

Der Versuch wurde mehrere Male unter veränderten Bedingungen wiederholt, doch gab er auch bei Anwesenheit von Kupferjodür kein anderes Resultat.

Um schliesslich mit Hülfe des trockenen Diazosalzes zum Ziele zu gelangen, wurde nach der von Knoevenagel (diese Berichte 23, 2994) gegebenen Vorschrift 1 g schwefelsaure Amidometatoluylsäure in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit Amylnitrit unter Kühlung diazotirt und das schwefelsaure Diazosalz mit Aether gefällt, an der Luft getrocknet und dann allmählich in eine Jodkaliumlösung eingetragen, wobei die Zersetzung sofort unter Stickstoffentwicklung eintrat. Das Ergebniss war jedoch abermals dasselbe, es entstanden nur Oxy Säuren.

Ein gleiches Verhalten wie die Amido-*m*-toluylsäuren zeigte auch die von Warren de la Rue und Müller (Ann. d. Chem. 121, 91) zuerst beschriebene Amidoterephtalsäure. Ihr schwefelsaures Diazosalz, mit Jodkalium zersetzt, lieferte keine Jod- sondern eine Oxy Säure.

Gelegentlich des Versuches, eine Cyanverbindung der Terephtalsäure darzustellen, hat bereits Ahrens (diese Berichte 19, 1634) auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche die Amidoterephtalsäure bei der Bearbeitung nach der Sandmeyer'schen Vorschrift darbietet.

Den Ursachen jener auffallenden Erscheinung nachzugehen, muss späterer Untersuchung vorbehalten bleiben.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium, November 1893.

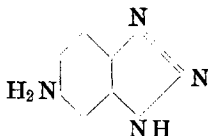
555. R. Nietzki und Norbert Prinz: Zur Kenntniss der Azimide.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Amidoazimidobenzol.

Behandelt man das zuerst von A. W. Hofmann durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroorthophenylendiamin erhaltene Nitroazimidobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird die Nitrogruppe leicht zur Amidogruppe reducirt. Aus der stark salzsäurehaltigen Flüssigkeit scheidet sich das Zinndoppelsalz der entstandenen neuen Base in fast farblosen Krystallen aus.

Durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von Salzsäure zu der durch Eindampfen concentrirten Lösung wurde das Chlorhydrat des Amidoazimidobenzols:



gewonnen.

Die freie Base scheidet sich durch Zusatz von Ammoniak aus der Lösung des Chlorhydrats in farblosen Blättchen ab, welche, aus heissem Wasser krystallisirt, bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4$.

Procente: C 53.73, H 4.48, N 41.79.

Gef. » » 53.70, » 4.67, » 42.22.

Das Amidoazimidobenzol bildet zwei Reihen von Salzen. Das aus stark salzsäurehaltiger Lösung abgeschiedene Chlorhydrat ist zweisäurig und lässt sich über Schwefelsäure unverändert trocknen.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4(HCl)_2$.

Procente: Cl 34.27.

Gef. » » 34.55.

Bei 100° verliert dasselbe nach und nach Salzsäure und geht schliesslich in das einsäurige Chlorhydrat über.

Analyse: Ber. für $C_6H_6N_4HCl$.

Procente: Cl 20.80.

Gef. » » 20.66.

Bekanntlich zeigt die Azimidogruppe ausser dem schwach basischen auch einen schwach sauren Charakter, welcher namentlich beim Nitroazimidobenzol deutlich zur Geltung kommt. Auch das Amidoazimidobenzol ist im Stande, ein Silbersalz zu bilden. Man erhält dasselbe in Form eines schwach gefärbten voluminösen Niederschlages, wenn die wässrige Lösung der Base mit Silbernitrat versetzt wird. Vermöge seiner gallertartigen Beschaffenheit lässt sich das Salz nur schwierig von überschüssigem Silbernitrat befreien und der Silbergehalt wurde aus diesem Grunde stets etwas zu hoch gefunden.

Analyse: Ber. für $C_6H_5N_4Ag$.

Procente: Ag 44.73.

Gef. » » 45.58.

Platinchlorid fällt aus der Lösung des Chlorhydrats das Platindoppelsalz $C_6H_6N_4(HCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: Pt 34.90.

Gef. » » 35.10.

Bei der Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid konnte nur ein Monacetylderivat erhalten werden. Dasselbe schmilzt bei 248°.

Analyse: Ber. Procente: C 54.55, H 4.54, N 31.82.
 Gef. » » 54.47, » 4.85, » 32.70.

Azoverbindungen des Amidoazimidobenzols.

Amidoazimidobenzol lässt sich durch salpetrige Säure in eine Diazoverbindung überführen, diese Umwandlung gelingt aber nur dann in glatter Weise, wenn die Lösung sehr sauer ist.

Versetzt man dagegen die Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so färbt sie sich gelb und scheidet einen gelbbraunen krystallinischen Körper ab, dessen Menge sich durch Zusatz von Natriumacetat noch vermehrt. Der Körper ist in indifferenten Lösungsmitteln äusserst schwer löslich, er löst sich jedoch leicht in freien oder kohlen sauren Alkalien.

Er wurde durch Lösen in Sodalösung und Fällen mit Essigsäure gereinigt. Die neue Substanz bildet gelbbraune Blättchen, welche über 300° schmelzen.

Analyse, Eigenschaften und das weiter unten beschriebene Verhalten analoger Verbindungen zeigte, dass wir es hier mit einem Azokörper zu thun hatten, dessen Bildung in ähnlicher Weise erfolgte wie die Bildung des Triamidoazobenzols aus *m*-Phenylendiamin. Dem Körper kommt ohne Zweifel die Formel $N_3 C_6 H_4 N : N . C_6 H_3 N H_2 . N_3$ zu.

Analyse: Ber. Procente: C 51.61, H 3.23, N 45.16.
 Gef. » » 51.39, » 3.79, » 45.39.

Die Bildung des Körpers veranlasste uns, die Einwirkung verschiedener Diazokörper auf Amidoazimidobenzol zu versuchen, und wir waren erstaunt über die Leichtigkeit, mit welcher diese hier reagierten.

Diazosulfanilsäure wirkt bei Gegenwart von Natriumacetat unter Abscheidung orangegelber Krystalle auf das Azimid ein. Der erhaltene Körper löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Er wird aus dieser Lösung durch Säuren unter Rothfärbung abgeschieden. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12} H_{16} N_6 SO_3$.

Analyse: Ber. Procente: C 45.28, H 3.15, N 26.41, S 10.06.
 Gef. » » 44.92, » 3.55, » 26.90, » 10.14.

Wie unten gezeigt ist, liegt ein Azokörper von der Formel $H SO_3 C_6 H_4 N : N . C_6 H_3 N_3 N H_2$ vor. In seinen färbenden Eigenschaften gleicht dieser Körper völlig der Amidoazobenzolsulfosäure. Auch die aus Diazoazimidobenzol und Phenolen gebildeten Azofarbstoffe sind den aus Diazobenzol erzeugten in ihrer Nüance ziemlich gleich. Der Azimidring scheint sich somit in Bezug auf färbende Eigenschaften völlig indifferent zu verhalten.

Diamidoazimidobenzol.

Es musste von vornherein zweifelhaft sein, ob bei obiger Reaction die Diazogruppe einen Wasserstoff des Benzolkerns, der

Amidogruppe oder des Azimidringes ersetzt hatte, ob also der gebildete Körper in die Klasse der Azokörper oder in die der Diazoamidoverbindungen gehöre. Das Verhalten bei der Reduction musste darüber entscheiden. Das oben beschriebene Sulfanilsäurederivat wird durch Zinnchlorür und Salzsäure leicht reducirt. Versetzt man die etwas concentrirte Lösung mit Salzsäure, so fallen beim Erkalten goldgelbe zinnfreie Blättchen aus, welche durch Krystallisation unter Zusatz von concentrirter Salzsäure gereinigt wurden.

Der Körper erwies sich als das zweisäurige Salz eines Diamidoazimidobenzols.

Analyse: Ber. für $C_6H_7N_5(HCl)_2$.

Procente: C 32.44, H 4.06, N 31.54, Cl 31.96.

Gef. » » 32.32, » 4.40, » 31.33, » 32.03.

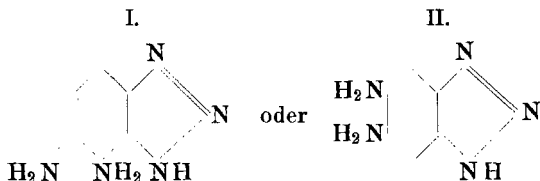
Es gelang nicht, aus diesem Salz die entsprechende Base abzuschneiden. Dieselbe oxydirte sich an der Luft leicht unter Braunfärbung. Wurde die Lösung des Salzes mit einem Orthodiketon, wie Krokonsäure oder Glyoxal, versetzt, so scheiden sich lebhaft gefärbte Niederschläge aus. Um zu constatiren, ob hier Azinbildung eingetreten ist, wurde der mit Krokonsäure erhaltene Körper, welcher braunschwarze, sehr schwer lösliche Kryställchen bildet, analysirt. Die Analyse, obwohl nicht ganz scharf, bewies die Formel:



Analyse: Ber. Procente: C 51.76, H 1.91, N 27.45.

Gef. » » 51.18, » 1.72, » 28.01.

Es unterlag demnach keinem Zweifel, dass das Diamidoazimid die Amidogruppen zu einander in Orthostellung enthält. Es sind für dasselbe die beiden nachstehenden Formeln möglich:



Bei der Reaction von Diazokörpern auf Amidoazimidobenzol tritt somit die Azogruppe in die Orthostellung zu der vorhandenen Amidogruppe.

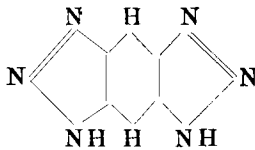
Da Monamine mit besetzten Parastellen sonst nur sehr schwierig die Azocondensation eingehen, so ist zu vermuthen, dass hier ein Stickstoffatom der Azimidgruppe (vermuthlich die Imidgruppe) den dirigirenden Einfluss auf die Azogruppe ausübt.

Da eine Direction in die Parastelle alsdann das wahrscheinlichste ist, würden wir der symmetrischen Formel (II) den Vorzug geben.

Die Salze der Base sind schwach, aber deutlich gelb gefärbt, der Azimidring scheint somit, ähnlich dem Chinolinring, eine schwach chromophore Wirkung zu besitzen.

Diazimidobenzol.

Die beiden in Ortho befindlichen Amidogruppen des Diamidoazimids mussten sich durch salpetrige Säure in einen neuen Azimidring umwandeln lassen. Versetzt man die angesäuerte Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit, so fällt ein voluminöser grauer Niederschlag aus, der beim längeren Stehen krystallinisch wird. Kocht man denselben mit mässig concentrirter Salzsäure, so löst er sich unter Hinterlassung brauner Flocken, und aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten farblose glänzende Nadeln ab. Durch erneutes Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Zusatz von Thierkohle konnte der Körper, allerdings mit grossem Verlust, gereinigt werden. Die Krystalle waren chlorfrei. Ihr Schmelzpunkt lag über 300°. Die Analyse zeigte, dass hier in der That das Diazimidobenzol von der Formel $C_6H_2N_6$ vorlag, dessen wahrscheinliche Constitution der nachstehenden Formel entspricht:



Analyse: Ber. Procente: C 45.00, H 2.50, N 52.50.
 Gef. » » 44.97, » 2.81, » 52.71.

Das Diazimidobenzol gehört, ebenso wie die einfachen Azimide, zu den wenig reactionsfähigen, gegen chemische Einflüsse sehr widerstandsfähigen Körpern. Beispielsweise wird es von concentrirter Salpetersäure gelöst und durch Wasser wieder unverändert abgeschieden.

Basel. Universitätslaboratorium.

556. Béla v. Lengyel: Ueber ein neues Kohlenstoffsulfid¹⁾.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Laboratorium der königl. ungar. Universität zu Budapest.]

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel ist eigentlich nur eine wohlbekannt, der Schwefelkohlenstoff; von den übrigen Sulfiden des Kohlenstoffs wissen wir nur sehr wenig. Es sind zwar

¹⁾ Vorgelegt der ungar. Akademie der Wissenschaften in Budapest.