

Das Hexazoxybenzol von der Formel C₂₄H₁₈N₆O 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 C₁₂H₉N₂·(NO₂)·HNa) fällt das Reductionsproduct in gelben, mikroskopischen Blättchen heraus, in der Lösung bleibt etwas Amidoazobenzol zurück.

Man neutralisiert mit Salzsäure, filtriert, 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:

$$\text{C} \quad 70.12 \quad \text{H} \quad 5.07 \text{ pCt.}$$

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 Substitutionsprodukte 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

wurden, wenige Mittheilungen vorliegen. Zuerst hat Petriew¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Azotoluol (vom Schmelzpunkt 144°) Mononitro- und Dinitroazotoluol erhalten, später auch Barsilowsky²⁾ die Nitroproducte untersucht.

Petriew erhielt durch Nitrirung mit Salpetersäure ein Mononitro-*p*-azotoluol vom Schmelzpunkt 76° C., ein Dinitro-*p*-azotoluol vom Schmelzpunkt 110° C., durch Bromirung ein Bromid vom Schmelzpunkt 136° C., das in gelben Nadeln krystallisiert.

Da es von Wichtigkeit war, zuerst die Stellung des Mononitrokörpers zu eruiren, versuchten wir die Nitrirung in essigsaurer Lösung; die Darstellung muss mit kleinen Mengen des Azotoluols vorgenommen werden, da sonst eine stürmische Reaction eintritt, wobei vorwiegend ölige Zersetzungspoducte auftreten.

Löst man 10 g *p*-Azotoluol³⁾ in 200 ccm Eisessig in der Wärme und trägt nach und nach 15 ccm Salpetersäure 1.50 ein, so findet eine langsame Einwirkung statt und beim Erkalten scheidet sich kein Niederschlag mehr ab (sollte dies eintreten, so war die Reaction ungenügend, der ausgeschiedene Niederschlag ist *p*-Azotoluol); das Product kann nach dem Fällen mit Wasser in zwei Nitroderivate getrennt werden, wenn es in Spiritus von 90° gelöst wird. — Nach dem Erkalten krystallisiert ein Nitroazotoluol von constantem Schmelzpunkte 114° C. heraus, das in orangegelben monoklinen Nadeln krystallisiert. Das Filtrat liefert ein Oel, welches nach und nach zu körnigen, rothen Krystallen erstarrt, aus Weingeist krystallisiert bildet es kleine Tafeln. Behandelt man *p*-Azotoluol direct mit rauchender Salpetersäure in der Kälte, so resultiren ebenfalls zwei Producte, von denen das eine in Alkohol, Aceton schwer löslich — aus Eisessig in honiggelben, brillantglänzenden Krystallen ($-P$, $\infty P \infty$, $\infty P \infty$) vom Schmelzpunkt 185—187° C. krystallisiert; dieses ist der Analyse nach ein Dinitroazotoluol (vielleicht identisch mit dem von Petriew gefundenen Product, dessen Schmelzpunkt aber 110° C. angegeben) das bei 76° C. schmelzende Mononitroazotoluol konnte nicht erhalten werden.

Weiter untersuchten wir die Einwirkung von Brom auf eine essigsaurer Lösung von Azotoluol. Trägt man in eine siedende Lösung von Azotoluol das gleiche Gewicht Brom ein, so resultirt beim Erkalten ein Product, das in grossen rubinrothen Pyramiden krystallisiert und dem Azobenzol ähnlich ist. — Durch Umkrystallisiren dieses Productes aus Alkohol resultirt das Bromid rein und krystallisiert aus

¹⁾ Jahresberichte für Chemie 1873.

²⁾ Jahresberichte für Chemie 1874.

³⁾ Dieses wurde mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge erzeugt (Schmelzpunkt 144° C.).

Alkohol in goldgelben schönen rhombischen Blättern, deren Schmelzpunkt 138.5 (also wahrscheinlich identisch mit dem Monobromid von Petriew 136° C. Schmelzpunkt). — Dieses Bromid lässt sich leicht in ein Hydrazoderivat verwandeln, dessen Schmelzpunkt 119° C. Die von den rubinrothen Krystallen abfiltrirte Eisessiglösung mit Wasser gefällt liefert ein zweites Bromid vom Schmelzpunkte 115° C.

Substituirte Hydrazoverbindungen.

Durch Reduction des Parabromazobenzols mit Ammonhydro-sulfid in alkoholischer Lösung entsteht quantitativ das ihm entsprecende Parabromhydrazobenzol:



Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen — aus heißen Lösungen beim langsamem Erkalten in glänzenden farblosen Tafeln, deren Schmelzpunkt 115° C.; dieselben sind sehr luftbeständig und verfärben sich im trockenen Zustande nach 4—6 Wochen schwach. Löst man es in Alkohol und versetzt mit Schwefelsäure, so fällt nach und nach ein Sulfat heraus, aus dem wir durch Zersetzung mit Ammoniak ein Monobrombenzidin in silberglänzenden Blättern erhielten. Es zeigte sich also auch hier wie bei der Parasulfosäure des Azobenzols, dass die Parastellung keinen Einfluss auf die Umlagerung ausübt. Aus dem bei 185° C. schmelzenden Diorthobromazobenzol erhielten wir ein bei 82° C. schmelzendes noch beständigeres Dibromhydrazobenzol. Durch eine ähnliche Reaction haben wir aus dem Brom-*p*-azotoluol ein bei 117° C. schmelzendes Brom-*p*-hydrazotoluol erhalten.

Wir behalten uns vor, in einer nächsten Arbeit über diese Substitutionsprodukte wie auch die daraus dargestellten substituirten Benzidine zu berichten.

Reichenberg, den 13. Februar 1887.

Analytisches und synthetisches Laboratorium der K. K. Staats-gewerbeschule.