

623. R. Nietzki und E. Braunschweig:
Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Orthonitrophenyl-
hydrazin.

(Eingegangen am 10. Dezember.)

Als vor einigen Jahren Noelting und Grandmougin ihre schöne Darstellungsmethode der Stickstoff-Wasserstoffsäure aus dem Dinitrodiazobenzolimid publicirten, versuchte der Eine von uns (R. Nietzki) in ähnlicher Weise aus einem nitrirten Phenylhydrazin das von Curtius entdeckte Hydrazin zu erhalten. Als Ausgangsmaterial diente die leicht zugängliche, von Nietzki und Lerch¹⁾ beschriebene *o*-Nitrophenylhydrazinsulfosäure.

Dieselbe entwickelte jedoch beim Kochen mit Alkalilauge keine Spur von Hydrazin und die diesbezüglichen Versuche wurden daher nicht weiter verfolgt. Hr. Grandmougin theilte uns bei Gelegenheit mit, dass er diesen Versuch ebenfalls mit demselben negativen Erfolg angestellt, beim Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Säure jedoch einen farblosen, schön krystallisirenden Körper erhalten hätte. Da Hr. Grandmougin nicht in der Lage war, seine Beobachtung weiter zu verfolgen, hatte er die Freundlichkeit, uns ein Präparat der neuen Substanz zu übermitteln und uns die weitere Untersuchung derselben zu überlassen, wofür wir ihm hier unsern verbindlichsten Dank abstatten.

Da uns die Untersuchung der hier vorliegenden Sulfosäure einen sicheren Aufschluss über die Constitution der Verbindung, welche offenbar einer neuen Körperklasse angehörte, nicht ergab, bemühten wir uns, den einfachsten Repräsentanten dieser Klasse darzustellen und benutzten als Ausgangsmaterial das von Bischler beschriebene *o*-Nitrophenylhydrazin.

A z i m i d o l.

Orthonitrophenylhydrazin wird durch Alkalilauge, sogar durch wässriges Ammoniak, beim Erwärmen sehr schnell verändert. Es geht in Lösung, die Flüssigkeit entfärbt sich fast völlig und beim Uebersättigen mit Säure scheidet sich das Reactionsproduct in fast farblosen Nadeln ab. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird der neue Körper rein erhalten und zeigt einen Schmelzpunkt von 157°. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_5N_3O$. Der Körper war mithin durch Wasseraustritt aus dem Nitrophenylhydrazin nach der Gleichung $C_6H_7N_3O_2 = C_6H_5N_3O + H_2O$ entstanden.

Analyse: Ber. Procente: C 52.59, H 3.70, N 31.11.
 Gef. » » 52.58, » 4.62, » 31.12.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3222.

Der Körper zeigt die Eigenschaft einer ziemlich starken Säure, er bildet mit Alkalien leicht lösliche, mit den Erdalkali- und Schwermetallen meist schwerer lösliche Salze. Das Bleisalz zeichnet sich durch Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, farblose, glänzende, bei 270° verpuffende Blättchen.

Analyse: Ber. für $(C_6H_4N_3O)_2Pb$.

Procente: C 30.31, H 1.68, N 17.68, Pb 43.57.

Gef. » » 30.20, » 2.10, » 17.36, » 43.34.

Der Körper zeichnet sich im Allgemeinen durch grosse Beständigkeit und geringe Reactionsfähigkeit aus. Essigsäureanhydrid ist ohne Einwirkung, auch durch Reductionsmittel wird es nicht angegriffen, ein Beweis, dass die Nitrogruppe hier als solche nicht mehr vorhanden ist.

Jodäthyl ist selbst bei ziemlich hoher Temperatur ohne Einwirkung. Als wir das Bleisalz mit diesem Reagens im geschlossenen Rohr erhitzen, fand zu Anfang keine Reaction statt, diese trat erst ein, als die Temperatur gegen 180° gesteigert wurde.

Der Röhreninhalt hatte sich durch ausgeschiedenes Jod braun gefärbt, er wurde mit Alkohol verdünnt und von Bleijodid getrennt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich dunkle, metallisch schimmernde Krystalle aus.

Die Substanz roch stark nach Jod, entwickelte schon bei gelindem Erwärmen violette Dämpfe und zeigte alle Eigenschaften der aus den Jodiden der Ammoniumbasen häufig entstehenden Perjodide. Die grosse Unbeständigkeit machte diese Verbindung für die Analyse ungeeignet, wir versuchten daher zunächst das Jod daraus zu entfernen. Es gelang dieses durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit gefällttem Chlorsilber, welchem etwas reducirtes Silber beigemischt war. Das erhaltene Chlorid ist in Wasser und Alkohol äusserst löslich und nicht zur Krystallisation zu bringen, wir stellten deshalb das Platindoppelsalz dar. Dasselbe scheidet sich in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages aus und lässt sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren.

Die Analyse ergab das überraschende Resultat, dass hier ein sauerstofffreies Salz vorlag, sie führte zu der Formel



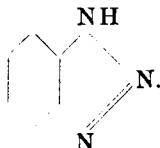
Ber. Procente: C 31.49, H 3.66, N 11.02, Pt 25.85, Cl 27.95,

Gef. » » 30.93, » 4.07, » 11.25, » 25.75, 25.56, » 27.96, 27.95.

Die neue Base musste aus der ursprünglichen Verbindung durch Austritt eines Sauerstoffatoms und Eintritt zweier Aethylgruppen entstanden sein.

Alle Eigenschaften der Base sprechen für das Vorhandensein einer quaternären Ammoniumgruppe.

Zieht man von einem Chlorid der Formel $C_{10}H_{14}N_3Cl$, wie es in dem Platindoppelsalz vorliegt, 1 Molekül Chloräthyl und eine weitere Aethylgruppe ab, so gelangt man zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_6H_5N_3$. Eine solche ist das von Ladenburg entdeckte Azimidobenzol:



Ist nun der entstandene Körper ein Derivat des Azimidobenzols, so lag die Vermuthung nahe, dass es aus diesem durch Aethylirung zu erhalten sei.

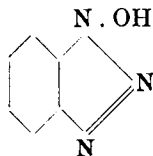
Azimidobenzol, nach Ladenburg's Vorschrift aus *o*-Phenylendiamin dargestellt, wurde mit Jodäthyl unter Zusatz von 1 Molekül Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf ca. 150° erhitzt.

Versetzte man die alkoholische Lösung des Einwirkungsproductes mit Jodlösung, so schieden sich Krystalle aus, welche das Aussehen und Verhalten des oben erwähnten Perjodids zeigten und nach dem Entjoden ein Platinsalz von den Eigenschaften des oben beschriebenen bildeten.

Der Platingehalt desselben wurde zu 25.57 gefunden (ber. 25.85).

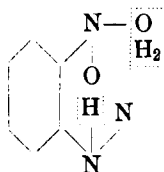
Es war mithin aus dem zuerst beschriebenen Körper unter Sauerstoffaustritt ein Derivat des Azimids entstanden. Die starke Jodausscheidung bei dieser Reaction liess vermuthen, dass hier Jodäthyl, ähnlich wie Jodwasserstoffsäure, reducirend gewirkt hatte.

Jedenfalls aber muss der ursprüngliche Körper zum Azimidobenzol in naher Beziehung stehen, und wenn man seine Eigenschaften und Bildung in Berücksichtigung zieht, ist es zweifellos, dass er ein Hydroxyderivat desselben von der Constitution



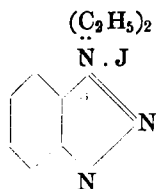
ist. Wir schlagen vor, diese Körperklasse mit dem Namen »Azimidole« zu bezeichnen.

Die Bildung des einfachsten Azimidols erfolgt nach dem Schema:

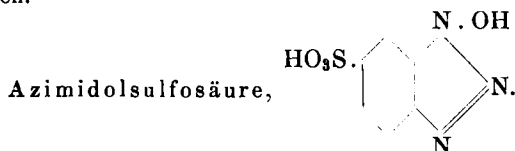


Da der Wasserstoff der Azimidogruppe schon leicht durch Metalle vertretbar ist, so wird es verständlich, dass beim Austausch desselben gegen Hydroxyl Körper von stark sauren Eigenschaften entstehen.

Dem sowohl aus Azimidol als aus dem Azimid entstehenden Ammoniumjodid muss die nachstehende Constitution zukommen:



Wir haben nachträglich noch eine Analyse des oben erwähnten Perjodids ausgeführt und constatirt, dass dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Da es schon beim Liegen an der Luft Jod verliert, konnten allerdings keine für eine bestimmte Formel stimmenden Zahlen erhalten werden.



Diese Constitution muss nach obigem der zuerst von Grandmougin aus der *o*-Nitrophenylhydrazinsulfosäure dargestellten Substanz zukommen.

Erwärmt man die Nitrohydrazinsulfosäure mit überschüssiger Natronlauge, so erstarrt bei genügender Concentration die Flüssigkeit mit dem Erkalten zu einem Brei von farblosen Nadeln. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol werden dieselben rein erhalten.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Binatriumsalz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ vorlag.

Ber. Procente: C 25.99, H 1.80, N 15.16, S 11.55, Na 16.60.
 Gef. » » 25.91, 25.90, » 2.28, 2.28, » 15.00, » 11.75, » 16.45.

Die Azimidolsulfosäure ist mithin zweibasisch.

Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheiden sich nadelförmige Krystalle eines schwieriger löslichen Körpers aus. Derselbe ist jedoch nicht die freie Sulfosäure, sondern ein saures Natriumsalz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{SO}_4\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$.

Analyse: Ber. Procente: Na 9.01.

Gef. » » 8.88.

Wir haben die freie Sulfosäure bis jetzt nicht dargestellt. Ihre Salze zeigen im Allgemeinen die geringe Reactionsfähigkeit und grosse Beständigkeit des einfachsten Azimidols.

Basel. Universitätslaboratorium.