

610. Th. Zincke: Ueber Orthoamidoazoverbindungen.

Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 30. November.)

In der vorhergehenden Abhandlung habe ich gezeigt, dass die der Orthoreihe angehörenden Derivate des β -Naphthylamins, welche sich aus diesem durch Einwirkung von Diazosalzen bilden, in naher Beziehung zu den Azimidokörpern stehen; sie verlieren bei der Oxydation leicht 2 Atome Wasserstoff und gehen in Verbindungen über, welche augenscheinlich diesen letzteren zuzuzählen sind, während sie sich bei der Reduction wie *o*-Amidoazoverbindungen verhalten.

Es wirft sich jetzt die Frage auf, existiren derartige Verbindungen nur in der Naphtalinreihe oder lassen sich dieselben auch aus dem Benzol und seinen Homologen herstellen, gehören vielleicht einige der bis jetzt als *o*-Amidoazoverbindungen angesehene Körper, wie z. B. die Chrysoidine oder das von Nölting und Witt¹⁾ dargestellte *o*-Amidoazotoluol der Reihe der Hydrazimidverbindungen an?

Das zur Zeit vorliegende Material erlaubt keine Entscheidung der aufgeworfenen Frage, nur bezüglich des Chrysoïdins könnte die von O. N. Witt gemachte Beobachtung, dass dasselbe beim Erhitzen Stickstoff abspaltet, von Bedeutung sein. Bei der Reduction giebt das Chrysoïdin bekanntlich Triamidobenzol und würde es sich also ähnlich verhalten, wie die aus β -Naphthylamin mit Diazoverbindungen erhaltenen Derivate.

Es giebt aber gewiss verschiedene Azoverbindungen, welche in höherer Temperatur unter der Einwirkung von Säuren Stickstoff abspalten, so dass jener Beobachtung vorläufig nur wenig Werth beigelegt werden darf. Die Spaltung selbst muss genau verfolgt werden und das Verhalten gegen Brom und gegen Oxydationsmittel untersucht werden. Lassen sich durch Oxydationsmittel aus dem Chrysoïdin und ähnlichen Verbindungen 2 Wasserstoffatome abspalten und entstehen dabei Verbindungen, welche den von Griess und von Ladenburg untersuchten Azimidverbindungen gleichen, so dürften dieselben wohl als Analoge der von mir Hydrazimidverbindungen genannten Körper anzusehen sein.

Mit dem Chrysoïdin habe ich noch keine Versuche anstellen können, wohl aber mit dem *o*-Amidoazotoluol und erlaube ich mir hier eine kurze vorläufige Notiz zu geben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 77.

Das *o*-Amidoazotoluol verhält sich in der That bei der Oxydation genau so wie die von Lawson und Sachs dargestellten Verbindungen ¹⁾; es geht in essigsaurer Lösung vorsichtig mit Chromsäure behandelt, in einen weissen, sehr beständigen Körper über, welcher den von mir beschriebenen Oxydationsproducten der β -Naphthylaminderivate gleicht.

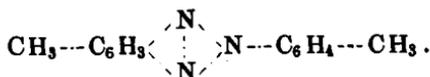
Die Verbindung bildet farblose glänzende dünne Blättchen; sie ist in heissem Alkohol und heisser Essigsäure leicht löslich, ebenso in Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—126°. In heissem Essigsäureanhydrid löst sie sich ohne Veränderung, ebenso in kalter concentrirter Schwefelsäure; auch concentrirte Salpetersäure scheint ohne Einwirkung zu sein; die mit Wasser ausgefällte Verbindung besitzt noch denselben Schmelzpunkt.

Reductionsmitte! wirken nicht ein, das Oxydationsproduct kann in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, mit Jodwasserstoffsäure, mit Essigsäure und Zinkstaub, sowie mit Kali und Zinkstaub andauernd gekocht werden, ohne dass Veränderung bemerkbar ist.

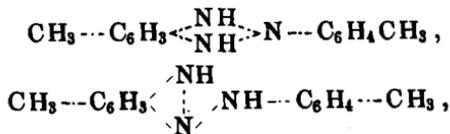
Bei der Analyse gaben 0.1348 g 21.8 ccm Stickstoff bei 10° und 759 mm Druck:

Berechnet	Gefunden
18.83	19.36 pCt.

Die Verbindung gleicht also in ihrem Verhalten den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Körper derartig, dass man ihre Constitution wohl in derselben Weise ausdrücken kann und sie ebenfalls als ein Azimidoderivat auffassen darf; entsprechend der Formel:



Für die *o*-Amidoazoverbindung selbst würde man dann zu einer der beiden folgenden Formeln kommen:

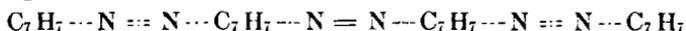


zwischen denen eine Entscheidung zu treffen vorläufig nicht möglich ist.

Ich würde diese Formeln auch ohne Weiteres acceptiren, wenn nicht nach den Beobachtungen von Nölting und Witt sowohl das *o*-Amidoazotoluol als auch die Disulfosäure desselben eine Diazoverbindung zu liefern im Stande wäre, eine Beobachtung, welche auf das Vorhandensein von Amid in jenen Verbindungen hindeutet.

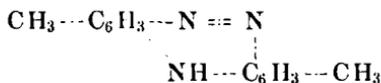
¹⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

Bei der Annahme einer Amidogruppe ist der Oxydationsvorgang viel schwerer zu deuten; man kann annehmen, dass 2 Moleküle der Azoverbindung je 2 Atome Wasserstoff verlieren, wodurch eine Verbindung:



entstehen würde, welche aber weder farblos noch beständig gegen Reductionsmittel sein dürfte.

Es wäre weiter möglich, dass die Oxydation sich auf ein Wasserstoffatom des Amids und ein Wasserstoffatom des Benzolrestes erstreckte, wodurch ein Körper:



entstehen würde, welcher schon eine gewisse Beständigkeit gegenüber Reductionsmitteln zeigen könnte.

Ich behalte mir weitere Versuche zur Entscheidung dieser Fragen vor und werde dann auch die Chrysoïdine und andere Azoverbindungen, namentlich solche der Parareihe in den Kreis der Untersuchung ziehen.

Auch Diazoamidoverbindungen sollen der Oxydation unterworfen werden, da nach vorläufigen Versuchen einige derselben in kalter essigsaurer Lösung mit Chromsäure oxydirt werden können, ohne dass Stickstoffentwicklung eintritt.

611. Alfred Einhorn: Ueber einen Aldehyd der Chinolinreihe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Labor. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. November.)

Mit Versuchen zur Darstellung der Chinolinaldehyde beschäftigt, liess ich vor einiger Zeit Chromylchlorid auf das rohe Chinaldin einwirken, welches der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin zur Herstellung des Chinolingelbs dient und welches nach dem Deutschen Patent No. 28217 aus der festen Base, die bei der Behandlung von salzsaurem Anilin mit Aldehyd entsteht, durch Schmelzen mit Chlorzink bereitet wird. Als Endproduct der Etard'schen Reaction ergab sich dabei eine aus Wasser in prachtvollen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 73—74°, welche 3 Moleküle