

lichen Vorstellungen zu benutzen, doch möchte ich mir noch eine kurze Bemerkung erlauben. Wenn van't Hoff's räumliche Anschauungen ihm wirklich nicht gestatten, die beiden obigen Formeln für identisch zu erklären, so bitte ich ihn, sich für seine Specialzwecke

Fig. 3.

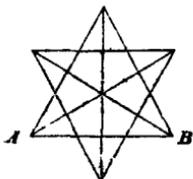


Fig. 4.



einer anderen Benzolformel zu bedienen, welche von mir im Jahre 1869¹⁾, als ich zum ersten Mal Sechseck und Prisma einander gegenüberstellte, neben dem Prisma aufgeführt wurde und für mich allerdings mit diesem identisch ist. Es ist das sogenannte Davidskreuz.

Auch van't Hoff wird die 2 nebenstehenden Formeln „absolut“ identisch finden müssen.

298. R. Nietzki: Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe.

Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. Juni.)

Im Anschluss an die früher²⁾ mitgetheilten Versuche schien es mir von Interesse, auch das Verhalten des Metatoluidins gegen salpetrige Säure einem näheren Studium zu unterziehen.

Ich stellte mir diese Base nach dem von Beilstein und Kuhlberg gegebenen Verfahren aus Metanitroparatoluidin dar.

Die Ausbeute betrug beiläufig etwa 10 pCt. des in Arbeit genommenen Paratoluidins.

Gegen salpetrige Säure verhielt sich das Metatoluidin dem Orthotoluidin durchaus analog. In alkoholischer Lösung oder auf einer Kochsalzlösung schwimmend mit diesem Agens behandelt, geht es mit Leichtigkeit in das entsprechende Metaamidoazotoluol über.

Die Salze dieser Base zeichnen sich vor den früher beschriebenen Isomeren durch viel geringere Löslichkeit aus. Das Chlorhydrat wurde, da es sich in Wasser nur sehr wenig löste, aus siedendem, salzsäurehaltigen Alkohol umkrystallisirt.

¹⁾ Diese Berichte II, 140.

²⁾ Ebendasselbst X, Heft 7.

Es bildet lange, dunkelstahlblaue Nadeln, die sich selbst in heissem Alkohol ziemlich schwierig lösen. Wie alle hierher gehörigen Verbindungen wird es durch Wasser zersetzt. Die saure Lösung des Chlorhydrats wie der übrigen Salze besitzt eine schön rothe Farbe. Die daraus abgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, breiten Nadeln, die bei 80° (uncorr.) schmelzen.

Ich habe mich damit begnügt, die Zusammensetzung des Körpers durch Analyse des Platinsalzes festzustellen.

Letzteres bildet feine, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Blätter, die einen gelblichen Metallschimmer zeigen. Für die Analyse wurde es bei 130° C. getrocknet.

	Theorie	Versuch.
(C ₁₄ H ₁₅ N ₃ HCl) ₂ Pt Cl ₄		
Pt	22.88	22.74

Bringt man salzsaures Metatoluidin in alkoholischer Lösung mit Paradiazoamidotoluol zusammen, so erfolgt gleichwie beim Orthotoluidin eine Umsetzung in der Art, dass unter Austritt von Paratoluidin ein Metamidoparaazotoluol gebildet wird.

Diese Base krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Blättern, deren Schmelzpunkt bei 127° C. (uncorr.) liegt, mit dem des Orthoamidoparaazotoluols also fast zusammenfällt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten, stahlblauen Blättern, ist sonst dem der vorigen Verbindung sehr ähnlich. Das Chlorplatinat bildet kleine, bronceglänzende, sehr schwer lösliche Nadeln, welche bei 130° getrocknet eine der Formel (C₁₄ H₁₅ N₃ · HCl)₂ · Pt Cl₄ entsprechende Zusammensetzung haben.

	Theorie.	Versuch.
Pt	22.88	22.62.

Für die Constitutionsfrage der Amidoazoverbindungen war es von Wichtigkeit die Reduktionsprodukte der vorliegenden Verbindungen näher zu studiren. Stand in diesem Falle die Amidogruppe zur Azogruppe in der Parastellung, so musste das entstehende Toluylendiamin mit dem kürzlich¹⁾ als Paradiamidotoluol beschriebenen Körper identisch sein, denn im Falle die Stellen 1 und 4 im Benzolkern durch gleiche Gruppen besetzt sind, müssen die 4 übrigen Stellen gleichwerthig sein.

Ebenso müsste sich daraus dasselbe Toluchinon erhalten lassen, wie denn auch, wenn den Chinonen consequent die 1 : 4 Stellung zukommt, nur 1 Toluchinon möglich ist.

In Folge der Schwierigkeiten, welche hier die Beschaffung des Materials bereitete, habe ich die Diamidoverbindung nicht zu isoliren

¹⁾ Diese Berichte X, Heft 8.

versucht, sondern bin direct zu dem leichter zu charakterisirenden Chinon übergegangen.

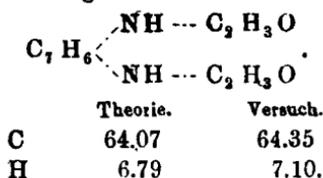
Hier stiess ich nun auf einen Umstand, welcher mich lange Zeit beschäftigt hat.

In meiner Mittheilung über das Paradiamidotoluol hatte ich einer prachtvoll grünen Farbenreaction erwähnt, welche diese Base mit oxydirenden Agentien giebt. Hr. O. N. Witt¹⁾, welcher gleichzeitig diese Base entdeckte, führt obige Reaction ebenfalls als für selbige charakteristisch an.

Wurde nun eine der beschriebenen Acetverbindungen mit Zinn und Salzsäure reducirt, so gab das erhaltene Produkt keine Spur dieser Reaction, gleichwohl konnte daraus ein Chinon erhalten werden, welches sich mit dem unlängst beschriebenen Toluchinon in allen Stücken identisch zeigte. Es schmolz wie die dieses bei 67° C., das daraus dargestellte Hydrochinon bei 124° C. Auch in Krystallform u. s. w. zeigten diese Körper sich völlig übereinstimmend.

Ich hatte nun mittlerweile das Paradiamidotoluol zum näheren Studium seiner Eigenschaften in etwas grösserer Menge dargestellt, und fand jetzt, dass bei sorgfältigerer Reinigung desselben die grüne Reaction immer schwächer wurde.

Die Base siedete constant zwischen 273—274° C. und krystallisirte aus Benzol in farblosen, bei 64° schmelzenden Blättern. Dennoch war es zur völligen Reinigung nöthig, dieselbe in ein Acetylderivat zu verwandeln. Letzteres konnte am leichtesten durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erhalten werden. Es krystallisirte aus heissem verdünnten Alkohol in grossen, farblosen Prismen. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung:



Wurde der durch öfteres Umkrystallisiren gereinigte Körper mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhitzt, so erhielt man das Chlorhydrat des Diamidotoluols im Zustande völliger Reinheit, und dieses zeigte nun keine Spur der grünen Reaction mehr.

Der Umstand, dass bei Reduction des Orthoamidoazotoluols gleichzeitig Orthotoluidin gebildet wird, brachte mich auf die Vermuthung, dass diese Base hier eine Rolle spiele. Es genügte denn in der That auch der Zusatz einer ganz geringen Spur eines Orthotoluidinsalzes, um die Reaction in ihrer vollen Schärfe erscheinen zu

¹⁾ Diese Berichte X, Heft 8.

lassen. Da letzteres für sich allein die Reaction nicht zeigt, so muss hier ein dem Rosalinbildungsprocess ähnlicher Vorgang angenommen werden.

Da hier die beiden andern Toluidine, wie ich mich überzeugt habe, ohne Wirkung sind, so giebt dieses Verhalten des Paradiamidotoluols ein äusserst empfindliches Reagens auf Orthotoluid ab. Eine Lösung, welche in 10000 Theilen 1 Theil des Letzteren enthält, wird nach Zusatz von etwas Paradiamidotoluol durch Eisenchlorid noch ziemlich intensiv grün gefärbt, während im Verhältniss von 1 : 10000 die Färbung noch eben sichtbar ist.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass sämtliche Aniline des Handels diese Reaction zeigen, dass das aus Indigo dargestellte Anilin dieselbe ziemlich stark giebt, bestätigt die schon von Rosenstiehl beobachtete Thatsache, dass dieses erhebliche Mengen von Orthotoluidin enthält.

Das aus dem Metaamidoazotoluol erhaltene Basengemisch zeigte denn auch die Reaction in ihrer vollen Intensität wenn man ihm eine Spur Orthotoluidin zufügte, es unterlag somit keinem Zweifel dass hier das nämliche Diamidotoluol gebildet war.

Die vorliegenden Thatsachen geben ein weiteres Argument für die 1 : 4 Stellung der Chinone und der denselben entsprechenden Diamine. Kommt dem Orthotoluidin in die 1 : 2, dem Metatoluidin die 1 : 3 Stellung zu, so liegen zwei Möglichkeiten vor, in denen aus beiden dasselbe Diamin, resp, Chinon entstehen könnte. Diesem könnte in einem Falle die 1 : 2 : 5 im andern die 1 : 2 : 3 Stellung zukommen. (Die Methylgruppe auf 1 stehend).

Wäre letztere Stellung die zutreffende, so ständen die Amidogruppen oder Sauerstoffatome zu einander in der 1 : 2 Stellung und es wäre demgemäss noch ein zweites Toluchinon von der Stellung 1 : 3 ; 4 möglich. Dieses müsste sowohl aus dem Para- als aus dem Metatoluidin darstellbar sein. Nun haben aber Beilstein und Kuhlberg aus dem Metanitroparatoluidin bereits ein Toluylendiamin dargestellt, welchem ohne Zweifel die letztere Stellung zukommt, welches jedoch kein Chinon giebt.

Andererseits ist für ein anderes, ebenfalls von Kuhlberg und Beilstein aus Metanitroorthotoluidin dargestelltes Toluylendiamin die 1 : 2 : 3 Stellung sehr wahrscheinlich, so dass für das vorliegende nur die 1 : 2 : 5 Stellung übrigbleibt. Der Umstand, dass es Southworth¹⁾ nicht gelang, aus Parakresol gechlorte Toluchinone zu erhalten, sowie das früher erwähnte Verhalten des Paratoluidins bei der Bildung von Azoverbindungen sprechen ferner gegen die Annahme einer 1 : 3 : 4 Stellung in den beschriebenen Körpern.

¹⁾ Liebig's Annalen 168, 268.

In den amidirten Azoverbindungen scheint übrigens die Parastellung der Amidogruppe zur Azogruppe eine allgemeingültige zu sein. Abgesehen von der Thatsache, dass das Amidoazobenzol, die vier beschriebenen Amidoazotoluole, sowie das Amidoazonaphtalin chininbildende Diamine geben, hat Hr. Otto N. Witt¹⁾ in seiner kürzlich mitgetheilten Arbeit über das Chrysoidin nachgewiesen, dass auch in dieser Verbindung obige Stellung statt hat.

Leiden, Universitäts-Laboratorium.

299. E. Widmann: Ueber Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Notiz von Leo Liebermann in diesen Berichten, X, S. 1036 „Ueber Nitrobenzoësäuren“ veranlasst mich vorläufig einige Schmelzpunktbestimmungen von Gemischen der isomeren Nitrobenzoësäuren mitzutheilen.

Die freien Nitrobenzoësäuren wurden aus den gut krystallisirten Barytsalzen, von welchen das der Ortho- und Parasäure von Herrn Karl Haushofer kristallographisch untersucht wurden, abgeschieden.

Orthonitrobenzoësäure: Schmelzpunkt 149°

Metanitrobenzoësäure: - 140—141°

Paranitrobenzoësäure: - 238°.

Das Gemisch gleicher Moleküle der 3 isomeren Säuren schmilzt bei 137—180°. ²⁾

Schmelzpunkt von Gemischen der verschiedenen Nitrobenzoësäuren.

Mischungs-Verhältniss	Ortho u. Meta	Ortho u. Para	Meta u. Para
10 : 10	92—98°	200°	165—205°
10 : 5	125°	142—190°	127—185°
10 : 1	140°	141°	130—155°
10 : 0.5	144°	145°	132—133°
10 : 0.2	146°	147°	134—135°
10 : 0.1	146°	145°	135—136°
0.1 : 10	132—135°	233—237°	236—238°
0.2 : 10	132—134°	228—235°	232—237°
0.5 : 10	132—140°	222—235°	215—234°
1 : 10	132—133°	200—225°	205—230°
5 : 10	112°	210—216°	195—208°

¹⁾ Diese Berichte X, Heft 8.

²⁾ In allen Fällen, wo zwei weiter auseinanderliegende Temperaturgrade angegeben sind, bezeichnen die niedrigsten das anfangende Erweichen, die höchsten den Punkt, bei welchem vollständige Schmelzung eingetreten ist.