

34. A. Ladenburg: Ueber das Verhalten der Diamine gegen salpetrige Säure.

(Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren habe ich zur Begründung des verschiedenen Verhaltens von Orthoverbindungen ihren Isomeren gegenüber u. A. die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamine studirt und dabei zeigen können, dass auch hier die Reaktion bei den Orthodiaminen anders verläuft als bei den Metadiaminen, so dass die erstere als eine innere Condensation aufgefasst werden kann¹⁾. Ich konnte nämlich damals nachweisen, dass sowohl das Orthophenylendiamin als auch das Orthotolylendiamin, $(\overset{1}{\text{C}}\overset{3}{\text{H}}\overset{3}{\text{N}}\overset{4}{\text{H}}\overset{4}{\text{N}}\text{H}_2)$, in Körper von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ beziehungsweise $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3$ übergehen, welche ich Amidoazophenylen und Amidoazotoluylen genannt habe und für welche neuerdings die Namen Azimidobenzol und Azimidotoluol in Vorschlag gebracht wurden²⁾. Dagegen war schon aus früheren Untersuchungen von Caro und Griess³⁾ bekannt, dass das Metaphenylendiamin durch salpetrige Säure als Hauptprodukt das Phenylbraun, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3$, liefert, und ich habe damals zwei analog zusammengesetzte Körper aus *m*-Tolylendiamin, $(\overset{1}{\text{C}}\overset{2}{\text{H}}\overset{2}{\text{N}}\overset{4}{\text{H}}\overset{4}{\text{N}}\text{H}_2)$, und dessen Nitroderivat erhalten. Der charakteristische Unterschied im Verhalten der isomeren Verbindungen, der damals schon von mir betont wurde, besteht darin, dass bei den Orthoderivaten nur je 1 Molekül in Reaktion tritt, während bei den Metaderivaten das Reaktionsprodukt erst von 2 Molekülen des Diamins ableitbar ist.

Ich habe weiter damals mitgetheilt, dass die erste der dem Typus der Azimidverbindungen zugehörenden Substanzen von A. W. Hofmann⁴⁾ aus Nitrophenylendiamin dargestellt worden sei. Ich habe aber nicht den Nachweis geführt, dass auch diese hier in Reaktion getretene Verbindung die beiden Amidogruppen in Orthostellung enthalte, es schien mir selbstverständlich. Dabei hatte ich aber übersehen, dass nach Versuchen von Biedermann und Ledoux⁵⁾ der in Rede stehende Körper identisch sein sollte mit Nitroparaphenylendiamin, welches von diesen aus Paraphenylendiamin dargestellt worden war.

¹⁾ Diese Berichte IX, 219, 1524.

²⁾ Griess, diese Berichte XV, 1878.

³⁾ Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 115, 249.

⁵⁾ Diese Berichte VII, 1531.

Mit der Abfassung eines Artikels über Condensation für das von mir herausgegebene Handwörterbuch beschäftigt, fand ich diesen Widerspruch und habe einige, im Folgenden mitgetheilte, Versuche angestellt, ihn zu beseitigen.

Paraphenylendiamin wurde in die Diacetverbindung verwandelt und diese nitriert. Dabei wurde in folgender Weise verfahren. 1 Theil des sehr fein gepulverten Diacetdiamins wurde in sehr kleinen Mengen und langsam in 2.5 Theilen Salpetersäure von 1.48 spec. Gewicht, die mit dem 10fachen Gewicht Eisessig verdünnt war, eingetragen. Unter schwacher Gelbfärbung geht Alles in Lösung. Diese wird mit etwa dem doppelten Volum Wasser verdünnt und der grösste Theil der Säure durch Ammoniak abgestumpft, wodurch das Mononitroderivat in gelben Nadeln ausfällt. Dieselben wurden abgesaugt und aus warmem Wasser unter Zusatz von wenig Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so eine sehr gute Ausbeute von goldgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 186° gefunden wurde. Biedermann und Ledoux geben 184° an.

Durch gelindes Erwärmen dieser Substanz mit verdünnter Natronlauge soll nun das von Gottlieb¹⁾ entdeckte Nitrophenylendiamin entstehen, eine Angabe, die ich aber durchaus nicht bestätigen konnte. Man erhält freilich durch solche Behandlung des oben beschriebenen Nitrodiacet-*p*-phenylendiamins sehr leicht einen in tiefrothen Nadeln krystallisirenden Körper, der allerdings im Aeussern eine gewisse Aehnlichkeit besitzt mit dem Nitrophenylendiamin von Gottlieb, aber damit weder identisch noch isomer ist.

Dieses war zum Vergleich auch dargestellt worden und zwar aus Dinitracetanilid, welches durch Kali in Dinitranilin und dann durch Schwefelammonium in Nitrophenylendiamin verwandelt wurde. Dabei konnte ich Rudnew's Angaben²⁾ durchaus bestätigen, nur fand ich es zur Nitrirung besser, auf 1 Theil Acetanilid je 6 Theile Salpetersäure und Schwefelsäure zu verwenden, statt 5 Theile Salpetersäure und 4 Theile Schwefelsäure. Die Bildung der Mononitroverbindung völlig zu vermeiden, gelingt übrigens auch auf diese Weise nicht.

Während nun das so dargestellte Nitrophenylendiamin bei 195° schmilzt und eine Base ist, die sich momentan in verdünnten Säuren löst, schmilzt der oben erwähnte, aus Paraphenylendiamin erhaltene Körper bei 186° und löst sich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure erst beim Erwärmen auf, dann allerdings auch unter Salzbildung. Die beiden Verbindungen sind aber auch nicht gleich zusammengesetzt, da der durch Zerlegung des Nitrodiacet-*p*-phe-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 85, 17.

²⁾ Zeitschr. f. Chem. 1871, 202

nylendiamins gewonnene Körper ein Nitromonacetparaphenylendiamin ist, wie folgende Analysen beweisen.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_3NO_2NH_2NH \cdot C_2H_3O$
C	49.62	49.84	49.23 pCt.
H	4.95	4.80	4.61 »
N	21.29	—	21.5 »

Das diesem entsprechende Nitroparaphenylendiamin lässt sich daraus oder auch direkt aus der Nitrodiaacetverbindung darstellen, wenn man mit concentrirter Salzsäure etwa 15 Minuten kocht, dann mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak übersättigt. Beim Erkalten krystallisirt das Nitroparaphenylendiamin in dunkeln Nadeln aus, welche zur Reinigung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält so fast schwarze Nadeln mit stark grünem Glanz von dem Schmelzpunkt 137° . Diese Verbindung ist ebenso wie das isomere, bereits bekannte Nitrophenylendiamin eine Base, die sich leicht in verdünnten Säuren löst und schöne, wohl charakterisirte Salze bildet. Durch Bestimmung des Stickstoffgehalts wurde die Zusammensetzung des Körpers controlirt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_3NO_2(NH_2)_2$
N	27.41	27.45 pCt.

Wird derselbe in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit versetzt, so fällt schon in der Kälte ein braunes, amorphes Pulver aus, das nichts gemein hat mit dem aus dem isomeren Nitrophenylendiamin dargestellten Körper.

Ich habe übrigens dieses Derivat des Nitroparaphenylendiamins nicht näher untersucht, da es mir wichtiger und genügend erschien, wenn ich den ganz ähnlich aussehenden, aus Paraphenylendiamin durch salpetrige Säure entstehenden Körper isolirte und analysirte.

Eine Lösung von salzsaurem *p*-Phenylendiamin wird durch Zusatz von Kaliumnitrit nur wenig verändert und erst bei längerem Stehen tritt Abscheidung eines braunen Pulvers und schwache Gasentwicklung ein. Durch Erwärmen oder besser Kochen kann die Zersetzung, die dann unter starker Gasentwicklung und Bildung von Chinon verläuft, sehr beschleunigt werden. Das ausgeschiedene braune Pulver erwies sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Es wurde zunächst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen und dann analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$
C	62.93	62.07 pCt.
H	5.41	5.17 »
N	11.24	12.96 »

Die Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit der von der Formel $C_{12}H_{12}N_2O_3$ geforderten ist allerdings nur eine sehr angenäherte, was wohl darin seinen Grund hat, dass neben dem Hauptprodukt noch eine an Kohlenstoff und Stickstoff reichere Verbindung entstanden ist.

Immerhin zeigt die Natur des gebildeten Körpers und seine Analyse, dass in der Parareihe so wenig wie in der Metareihe die Reaktion als innere Condensation aufgefasst werden kann, sondern dass auch hier mindestens 2 Moleküle des Diamins bei der Bildung des entstehenden Produktes betheilig sind.

Schliesslich bleibt mir noch ein Wort über die Constitution des Gottlieb'schen Nitrophenylendiamins zu sagen übrig. Schon sein Verhalten gegen salpetrige Säure berechtigt, die beiden Amidogruppen in Orthostellung anzunehmen, daher hatte ich erwartet, bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid eine Aethenylverbindung entstehen zu sehen. Dem ist aber nicht so. Es bildet sich eine Diacetverbindung, die in farblosen Nadeln aus Eisessig krystallisirt, in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 227° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3NO_2(NHC_2H_3O)_2$
C	50.9	50.63 pCt.
H	4.63	4.64 »

Der Versuch, daraus durch trockne Destillation die Aethenylverbindung zu gewinnen, misslang, da Verkohlung eintrat.

Nun entsteht aber dieses Nitrophenylendiamin aus einem Dinitranilin, welches die beiden Nitrogruppen in Metastellung enthält¹⁾ und dessen eine Nitrogruppe zu der Amidogruppe in Parastellung ist, da es von Körner²⁾ aus Parajodnitrobenzol gewonnen wurde. Dieses Dinitranilin hat daher die ihm längst zugeschriebene Constitution

$C_6H_3NH_2\overset{1}{N}\overset{2}{O}_2\overset{4}{N}O_2$. Das Nitrophenylendiamin entsteht daraus durch Reduktion der in Orthostellung befindlichen Amidogruppe und ist

$C_6H_3NH_2\overset{1}{N}\overset{2}{N}H_2\overset{4}{N}O_2$. Das zweite von demselben Dinitranilin ableitbare Nitrophenylendiamin ist das davon verschiedene und hier beschriebene Nitroparaphenylendiamin, $C_6N_3NH_2\overset{1}{N}\overset{2}{N}H_2\overset{4}{N}O_2$.

Bei dieser Untersuchung hatte ich mich der Unterstützung meines Assistenten Hrn. Stöhr zu erfreuen, dem ich hiermit bestens danke.

¹⁾ Rudnew, l. c.

²⁾ Jahresber. 1875, 322.