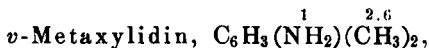
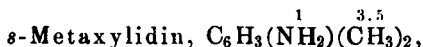


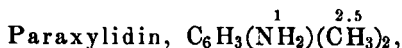
geht wie Hofmann schon vor längerer Zeit nachgewiesen, glatt in Mesidin,  $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$ , über.



liefert in gleich glatter Weise Mesidin.



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.



liefert das krystallisirte Cumidin,  $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$ , welches in neuerer Zeit vielfach untersucht worden ist.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.

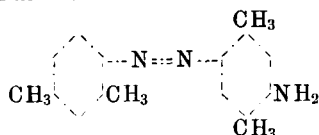
### 529. E. Nölting und S. Forel: Ueber Amidoazoderivate der drei Xylole.

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

Man kennt bis jetzt nur ein Amidoazoxylole, welches von Nietzki<sup>1)</sup> aus käuflichem Xylidin erhalten wurde. Technisches Xylidin besteht nun zwar häufig der Hauptmenge nach aus dem unsymmetrischen Metaxylydin, 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 Metaxylylole im einen, Para-

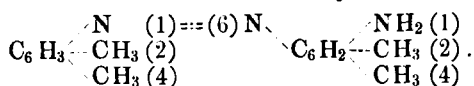
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 472.

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



Hiermit stimmt die Beobachtung von Carstenjen<sup>1)</sup> vollkommen überein, nach welcher sich das von Nietzki erhaltene, bei 125<sup>o</sup> resp. 123<sup>o</sup> schmelzende Xylochinon vom Paraxylol ableitet.

Amidoazo-*a*-metaxylol,



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 Orthoxylylidinen).

Man mischt in einem im Kältegemisch befindlichen Becherglase

Metaxylidin . . . . . 121 g

Metaxylidinchlorhydrat . . . . . 157 g

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

Natriumnitrit . . . . . 69 g.

Die Diazoamidoverbindung wird mit Aether aufgenommen<sup>2)</sup>, der Aether schnell abgedunstet und dem Rückstand zugesetzt

Metaxylidin . . . . . 120 g,

Metaxylidinchlorhydrat 10—15 g.

Man erwärmt sodann auf dem Wasserbade bei ca. 50<sup>o</sup> 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.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. [2], XXIII, 423.

<sup>2)</sup> 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 erhält<sup>1)</sup>.

Das Amidoazometaxylole 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 Orthoamidoazoparatuol. 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. |

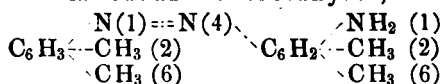
Die Amidoazoverbindung, mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, lieferte neben Metaxylole ein Diamin, welches von ersterem durch Destillation getrennt wurde. Es lässt sich aus dem über 260° siedenden Antheil leicht abscheiden. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet es grosse, weisse Blättchen, die sich selbst an der Luft ganz unverändert aufbewahren lassen. Es ist in Wasser und kaltem Benzol schwer löslich, nicht ganz leicht in Aether, fast gar nicht in Ligroin, 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.

Hofmann<sup>2)</sup> giebt für das Orthodiamin des Metaxyloles den Schmelzpunkt 74° an.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| N | 20.58     | 21.04 pCt. |

<sup>1)</sup> Man kann auch, wie es Witt und Nölting beim Amidoazotoluol aus Paratoluolidin 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.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1298.

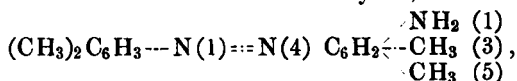
Amidoazo-*v*-Metaxylyl,

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben, bei 77.5° 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 | 21.45     | 21.20 pCt. |

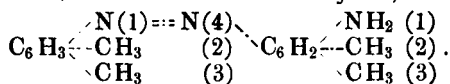
Das durch Reduction erhaltene Diamin, das wir aus Mangel an Substanz nicht rein darstellen konnten, liefert Chinon. Diese Thatsache sowohl wie die Rothfärbung des Chlorhydrates und die Thatsache, dass Amidoazoverbindungen mit Metastellung der N≡N-Gruppe zum Amid sich unter den gewöhnlichen Bedingungen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

Amidoazo-*s*-Metaxylyl,

wird aus Alkohol in gelben Blättchen erhalten, die bei 95° schmelzen.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| N | 16.60     | 16.25 pCt. |

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit violettrother Farbe. Das bei der Reduction neben *s*-Metaxylydin 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.

Amidoazo-*v*-Orthoxylyl,

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

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| N | 16.60     | 16.33 pCt. |

Bei der Reduction liefert es *v*-Orthoxylydin und ein Diamin, aus welchem Orthoxylochinon, Schmp. 55° erhalten wurde.

Das Chlorhydrat löst sich in Phenol mit rother Farbe.



