

### 370. S. Gabriel: Jodirte und bromirte Azoverbindungen des Benzols.

(Aus dem Berl. Univ.-Labor. CCCIV.)

(Eingegangen am 22. Septbr.; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Die von dem Meta- und Parachlornitrobenzol (Smp.  $46^{\circ}$  resp.  $83^{\circ}$ ) und von dem Parabromnitrobenzol (Smp.  $125^{\circ},5$ ) sich ableitenden Verbindungen haben Heumann<sup>1)</sup>, A. W. Hofmann und Geyger<sup>2)</sup>, Laubenheimer<sup>3)</sup> und Werigo<sup>4)</sup> dargestellt; vorliegende Arbeit giebt die Beschreibung der entsprechenden Verbindungen, welche aus dem Metabromnitrobenzol (Smp.  $56^{\circ}$ ), dem Meta- und Parajodnitrobenzol (Smp.  $36^{\circ}$  resp.  $171^{\circ}$ ) erhalten werden.

#### 1) Derivate des Metabromnitrobenzols (Smp. $56^{\circ}$ ).

Das zu den Versuchen dienende Ausgangsmaterial wurde theils nach Griess' Vorschrift<sup>5)</sup> aus Nitrodiazobenzolperbromid, theils nach Wurster's und Grubenmann's Angaben<sup>6)</sup> aus Nitrobromacetanilid erhalten.

Ein Gemisch von

13 Thln. Nitrobrombenzol,
50 - Alkohol (ca. 90 pCt.)
8 - Aetzkali

wird am Rückflusskühler bis zum Eintreten der Reaction erhitzt und nach Beendigung derselben noch eine halbe Stunde am Sieden erhalten. Dann wird der Alkohol abdestillirt, die zurückbleibende, braunrothe Krystallmasse durch Waschen mit Wasser oder Alkohol von dem gleichzeitig entstandenen rothen Farbstoff grösstentheils befreit und schliesslich entweder mehrmals aus siedendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle oder bequemer aus siedendem, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Eisessig umkrystallisirt. Der so zu ca. 70 pCt. des angewandten Bromnitrobenzols erhaltene Körper ist

#### Azoxydibrombenzol (meta)

wie die folgenden Analysen bestätigen.

	Berechnet		Gefunden		
C <sub>12</sub>	144	40.45	40.86	—	—
H <sub>8</sub>	8	2.25	2.52	—	—
Br <sub>2</sub>	160	40.94	—	44.91	—
N <sub>2</sub>	28	7.87	—	—	7.97
O	16	4.49	—	—	—
	356	100.00			

1) Diese Berichte V, 910.

2) Ibid V, 915.

3) Ibid VIII, 1621.

4) Ann. Chem. Pharm. 165, 189.

5) Jahresbericht 1866, 456. Journ. Chem. Soc. XX, 81.

6) Diese Ber. VII, 417.

Es stellt hellgelbe, breite Prismen dar, schmilzt bei 111 bis 111<sup>o</sup>,5 (Geissl. Therm.; uncorr.), ist löslich in kaltem, besser in heissem Aether und Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und warmen Nitrobenzol; aus letzterem durch Alkohol abscheidbar. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt es sich vollständig ohne Abscheidung von Kohle. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine tiefgelbe, beim Erhitzen blutrothe Lösung.

Wird Azoxydibrombenzol mit alkoholischem Schwefelammonium am Rückflusskühler gekocht unter zeitweiligem Durchleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff, so löst es sich; auf Zusatz von Wasser entsteht eine milchige Trübung, die sich bald in einen schwach gefärbten Krystallbrei verwandelt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol gereinigt erweist sich die Verbindung als

Hydrazodibrombenzol (meta)

denn die Analysen ergeben mit der Theorie verglichen:

			I.	II.
C <sub>12</sub>	144	42.11	42.12	—
H <sub>10</sub>	10	2.92	3.17	—
Br <sub>2</sub>	160	46.78	—	46.55
N <sub>2</sub>	28	8.19	—	—
	342			

Die Ausbeute ist fast eine theoretische.

Der Körper bildet weisse, gewöhnlich schwach röthlich gefärbte, kurze, dicke Prismen oder feine, zu Gruppen vereinigte Nadeln. Beim raschen Verdunsten der Lösung bleibt er als Oel zurück, welches freiwillig nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 107 bis 109<sup>o</sup>; längere Zeit auf dem Wasserbade gelassen zeigt sie eine oberflächliche Frittung, ist leichtlöslich in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff und in warmem Alkohol, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Lösung und verflüchtigt sich auf Platinblech erhitzt ohne Abscheidung von Kohle.

Ein Dibromhydrazobenzol vom Smp. 110<sup>o</sup> wird schon von Weirigo (Berichte III, 867) vorübergehend erwähnt als neben einem bei 120<sup>o</sup> schmelzenden Isomeren durch Reduction des Azodibrombenzols [Smp. 205<sup>o</sup>]<sup>1)</sup>, entstehend. Allein in späteren Versuchen erhielt derselbe Forscher<sup>2)</sup> nur das bei 130<sup>o</sup> schmelzende Hydrazodibrombenzol; dieses gehört der Parareihe an, d. h. zusammen mit dem Nitrobenzol vom Smp. 125<sup>o</sup>, dem Azoxydibrombenzol vom Smp. 172<sup>o</sup>

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 135, 179.

<sup>2)</sup> Ibid. 165, 189.

und dem Azodibrombenzol vom Smp. 205<sup>0</sup>, wovon ich mich überdies durch eigene Versuche überzeuge.

Vermischt man eine warme Lösung des Metahydrazodibrombenzols mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Eisenchlorid, so geseht das ganze zu einem Krystallbrei; wie zu erwarten war, sind die Krystalle

Azodibrombenzol (meta);

es wurde nämlich

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	42.35	42.53	—	—
H <sub>8</sub>	8	2.35	2.55	—	—
Br <sub>2</sub>	160	47.06	—	46.68	47.17
N <sub>2</sub>	28	8.24	—	—	—
	340	100.00			

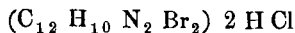
Der Schmelzpunkt des Azodibrombenzols liegt bei 125<sup>0</sup>,5; es stellt haarfeine, verfilzte oder platte Nadeln mit schiefer Endfläche dar; es ist schwerlöslich selbst in heissem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol und Aether. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Hydrazodibrombenzols mit Thierkohle<sup>1)</sup>. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt es sich vollkommen.

Die Umwandlung des Hydrazodibrombenzols in das isomere

Dibrombenzidin (meta)

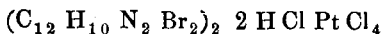
ist leicht zu bewerkstelligen, indem man mit concentrirter Salzsäure so lange kocht, bis auf Zusatz von Wasser völlige Lösung erfolgt. Die geringe Färbung der Flüssigkeit wird durch Thierkohle entfernt, die Base mit Ammoniak abgeschieden, in Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure als Chlorid in Gestalt weisser Krystallschuppen gefällt.

Der Formel



entspricht: 17.11 pCt. Cl; der Versuch gab: 17.22 pCt. Cl.

Das Platinsalz hat die Formel



entsprechend: 26.14 pCt. Pt; gefunden 25.83 pCt.

Die aus dem Chlorid abgeschiedene Base stellt weisse, rhombenartige, glänzende Kryställchen dar vom Smp. 151<sup>0</sup>,5 bis 152<sup>0</sup>; sie ist mässig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether, Benzol, Nitrobenzol, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff. Erhitzt verflüchtigt sie sich unter geringer Bräunung ohne Rückstand.

<sup>1)</sup> Cfr. diese Ber. V, 918.

Die Analyse der freien Base ergab:

			I.	II.
C <sub>12</sub>	144	42.11	42.42	—
H <sub>10</sub>	10	2.82	3.07	—
Br <sub>2</sub>	160	46.78	—	46.51
N <sub>2</sub>	28	8.19	—	—
	332	100.00		

2) Derivate des Parajodnitrobenzols (Smp. 172°).

Nitranilin vom Smp. 146° ergab nach Griess'scher Vorschrift <sup>1)</sup> das Ausgangsmaterial.

Es wurde ein Gemisch von

10 Thln.	Jodnitrobenzol,
16 -	Aetzkali,
100 -	Alkohol

in Reaction gebracht, und das Produkt gereinigt, beides wie oben angegeben, nur dass die Dauer der Einwirkung wegen der Schwerlöslichkeit des Jodnitrobenzols auf das Doppelte gesteigert wurde.

Das erhaltene

#### Azoxydijodbenzol (para)

bildet hellgelbe Platten und Schuppen, schmilzt bei 199 bis 199<sup>o</sup>,5 ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol und warmem Nitrobenzol.

Die Analyse ergab:

			I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	31.86	32.27	—	—
H <sub>8</sub>	8	1.77	2.02	—	—
J <sub>2</sub>	256	56.64	—	—	56.36
O	16	3.54	—	—	—
N <sub>2</sub>	28	6.20	—	6.42	—
	452	100.00			

Die Ausbente beträgt ca. 50 pCt. des angewandten Jodnitrobenzols.

Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sich das Azoxydijodbenzol unter Zurücklassung von wenig Kohle.

Mit alkoholischem Schwefelammonium 1 Stunde bei 100° in geschlossenem Rohr digerirt, verwandelt es sich in

#### Hydrazodijodbenzol (para),

welches in weissen, gewöhnlich schwach gelben, platten Nadeln und Blättchen auftritt. Der Jodgehalt der Verbindung wurde zu 58.34 pCt.

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1866, 457.

gefunden; die Theorie verlangt 58.45. Es ist ziemlich löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Eisessig oder in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt über  $100^{\circ}$ , lässt sich aber nicht genau bestimmen, weil er mit der Schnelligkeit des Erhitzens steigt, und weil der Körper, langsam erhitzt, vor dem Schmelzen sich schwärzt. Die Schwärzung tritt sogar nach einiger Zeit schon auf dem Wasserbade ein und ferner, wenn man den Körper schmilzt, ohne ihn gleich darauf und schnell abzukühlen.

Mit Salzsäure gekocht zersetzt er sich unter Jodausscheidung.

Die alkoholische Lösung des Hydrazodijodbenzols giebt mit alkoholischer Eisenchloridlösung oxydirt oder mit Thierkohle anhaltend gekocht das

#### Azodijodbenzol (para)

in röthlichen Schuppen, vom Smp.  $237^{\circ}$ . Derselbe Körper entsteht, wenn man Azoxydijodbenzol mit concentrirter warmer Schwefelsäure löst<sup>1)</sup>; die blutrothe Lösung giebt beim Erkalten lange, braune Nadeln, die, so lange sie in der Flüssigkeit sind, metallisch blauen Reflex zeigen. Auf Zusatz von Wasser gehen sie in einen braunen Niederschlag über, aus dem Benzol einen mit dem obigen an Aussehen, Schmelzpunkt und, wie ein Blick auf die folgenden Zahlen zeigt, an procentischer Zusammensetzung identischen Körper auszieht:

Azodijodbenzol		aus Hydrazodijodb.		aus Azoxydijdb.	
		I.	II.	III.	
C <sub>12</sub>	144    33.03	33.36	33.41	—	
H <sub>8</sub>	8        1.84	2.02	2.29	—	
J <sub>2</sub>	256    58.71	—	—	58.51	
N <sub>2</sub>	28      6.44	—	—	—	
	<u>436    100.00</u>				

Der Körper ist schwer löslich selbst in heissem Alkohol und Eisessig, leicht in heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol.

Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt er sich unter Hinterlassung einer Spur Kohle.

#### 3) Derivate des Metajodnitrobenzols (Smp. $56^{\circ}$ ).

10 Thle. Jodnitrobenzol (nach Griess<sup>2)</sup> aus Nitroanilin vom Smp. 110 bereitet),

50 Thle. Alkohol,

8 Thle. Aetzkali

geben, wie bei der entsprechenden Bromverbindung angegeben, auf einander wirkend

<sup>1)</sup> Cfr. diese Ber. V, 913.

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1866, 457.

## Azoxydijodbenzol (meta).

Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 pCt. des angewandten Jodnitrobenzols. Der Körper bildet platte, gelbe Nadeln, die compacter sind als die beschriebenen analogen Verbindungen; er ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in den andern oben genannten Lösungsmitteln.

Die Analyse des Körpers ergab:

			I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	144	31.86	31.93	—	—
H <sub>8</sub>	8	1.77	2.16	—	—
J <sub>2</sub>	256	56.64	—	56.39	—
N <sub>2</sub>	28	6.20	—	—	6.39
O	16	3.54	—	—	—
	452	100.01			

Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt er sich völlig.

In alkoholischem Schwefelammonium löst sich nach einigem Kochen das Azoxydijodbenzol auf; wird dann der Alkohol abgedampft und das restirende Oel mit heissem Alkohol ausgezogen, so bleibt Schwefel zurück, und die klare Lösung giebt beim langsamen Verdunsten kugelige, concentrisch gruppirte Krystallaggregate. Versetzt man die alkoholische Lösung dagegen mit Wasser, so scheiden sich farblose Oeltröpfchen ab, die erst nach längerer Zeit unter schwacher Gelbfärbung erstarren.

Die Analyse erwies den Körper als

## Hydrazodijodbenzol (meta);

gefunden 58.12 pCt. J, berechnet 58.45 pCt. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, verflüchtigt sich, auf Platinblech erhitzt, ohne Schwärzung und Rückstand, zersetzt sich mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod. Sein Schmelzpunkt liegt bei 89 bis 90°.

Durch Eisenchlorid oder Thierkohle geht es analog seinem Isomeren in

## Azodijodbenzol (meta)

über<sup>1)</sup>.

Dieses stellt schöne, orangerothe Nadeln mit schiefer Endfläche dar, die in Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln wie Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol, besonders in der Wärme sehr löslich sind und bei 150° schmelzen.

Die Analyse des Körpers ergab:

58.87 pCt. J.

Die Theorie verlangt:

58.72 pCt. J.

Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt es sich vollkommen.

<sup>1)</sup> Es bildet sich auch bei der Einwirkung conc. Schwefelsäure auf das Azoxydijodbenzol vom Smp. 90°.

Die einfachen Azoverbindungen aus den Monohalogen-substituten des Nitrobenzols sind somit in der Para- und Metareihe bekannt. Ob Orthobrom- und Orthojodnitrobenzol (Smp. 41 resp. 49<sup>o</sup>,4) durch alkoholische Kalilauge in die entsprechenden Azoverbindungen übergehen, scheint zweifelhaft, wenn man bedenkt, dass Orthochlor-nitrobenzol (Smp. 15<sup>o</sup>) durch das genannte Agens anderweitig zer-  
setzt wird<sup>1)</sup>, und dass Orthojodnitrobenzol bei Einwirkung reduciren-der Mittel sein Jod ungemein leicht verliert<sup>2)</sup>. Jedenfalls habe ich aus Orthobromnitrobenzol, worauf alkoholisches Kali leicht einwirkt, ein krystallinisches Produkt — die genannten Azoxyverbindungen krystallisiren insgesamt sehr leicht — bis jetzt noch nicht erhalten können.

Berlin, Sept. 1876.

### 371. C. Engler und Janecke: Beiträge zur Bereitungsweise des Indols.

(Eingegangen am 26. Septbr.; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Das Indol hat seit seiner Entdeckung durch Baeyer, ja man kann wohl sagen schon vor derselben das Interesse der Chemiker in hohem Masse in Anspruch genommen und mit Recht, denn es bildet das Endglied jener langen Reihe von interessanten Verbindungen, die sich von dem Indigblau ableiten und aus diesem dargestellt werden können, die Muttersubstanz derselben. Das Interesse an dem Körper wuchs, als man ihn als ein Zersetzungsprodukt des Eiweiss, sei es der Gährung oder der Fäulniss, kennen lernte und als man beobachtete, dass beim Schmelzen des Eiweiss mit Kali ein Körper der gleichen Eigenschaften gebildet wurde. Wir haben in dieser letzteren Beziehung vor Allem den Untersuchungen W. Kühne's und Nencki's höchst wichtige Resultate zu verdanken. Bezüglich der Feststellung der chemischen Structur des Indols bilden die Synthese desselben aus der Orthonitrozimmtsäure von Baeyer und Emmerling und die Bestimmung seiner Dampfdichte durch Nencki die wesentlichsten Anhaltspunkte.

Mit synthetischen Versuchen der Darstellung von Indigblau beschäftigt, lesen wir die für uns höchst wichtige Notiz von Nencki, worin er die Ueberführung des Indols durch ozonisirte Luft in Indigblau beschreibt und stellten wir es uns in der Folge zur Aufgabe, etwas grössere Mengen des blauen Farbstoffes auf diesem synthetischen Wege darzustellen. Da jedoch die Ausbeute an Indol nach den Me-

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 912.

<sup>2)</sup> W. Körner; Gazz. chim. IV, 305. Journ. Chem. Soc. 1876, 211.