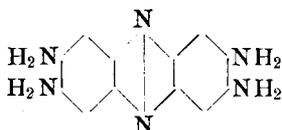


540. R. Nietzki: Ueber die Bildung von Azinen aus Orthodiaminen und Polyaminen.

(Eingegangen am 14. November.)

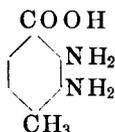
Zu Anfang dieses Jahres machte ich der Gesellschaft gemeinschaftlich mit Hrn. E. Müller Mittheilung über das Verhalten des symmetrischen Tetramidobenzols bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs. Bei der sich hier abspielenden Reaction treten zwei Moleküle des Tetramins zusammen, und während zwei Stickstoffatome in Form von Ammoniak austreten, entsteht ein Tetramidophenazin. Dieser Körper enthält je zwei Amidogruppen zu einander in der Orthostellung, denn er vermag sich mit zwei Molekülen eines Diketons zu einem Triazin zu vereinigen, es muss ihm demnach die Constitutionsformel:



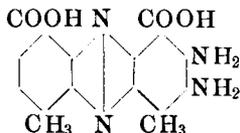
zukommen.

Hr. E. Müller²⁾ hat bald darauf im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, dass das unsymmetrische Triamidobenzol sich in ähnlicher Weise verhält, und dass dabei ein Triamidophenazin gebildet wird.

Gleichzeitig mit dem Erscheinen der ersteren Abhandlung theilten die HH. O. Fischer und E. Hepp³⁾ die Resultate einer Untersuchung des von Griess dargestellten Oxydationsproductes des *o*-Phenylendiamins mit. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass der Körper ein Diamidophenazin ist, dessen Constitution die genannten Forscher vorläufig noch als unentschieden betrachten. Vor Kurzem machte nun Hr. Kehrman⁴⁾ die Mittheilung, dass er durch Oxydation der *o*-Diamido-*p*-Toluylsäure:



ein Diamidoazin erhalten habe, welchem mit Bezug auf Amido- und Azinstickstoff die Formel:



1) Diese Berichte XXII, 447.

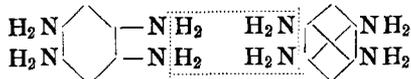
2) Diese Berichte XXII, 856.

3) Diese Berichte XXII, 3, 355.

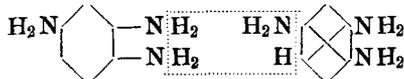
4) Diese Berichte XXII, 1983.

zukommen muss. Er zieht daraus den Schluss, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins die Reaction im ähnlichen Sinne verläuft. Die oben erwähnte Bildung der Azine aus den Tri- und Tetraminen spricht nun, ganz unabhängig von den Versuchen Kehrman's, dafür, dass der Vorgang in der That nicht anders aufgefasst werden kann.

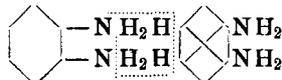
Die Thatsache, dass beim Tetramin ein Tetramidoazin, beim Triamin ein Tri- und beim Diamin ein Diamidoazin entsteht, lässt erkennen, dass die Orthodiamine demselben Gesetz unterliegen, welches ich für die gemeinsame Oxydation der Paradiamine mit para-freien Monaminen nachgewiesen habe. Die Stickstoffatome greifen auch hier in die Parastelle zur Amidogruppe des zweiten Moleküls ein, mit dem einzigen Unterschied, dass bei den Orthoverbindungen dieses Eingreifen ein doppeltes ist. Sind diese Parastellen durch leicht zu entfernende Gruppen, wie die Amidogruppe, besetzt, so wird diese eliminirt. Beim Tetramidobenzol ist dieses in beiden Stellen der Fall und die Reaction vollzieht sich im Sinne des folgenden Schemas:



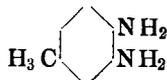
Beim Trimidobenzol ist nur eine Stelle besetzt und es wird daher nur eine Amidogruppe eliminirt:



Beim *o*-Diamidobenzol sind beide Parastellen frei und werden von den Stickstoffatomen des zweiten Moleküls in Angriff genommen:



Ist dagegen eine Parastelle durch eine stabilere Gruppe, wie z. B. die Methylgruppe, besetzt, so kann die Azinbildung nicht eintreten. Aus diesem Grunde giebt wohl auch das *m-p*-Toluyldiamin:



kein Azin.

Ein solches dürfte sich aber aus dem benachbarten *o*-Toluyldiamin von der Stellung $\text{CH}_3\text{N}^1\text{H}_2\text{N}^2\text{H}_2$ bilden.

Die obige Auffassung macht es allein verständlich, dass bei der Oxydation des Triamidobenzols zwei Stickstoffatome austreten und nicht die beiden unbesetzten Orthostellen in Angriff genommen werden.

Basel, Universitätslaboratium.