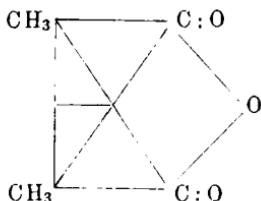


Die Bildung von Pyrocinchonsäure, sowie von Xeronsäure,



aus den gesättigten Verbindungen, ferner den Uebergang der einen Dialkylbersteinsäure in die ihr isomere zu erklären, verspare ich bis zur ausführlichen Mittheilung des Beobachtungsmaterials.

Dann werde ich auch die persönlichen Bemerkungen der HHrn. Otto und Rössing beantworten und beschränke mich für heute darauf zu erwähnen, dass die S. 2740 meinen und Rach's Beobachtungen entgegengestellte Angabe Leuckart's ihre einfache Erklärung findet in dem von Hrn. Voit quantitativ und zeitlich verfolgten Uebergang der einen Säure in die andere.

Riga. 19. October 1887. Chem. Laborator. des Polytechnikums.
31.

614. E. Nölting: Untersuchungen über die Substitution in den Azokörpern.

(Eingegangen am 28. October.)

Während die Gesetze der Vertretung des Wasserstoffes durch andere Atome und Atomgruppen im Benzol, Naphtalin, und deren einfacheren Abkömmlingen ziemlich genau erforscht sind, weiss man bis jetzt über die Substitution in den Azokörpern verhältnissmässig wenig.

Ich habe im Bulletin der Société Industrielle von Mülhausen 1885, 448 eine Zusammenstellung der Thatsachen gegeben, die bis Anfang 1885 in dieser Richtung bekannt waren. Seither sind besonders von Hrn. Janowski weitere interessante Beobachtungen mitgetheilt worden.

Im Folgenden theile ich eine Anzahl Thatsachen mit, die von mir und zweien meiner Schüler, den HHrn. Baumann und Stricker bezüglich der Substitution im amidirten und hydroxylirten Azobenzol und einigen seiner Abkömmlinge beobachtet worden sind.

I. Nitrirung und Sulfonirung einiger Abkömmlinge des Amidoazobenzols und Amidoazobenzoltoluols.

(Gemeinschaftlich mit Th. Baumann.)

Die Nitrirung des Amidoazobenzols hat uns mehrere krystallisirte Verbindungen ergeben, von denen aber keine mit dem $C_6H_4(NO_2)N = N \cdot C_6H_4NH_2$ identisch war. Die Nitrogruppe scheint in den amidirten Kern einzutreten, denn bei der Reduction erhielten wir Anilin.

Da das Dimethylamidoazobenzol glattere Resultate gab, haben wir zunächst mit diesem weitere Versuche angestellt.

Nitrirung des Dimethylamidoazobenzols (Phenylazodimethylanilin) $C_6H_5N = N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$.

Man löst Dimethylamidoazobenzol $C_6H_5N = N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ 100 g in H_2SO_4 von 66° Bé. 1 kg. Man stellt das Becherglas in ein Gemisch von Eis und Kochsalz, und lässt langsam eintröpfeln ein Nitrirungsgemisch von HNO_3 von 50 pCt. 60 g und H_2SO_4 von 66° Bé. 120 g.

Während der ganzen Operation wurde die Temperatur möglichst niedrig gehalten, und überstieg niemals 30° . Man liess es über Nacht stehen, goss sodann in etwa 20 L Wasser, und filtrirte den Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen zuerst mit Wasser, sodann mit Alkali, nachher wieder mit reinem Wasser, wurde derselbe getrocknet und mit siedendem Benzol ausgezogen. Aus der Lösung schieden sich schwarze Nadeln mit grünem Schimmer ab, welche von einer harzigen Beimengung durch mehrfaches Umkristallisiren befreit wurden. Sie schmolzen alsdann bei 198° und ergaben den für Mononitro-dimethylamidoazobenzol berechneten Stickstoffgehalt:

Ber. für $C_{12}H_8N_2(NO_2)N[CH_3]_2$	Gefunden
N 20.74	20.43 pCt.

Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in siedendem Benzol. Das Chlorhydrat existirt nur in stark saurer Lösung, das Platindoppelsalz desgleichen; beide werden durch Wasser zersetzt.

Bei der Reduction erhielten wir Anilin und eine Base, die wir nicht in reinem Zustande darzustellen vermochten, und die wahrscheinlich ein Dimethyltriamidobenzol ist. Phenylendiamin hatte sich nicht gebildet. Es beweist dies, dass die Nitrogruppe in den amidirten Kern eingetreten ist, und dass der Verbindung die Formel:

$C_6H_5N = N \cdot C_6H_3(NO_2)N[CH_3]_2$
zukommt.

Neben obiger Substanz bildet sich eine zweite, welche in Benzol schwer löslich ist und daraus in rothbraunen bei 225—226° schmelzenden Nadeln krystallisiert, und auch in Alkohol und Aether schwer löslich ist. Sie bildet ein in prächtigen, stahlblauen Nadeln krystallisirendes salzsäures Salz, welches an der Luft oder beim Berühren mit Wasser nach und nach seine Salzsäure verliert.

Die Analyse zeigte, dass hier ein isomeres Nitrodimethylamidoazobenzol vorlag:

	Berechnet	Gefunden
N	20.74	20.26 pCt.

Das Platindoppelsalz wird durch Platinchlorid aus der Lösung der Substanz in concentrirter Salzsäure in Form von rothbraunen Nadeln ausgefällt, die auch durch überschüssiges Wasser zersetzt werden.

	Berechnet	Gefunden
für $[C_{12}H_8N_2(NO_2)N(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$		
Pt	20.77	20.65 pCt.

Durch vorsichtige Reduction mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung erhält man einen Körper, der aus Benzol in röthlichen, bei 186—187° schmelzenden Nadeln krystallisiert, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, Benzol, Aether mit gelber Farbe löslich sind. Die Substanz besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften, und löst sich leicht in Säuren mit dunkelrother Farbe. Die Lösung in Eisessig ist grün; durch Zusatz von Wasser geht sie durch blau in violett und endlich in roth über. Mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetyl derivat, welches in Salzsäure mit bläulich rother Farbe löslich ist. Das Platindoppelsalz bildet röthlich gelbe Nadeln.

Die Analyse der freien Base und des Platinsalzes zeigen, dass ein Amidodimethylamidoazobenzol vorliegt.

Ber. für $C_{12}H_8N_2N(CH_3)_2NH_2$	Gefunden
N 23.33	23.36 pCt.

Berechnet für $[C_{12}H_8ClN_2N(CH_3)_2NH_2(HCl)_2]PtCl_4$	Gefunden
Pt 30.06	29.86 30.07 pCt.

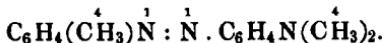
Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man Paraphenyldiamin und Dimethylparaphenyldiamin. Demnach kommt diesem Körper folgende Formel zu



Durch Einwirkung von diazotirtem Paranitranilin auf Dimethylanilin erhielten wir ein Product, das sich in jeder Beziehung als identisch mit dem vorigen zeigte. (Gefunden im Platindoppelsalz Pt = 20.99 pCt.) Derselbe Körper ist gleichzeitig und unabhängig von uns,

von Meldola¹⁾ dargestellt worden. Seine Beobachtungen stimmen mit den unserigen überein, nur findet er den Schmelzpunkt des Nitrokörpers etwas höher, bei 229—230°, denjenigen des Amidoderivates etwas niedriger, 182—183°. Immerhin kann die Identität der nach den zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Körper keinem Zweifel unterliegen, um so mehr als beide die charakteristische von Meldola angegebene Reaction mit salpetriger Säure zeigten. Durch Behandeln mit Jodmethyl, bei Gegenwart von Natronlauge, erhielten wir aus unserer Base das von Lippmann mit Lange²⁾ entdeckte und mit Fleissner³⁾ näher studirte Tetramethyldiamidoazobenzol (Tetramethylazylin), dessen Schmelzpunkt übereinstimmend mit jenen Forschern bei 266° gefunden wurde.

Nitrirung des Dimethylamidotoluolbenzols (Paratolyl-azo-dimethylanilin)



Wird Paratolyl-azo-dimethylanilin in der gleichen Weise wie das Anilinderivat nitrirt, so erhält man neben harzigen Schmieren und einem in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, eine Substanz, die aus Benzol in langen hellrothen Nadeln krystallisiert, bei 181° schmilzt, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leichter löslich ist. Die Analyse ergab auf ein Mononitroderivat stimmende Zahlen.

Berechnet für)	Gefunden
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)$	
N 19.71	20.20 pCt.

Die Substanz hat nur schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in concentrirter Salzsäure, wird aber durch Wasser unverändert wieder ausgefällt; es gelang uns auch nicht, ein Platindoppelsalz zu erhalten. Bei der Reduction erhielten wir Paratoluidin und eine leicht zersetzbare Base, die wir nicht näher untersucht haben. Hieraus folgt, dass die Nitrogruppe in den amidirten Kern eingetreten ist.

Zum Vergleich haben wir noch die beiden Nitroparatolyl-azo-dimethylaniline aus den nitrirten Paratoluidinen dargestellt, und gefunden, dass sie von obigem Körper verschieden sind.

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\overset{\text{N}}{\overset{\text{I}}{\text{I}}} : \overset{\text{I}}{\text{N}} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bildet braunrothe, bei 159—160° schmelzende Blättchen.

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)\text{N} \cdot \text{N} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, rothe bei 146—147° schmelzende Prismen.

¹⁾ Meldola, Journal of the Chemical Society Vol. XIV, 107 (1884).

²⁾ Lippmann und Lange, Diese Berichte XIII, 2136.

³⁾ Lippmann und Fleissner, Monatshefte für Chemie III 708, IV 285.

Sulfonirung des Phenyl-azo-dimethylanilins,

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{4}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2.$$

Man löst Phenyl-azo-dimethylanilin 10 g in Schwefelsäure von 100 pCt. 40 g, erhitzt zwei Stunden etwa auf dem Wasserbad und giesst in Wasser.

Es scheiden sich schwärzlich violette Nadeln aus, die, wie sich durch Vergleich der freien Säure und der Salze zeigte, mit dem Einwirkungsprodukte von Sulfanilsäure auf Dimethylanilin identisch sind. Die Sulfogruppe ist also in den nicht amidirten Kern, und zwar in Parastellung zur Azogruppe getreten.

Möhlau¹⁾, der die Sulfurirung des Phenyl-azo-dimethylanilins in der Kälte mit dem zwanzigfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure von 30 pCt. Anhydridgehalt ausführte, erhielt das gleiche Product.

Sulfonirung des Paratolyl-azo-dimethylanilins,

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\overset{1}{\text{N}} : \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \overset{1}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2.$$

Möhlau¹⁾ ist es nicht gelungen, das Paratolyl-azo-dimethylanilin zu sulfonieren.

Wir haben auf folgende Weise eine Monosulfonsäure erhalten.

Man löst Paratolyl-azo-dimethylanilin 30 g in Schwefelsäure von 100 pCt. 150 g und setzt dann hinzu Schwefelsäure von 66 pCt. Anhydridgehalt 20 g, entsprechend einem Molekül Anhydrid, erhitzt eine Stunde auf dem Wasserbade, und giesst dann in Wasser. Der Niederschlag wird in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die Sulfosäure krystallisiert aus heissem Wasser in violetten Prismen, die bei 110° getrocknet und analysirt wurden.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_3\text{H})$		
N	13.16	12.97 pCt.

Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich, ebenso in Alkohol; die Lösungen sind orangeroth. Das Ammoniak-salz bildet orangene Blättchen. Die Lösungen der freien Säure sowohl wie der Salze werden durch Salzsäure roth gefärbt.

Durch Reduction erhält man Dimethylparaphenylendiamin und Metamidoparatoluolsulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})(\text{NH}_2)$. Die Sulfogruppe tritt also in den nicht amidirten Kern und zwar in Orthostellung zur Azogruppe (die Parastelle ist durch Methyl besetzt).

¹⁾ Möhlau, Diese Berichte XVII, 1492.

II. Nitrirung des Oxyazobenzols (Phenyl-azo-phenole)
 $C_6H_5N = N \cdot C_6H_5(OH)$ (gemeinschaftlich mit Th. Stricker).

Man löst Oxyazobenzol 20 g in Schwefelsäure 150 g und lässt in die Lösung, die sich in einem Kältegemisch befindet, Salpetersäure von 50 pCt. (1 Molekül) 10 g gelöst in Schwefelsäure 20 g einfließen.

Man lässt einige Zeit stehen und giesst sodann in Wasser. Der Niederschlag wird filtrirt, abgewaschen, getrocknet und zuerst aus Toluol, dann aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält so rothbraune bei 211° schmelzende Nadelchen, die die Zusammensetzung eines Mononitrooxyazobenzols zeigen.

Ber. für $C_{12}H_9N_3O_3$	Gefunden
C 59.26	59.27 pCt.
H 3.7	3.97 »
N 17.28	17.41 »

Die Toluolmutterlaugen wurden abgedampft und mit Alkohol behandelt, worin sich ein Theil löste. Dieser lösliche Theil schmolz nach nochmaligem Umkristallisiren bei 211° und war überhaupt mit obigem Körper identisch. Der in Alkohol unlösliche Anteil wurde aus Toluol umkristallisiert und bildete orangerote, bei 200° schmelzende Nadeln. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass ein zweifach nitrirtes Oxyazobenzol vorlag.

Ber. für $C_{12}H_8N_4O_5$	Gefunden
N 19.44	19.62 pCt.

Dieselben Körper erhält man als Hauptproduct, wenn man Oxyazobenzol unter den gleichen Bedingungen wie oben, mit der doppelten Menge Salpetersäure behandelt.

Bei der Reduction des nitrirten Oxyazobenzols erhielt man kein Anilin, sondern ein Basengemisch, welches die Reaction der Paradiamine und Paramidophenole, nicht aber die der Meta- und Orthodiameine zeigte.

Es war also erwiesen, dass die Nitrogruppe in den nicht hydroxylierten Kern und höchst wahrscheinlich in Parastellung getreten war.

Um dieses sicher zu beweisen, wurden aus den drei Nitranilinen und Phenol, sowie aus Anilin und Orthonitrophenol die Oxyazoverbindungen dargestellt.

Das durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische Lösung von Orthonitrophenol erhaltene Rohproduct enthält noch ziemlich viel unverändertes Nitrophenol, welches durch Ligroin, in dem der Azokörper schwer löslich ist, ausgesogen wird. Der Rückstand wird dann in Benzol gelöst, mit Ligroin ausgefällt und aus letzterem Lösungsmittel umkristallisiert. Man erhält so orangegelbe bei 126° schmelzende Nadelchen.

Ber. für C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₃	Gefunden
C 59.26	59.38 pCt.
H 3.7	3.85 »
N 17.28	17.55 »

Durch Reduction erhält man Anilin; das nebenbei natürlich entstehende Diamidophenol haben wir nicht zu isolieren versucht.

Dieser Körper ist also von dem obigen durchaus verschieden. Ebenso sind die aus diazotirtem Ortho- resp. Metanitranilin und Phenol erhaltenen Azoverbindungen mit obiger nicht identisch.

$C_6H_4(NO_2)_2^{\frac{1}{2}}$ bildet rothe, in Alkohol und Benzol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 155—157; $C_6H_4(NO_2)_2^{\frac{1}{2}}$ = N . C_6H_4OH rothgelbe ebenfalls in Alkohol leicht lösliche Nadelchen, die bei 146—147° schmelzen.

Dagegen zeigte sich das aus diazotirtem Paranitranilin und Phenol erhaltene Product mit dem durch Nitrirung des Oxyazobenzols erhaltenen als vollkommen identisch; Schmelzpunkt 211°. Die Analyse ergab die richtigen Zahlen:

Ber. für C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₃		Gefunden
C	59.26	59.39 pCt.
H	3.7	3.77 »
N	17.28	17.25 »

Was die Constitution des Binitroderivates anbetrifft, so könnten die Nitrogruppen entweder in den beiden verschiedenen oder im gleichen Kerne sein; im letzteren Falle sollte man aus diazotirtem 1. 2. 4 - Dinitranilin und Phenol denselben Körper erhalten. Der Versuch hat diese letztere Ansicht bestätigt, insofern die nach den beiden Methoden erhaltenen Producte sowohl in Bezug auf Habitus als auch auf allgemeines Verhalten keine Unterschiede zeigten.

Zusammenfassung.

Die in Obigem beschriebenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und HNO_3 giebt $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{N}(\text{O}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$

C_6H_5N : N . $C_6H_4N(CH_3)_2$ und H_2SO_4 giebt $C_6H_4(SO_3^{\frac{1}{2}}HN)^{\frac{1}{2}}$: N . $C_6H_4N(CH_3)_2$
 $C_6H_4(C_2H_5)_2N$: N . $C_6H_4N(CH_3)_2$ und HNO_3 giebt $C_6H_4(C_2H_5)_2N$: N . $C_6H_4N(CH_3)_2$

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}(\text{O}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\overset{4}{\text{N}} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und H_2SO_4 giebt $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\overset{4}{\text{S}}\text{O}_3\text{H})\overset{1}{\text{N}} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$

$C_6H_5N : N \cdot C_6H_4OH$ und $HN O_3$ giebt $C_6H_4(NO_2)_1^4 : N \cdot C_6H_4OH$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ und 2HNO_3 giebt $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie.