige Diazoamidoverbindung, die bei 47° schmilzt, aber sich immerhin leicht beim Aufbewahren spontan in Amidoazoverbindung umsetzt. Mit 20 g Paraxylidin und 4 g Paraxylidinchlorhydrat auf dem Wasserbade erwärmt, wird sie in wenigen Stunden vollkommen umgelagert.

Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt, bildet das Amidoazoxylol rothe Blättchen, die bei 110-1110 schmelzen. Nietzki giebt für sein Product 1150 an. Bei der Reduction erhielten wir neben Metaxylidin das bei 146.50 - 1470 schmelzende Xylenparadiamin, und aus diesem Paraxylochinon. Hr. Nietzki hatte die Güte, uns seine Präparate zum Vergleich zu übergeben; Schmelzpunkte und Eigenschaften stimmten mit denen der unsrigen überein. Die constant von Nietzki höher gefundenen Schmelzpunkte beruhen auf Thermometer-Das von uns angewendete Thermometer ist ein Normaldifferenzen. thermometer von Geissler, dessen Genauigkeit controlirt worden Zu bemerken ist schliesslich, dass die Chlorhydrate der fünf Amidoazoxylole, in denen die Azogruppe zur Amidogruppe in Parastellung steht, sich in Phenol und auch wenngleich weniger schön in Alkohol, mit rother Farbe lösen, während die zwei, in denen die beiden Gruppen in Orthostellung sich befinden, mit grüner Färbung lösliche Allgemein gültig ist die Grünfärbung bei den Chlorhydrate bilden. Orthoamidoazoverbindungen übrigens nicht, wie sich beim Studium des festen Cumidins herausstellte. (Vergleiche die Abhandlung von Nölting und Baumann, diese Berichte XVII, S. 1148.)

Mülhausen i./E., École de Chimie.