

Das Chlorid dieser Säure ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig sehr schwer löslich. Es schmilzt bei 192° und ist den Analysen zufolge als Chlorid der genannten Säure anzusehen.

Lund, den 6. Februar 1887.

79. J. V. Janovsky und L. Erb: Zur Kenntniss der Halogen-substitutionsproducte des Azobenzols und Hydrazobenzols.

(Eingegangen am 15. Februar.)

In der letzten Arbeit über Bromazobenzole¹⁾ haben wir drei Bromide des Azobenzols beschrieben, welche bei der Bromirung des Azobenzols in Eisessig entstehen und zwar ein Orthobromazobenzol vom Schmelzpunkt 87° C.²⁾, ein Metabromazobenzol vom Schmelzpunkt $56-58^{\circ}$ C. und ein Parabromazobenzol vom Schmelzpunkt 82° C. Dem schwer löslichen Orthobromid ist, wie wir durch Analysen constatirt haben, ein Dibromid zugesellt, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Waschen mit absolutem Alkohol zu 185° C. gefunden wurde.

Die in der oben citirten Abhandlung gewonnenen Bromazobenzole wurden mit Zinn und Salzsäure abgebaut und lieferten Bromaniline vom Schmelzpunkte $29-30^{\circ}$ (ortho), $15-18^{\circ}$ (meta) und 63° C. (para).

Wir haben nun die Reactionen dieser Substitutionsproducte untersucht und auch die ihnen entsprechenden Nitrokörper, welche wir durch Bromirung der Nitroazobenzole nicht erhalten konnten.

Die Nitroazobenzole reagiren entweder (wie das Paranitroazobenzol) mit Brom gar nicht oder aber sehr schwierig — dagegen gelingt es leicht Bromnitroazokörper durch Nitrieren der Bromsubstitutionsproducte zu erhalten.

Parabromazobenzol.

Das Parabromazobenzol entsteht in grösster Menge bei der Bromirung von Azobenzol in Eisessig. Es krystallisiert in orangegelben Blättern, die bei 82° unverändert schmelzen und sublimirbar sind, und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, weniger leicht in Petroleumbenzin. Wird dasselbe in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2155.

²⁾ Der Schmelzpunkt desselben ist irrthümlich mit 187° angegeben.

nachher mit Schwefelwasserstoff behandelt, so reducirt es sich zu einem Hydrazobromproduct, das in perlmutterglänzenden Blättern krystallisiert und an der Luft sehr beständig ist. — Dieses Product schmilzt bei ca. 115° C. (uncorrigirt).

Durch Nitiren des Parabromazobenzols entstehen zwei Producte, eines das in Alkohol schwer löslich ist und in orangenrothen wölligen Nadeln krystallisiert — und ein in Alkohol leicht lösliches Product, welches in gelben Nadeln krystallisiert, die concentrisch gruppirt sind. Das erste schwer lösliche Product ist ein Dinitromonobromazobenzol, $C_{12}H_7(NO_2)_2Br \cdot N_2$, und liefert beim Abbau mit Zinn und Salzsäure Parabromanilin neben einem von uns nicht näher untersuchten Triamidobenzol. Das zweite Product ist ein Nitro-*p*-bromazobenzol, $C_{12}H_8(NO_2)_2 \cdot Br \cdot N_2$, und enthält die Nitrogruppe in der Parastellung.

Die Analysen ergaben für das Dinitrobromazobenzol:

	Gefunden	Berechnet
C	41.55	41.03 pCt.
H	2.13	1.99 »
Br	23.04	22.81 »

Die Brombestimmung des Mononitrobromazobenzols war = 26.21 pCt. Br.

Reducirt man das Dinitrobromazobenzol mit Ammonhydrosulfid, so scheidet sich ein in orangegelben perlmutterglänzenden Tafeln krystallisirendes Reductionsproduct aus, das die Lösungen stark färbt und mit Säuren purpurroth wird — dasselbe ist wahrscheinlich ein Diamidobromazobenzol. Da beim Nitiren der Parasubstitutionsproducte des Azobenzols die eine Nitrogruppe in die Parastellung geht — die zweite in die Orthostellung, (wie einer von uns a. a. O. für die Parasulfosäure nachgewiesen), so ist es wahrscheinlich, dass dieses Reductionsproduct identisch ist mit Bromchrysoïdin; die Versuche über letzteres behalten wir uns für eine spätere Arbeit vor.

Löst man das *p*-Bromazobenzol in rauchender Schwefelsäure (14° aktiv) bei 140° C. und verdünnt nach einigen Minuten mit Wasser, so krystallisiert eine Sulfosäure heraus, welche identisch ist mit der von uns früher¹⁾ beschriebenen Parabromparasulfosäure des Azobenzols; die Identität beider Säuren wurde sowohl durch den Abbau, bei welchem beide Sulfanilsäure und Parabromanilin liefern, als durch die Gleichheit ihrer Kalium-, Natrium- und Zinksalze bewiesen.

Die Analyse gab:

24.02 Brom, 9.21 Schwefel, 13.48 Wasser.

Die Säure krystallisiert in flachen Nadeln, ihr Kaliumsalz in rhombischen Tafeln, das Natriumsalz, das in Wasser sehr schwer löslich

¹⁾ Sitzungsberichte der k. Akad. d. Wissensch. 1884, 647.

und aus Natriumsalzen mit der freien Säure gefällt wird, in gelben seideglänzenden Nadeln. Die mit ihr identische Säure wurde durch Bromirung der Azobenzolparasulfosäure dargestellt.

Metabromazobenzol.

Man erhält dasselbe aus dem Reactionsproduct von Brom auf Azobenzol (in eisessigsaurer Lösung), wenn man die mit Wasser gefallten Bromide mit wenig 80 procentigem Alkohol extrahirt (bei 10—15° C.).

Es bildet gelbgrüne, perlmutterglänzende Blätter, die in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich, von Petroleumäther schwerer aufgenommen werden und einen Schmelzpunkt von 53—56° C. zeigen. Das geschmolzene Product bleibt lange flüssig und erstarrt erst beim Umrühren.

In essigsaurer Lösung mit Salpetersäure (1.5 spec. Gew.) behandelt, liefert es ein Nitroproduct, das in orangeroten Nadeln sich beim Erkalten ausscheidet, sein Schmelzpunkt ist 123° C.

Die Analyse ergab einen Bromgehalt von 30.72 pCt., berechnet 30.65°.

Metabromazobenzolparasulfosäure.

Beim Auflösen des Metabromazobenzols in rauchender Schwefelsäure (5 Theile) und Erwärmen auf 160° C. entsteht eine Sulfosäure, die nach dem Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser leicht abgeschieden wird. Sie krystallisiert in goldglänzenden Blättern, ähnlich wie die Gries'sche Parasulfosäure des Azobenzols.

In ihren Reactionen ist sie der *p*-Brom-*p*-sulfosäure des Azobenzols ähnlich. Mit Kaliumsalzen liefert sie einen gelben perlmutterglänzenden Niederschlag, der aus mikroskopischen Nadeln besteht, mit Natriumverbindungen liefert sie ebenfalls einen schwer löslichen Niederschlag und ist deshalb als Reagenz zum Nachweis der Natronsalze geeignet; selbst 1 prozentige Lösungen von Kalium- und Natriumsalzen werden durch die freie Säure gefällt. Mit den Versuchen, die Metabromazobenzol-*p*-sulfosäure zu quantitativen Bestimmungen der Alkalisalze zu verwerthen, sind wir eben beschäftigt.

Die Darstellung der Bromide aus Nitrokörpern der Azoreihe ist sehr schwierig und gelang es uns nicht, weder durch Einwirkung von Brom auf *p*-Nitroazobenzol, noch *p*-Dinitroazobenzol ein Bromid zu erzielen. Das *o*-Nitroazobenzol (Schmelzpunkt 127° C.) liefert beim Bromiren in essigsaurer Lösung ein Product, das bei 132° C. schmilzt und der Analyse nach ein Monobromnitroazobenzol, $C_{12}H_8Br \cdot NO_2 \cdot N_2$ ist; es krystallisiert in blassgelben Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind, und ist nicht identisch mit einem der von uns durch Nitrieren der Bromazobenzole erhaltenen Körper.

Nitroazobenzole und Nitroazoxybenzol.

Die Nitrirung des Azobenzols liefert viele Producte, deren Trennung höchst umständlich ist — es entstehen Mono-, Di- und Tri-nitroderivate. Behufs Darstellung des Mononitroazobenzols versuchten wir die Nitrirung in einer Lösung von Eisessig vorzunehmen, erhielten aber nicht das gewünschte Paranitroazobenzol (Schmelzpunkt 137° C.) welches bei direkter Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azobenzol entsteht, sondern je nach der Temperatur zwei verschiedene Producte.

Löst man 20 g Azobenzol in 100 ccm Eisessig, erwärmt auf 100° C. und trägt 25 ccm Salpetersäure von 1.51 spec. Gew. ein, so tritt eine heftige Reaction ein und steigt die Temperatur bis 106° C.; nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil der Nitroproducte aus. Man fällt mit Wasser aus dem Filtrate noch ein Oel, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem von uns¹⁾ beschriebenen Metadinitroazobenzol ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$).

(3) (1) (1)

Die Nitroproducte werden nach dem Abfiltriren mit Spiritus gelöst und dann durch Umkristallisiren aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol gereinigt. Die Hauptmasse besteht aus orangegelben, mikroskopischen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Petroleumäther, Aceton leicht löslich sind und die Lösungen gelbroth färben. Der Schmelzpunkt ist 122—123° C., doch variiert er sehr nach der Reinheit des Productes.

Vom Paronitroazobenzol unterscheidet sich dieses Product durch den Schmelzpunkt, die leichte Löslichkeit in Alkohol und Petroleumäther, sowie dadurch, dass seine alkoholische Lösung mit Alkali gekocht nicht blau, sondern prächtig smaragdgrün wird; concentrirtere Lösungen färben sich dunkel Chromgrün. Die Analysen, die bislang ausgeführt wurden, lassen es als Nitroazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ erscheinen.

Mit Ammonhydrosulfid reducirt es sich leicht zu einem Amidoazobenzol, das ebenfalls mit Säuren roth wird, und schliesslich zu Phenylendiamin vom Schmelzpunkte 63° C., was auf eine Orthostellung der Nitrogruppe deutet. Leichter gelingt die Reduction mit Zinn und Salzsäure.

Durch Bromiren in eisessigsaurer Lösung liefert dieses Product ein Mononitrobromazobenzol (Schmp. 123° C.).

Trägt man dieses *o*-Nitroazobenzol in rauchende Schwefelsäure (14 pCt. aktiv), so tritt bei 160° nach und nach Lösung ein, die selbe nimmt eine kirschbraune Farbe an und überzieht sich mit einer grünen metallisch schimmernden Haut. — Mit wenig Wasser verdünnt,

¹⁾ Sitzungsberichte d. k. Akad. 1885, v. a. a. O.

scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende Sulfosäure ab, die hygroskopisch ist und deren Analyse 10.13 pCt. Schwefel gab. Die Analyse des Kaliumsalzes giebt 10.80 pCt. Ka, des Natronsalzes 7.02 pCt. Na, und des Silbersalzes 25.74 pCt. Ag, woraus sich die Formel $C_{12}H_9 \cdot N_2NO_2 \cdot SO_3H$ ableitet. Die Säure giebt mit Metallsalzen charakteristische Niederschläge.

Kaliumcarbonat fällt einen purpurrothen Niederschlag, der aus wolligen Nadeln besteht. Natronsalze fällen einen metallisch grün schillernden Niederschlag, der in Blättern krystallisiert. Das Silbersalz fällt in rothen, rhombischen Tafeln, die getrocknet wie Murexid aussehen.

Die Elementaranalyse dieses Nitroazobenzols ergab:

C	62.84	63.43	pCt.
H	4.10	3.97	"

Der etwas niedrigere Kohlenstoffgehalt erklärt sich daraus, dass diesem Nitroproducte ein ihm sehr ähnliches Nitroazoxybenzol anhaftet, welches nur schwer mit Alkohol und Aceton sich entfernen lässt.

Dieser letztere Azoxykörper entsteht vorwiegend, wenn die Nitrierung bei 75° C. vor sich geht. Zu diesem Behufe löst man 20 g Azobenzol in 100 ccm Eisessig, erwärmt auf 75° C. und setzt 25—30 ccm rauchende Salpetersäure zu; nach einigen Stunden setzen sich zinnoberrothe Blättchen aus Eisessig ab.

Durch Umkristallisiren aus Alkohol oder auch Weingeist von 90° erhält man ein völlig homogenes Product, das unter dem Mikroskop deutliche rhombische Blätter zeigt. Die Ausbeute beträgt 13 g aus 20 g Azobenzol; das essigsaure Filtrat liefert bei abermaligem Erwärmen und Zusatz von Salpetersäure (10 ccm) ein Gemisch dieser Blätter mit dem früher beschriebenen Azonitroproduct.

Das rothe in Blättchen aus Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton krystallisierte Product schmilzt constant bei 127° C. Die Analysen gaben: C 58.07. H 4.63 pCt. und berechnet sich daraus die Formel: $C_{12}H_9N_3O_3$, also ist dies ein Mononitroazoxybenzol, dasselbe ist nicht identisch mit den durch Nitrierung von Azoxybenzol von Petriew erhaltenen Producten, deren eines bei 49°, das andere bei 153° C. schmilzt.

Auch dieses Azoxynitroproduct wird von alkoholischer Kalilauge zuerst zu einem Product reducirt, das die alkoholische Lösung grün färbt. Diese grüne Lösung wird beim Schütteln mit Luft wieder braun.

Sowohl das Nitroazobenzol vom Schmelzpunkte 122°, als auch das oben beschriebene Nitroazoxybenzol geben bei andauernder Reduction einen in Alkohol schwer löslichen Körper, der als ein Hexazoxybenzol aufzufassen ist.

Das Hexazoxybenzol von der Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ entsteht bei der Reduction von *o*-Nitroazobenzol, sowie auch Nitroazoxybenzol (Schmp. 127° C.) in alkalischer Lösung am besten mit Natriumamalgam oder durch andauerndes Kochen mit alkoholischer Kalilauge (25 pCt.). Beim Eintragen des Natriumamalgams in die alkoholische Lösung (der man 20 pCt. Wasser nachher zugesetzt) tritt eine Braun- dann schöne Grünfärbung ein, und bis endlich soviel Natrium eingetragen ist, als der Bildung einer Azoverbindung entspräche (auf 1 Molekül $C_{12}H_9N_2 \cdot (NO_2) \cdot HNa$) fällt das Reductionsproduct in gelben, mikroskopischen Blättchen heraus, in der Lösung bleibt etwas Amidoazobenzol zurück.

Man neutralisiert mit Salzsäure, filtrirt, wäscht und krystallisiert aus siedendem Toluol oder Xylol um. Die Analysen gaben bislang immer ein etwas zu hohes Resultat an Kohlenstoff und erklärt sich dies nur daraus, dass es schwer hält, sämmtliches Xylol herauszubringen. Wir fanden:

C 70.12 H 5.07 pCt.

Dieser Körper, den wir früher für ein Hexaaazobenzol hielten, ist nicht unzersetzt flüchtig, löst sich in Aether, Alkohol, Aceton fast gar nicht, selbst beim Kochen äusserst schwer, in Benzol und Toluol, sowie Xylol beim Kochen leicht, fällt beim Erkalten der Lösung in orangegelben Blättchen heraus, die sich fettig anfühlen und in Schwefelsäure von 66° Bé. mit bordeauxrother, in rauchender Schwefelsäure beim Erwärmen mit blauvioletter Farbe löslich sind. Wird die violette Lösung auf eine Glasplatte gegossen, so färbt sie sich cyanblau.

Die Untersuchungen über diesen Körper sind eben im Gange und behalten wir uns vor, über diese Azoverbindung demnächst die Versuche zu publiciren.

Reichenberg i/B., 10. Februar 1887.

Analytisches und synthetisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

80. J. V. Janovsky und L. Erb: Ueber directe Substitutionsproducte des *p*-Azotoluols und über Hydrazobrombenzole und Hydrazobromtoluole (vorläufige Mittheilung).

(Eingegangen am 15. Februar.)

Die Wege, die wir zur Darstellung, sowie zur Untersuchung der Stellungsfrage substituierter Azobenzole einschlugen, führten uns zu den Azotoluolen, und erschien uns die Frage interessant, weil über die Stellung der Azotoluolkörper, die durch directe Substitution dargestellt