

224. J. V. Janovsky und L. Erb: Ueber intermediäre Reduktionsprodukte der Nitroskörper.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Nitroderivate des Azobenzols, welche zuerst von Gerhardt und Laurent¹⁾, später von Petriew²⁾ untersucht worden sind, geben beim Abbau der Nitrogruppen theils Amidoderivate, theils Hydrazoamidverbindungen, von welch' letzteren das Diamidohydrazobenzol dargestellt wurde³⁾. Diestellungsfrage dieser Substanzen wurde bis auf jene des Diamidohydrazobenzols (Diphenin Laurent's) nicht erörtert. Da wir eine Untersuchung der Stellung der durch Abbau entstehenden Amidoazoderivate vorhatten, so waren wir gezwungen, uns vorerst über die Natur des Nitro- und Dinitroazobenzols Klarheit zu verschaffen.

Bekanntlich erhielten Gerhardt und Laurent beim Nitriren von Azobenzol Mononitroazobenzol, Dinitroazobenzol und ein von ihnen nicht näher untersuchtes Oel. Petriew erhielt durch heisse Nitriren mit rauchender Schwefel- und Salpetersäure Trinitroazoxybenzol; nebenbei sollen aber auch geringe Mengen eines Trinitroazobenzols erhalten worden sein (Schmelzpunkt 112° C.), jedoch ist vom Verfasser selbst die sichere Formel nicht nachgewiesen.

Das Mononitroazobenzol, dessen Schmelzpunkt von uns zu 137° C. bestimmt wurde und welches in kleinen gelben Nadeln aus Alkohol krystallisirt, gab uns bei völligem Abbau mit Zinn und Salzsäure Paraphenyldiamin (Schmp. 140° C.) und Anilin, woraus hervorgeht, dass sich die Nitrogruppe zur Azogruppe in der Parastellung befindet; die Formel desselben ist $C_6H_5N \equiv \overset{1}{N}C_6H_4(\overset{4}{NO}_2)$.

G. Schmidt hat nicht das Nitroazobenzol direkt abgebaut, sondern durch Reduktion der Seitenkette Amidoazobenzol erhalten, welches ihm identisch schien mit dem aus Diazoamidobenzol resultirenden Amidoazobenzol; da nun letzteres Amidoazobenzol beim Abbau Paraphenyldiamin giebt, so schloss er ebenfalls auf obige Struktur.

Durch Nitriren des Mononitroazobenzols mit rauchender Salpetersäure (spez. Gewicht = 1.51) gelang es uns bislang nicht Dinitroazobenzol zu erhalten, sondern es entsteht ein später zu beschreibendes Trinitroazobenzol, welches identisch ist mit dem von uns aus Diparadinitroazobenzol durch Nitriren erhaltenen Trinitroprodukte.

1) Ann. Chem. Pharm. 75, 73.

2) Zeitschrift für organische Chemie 1870, 205.

3) J. Lermontoff, diese Berichte V, 234.

Das Dinitroazobenzol, welches aus Eisessig in schönen Nadeln krystallisirt erhalten wurde und das sich vom Mononitroazobenzol durch Aceton vollständig befreien lässt (da es in kaltem Aceton fast unlöslich ist), hat den Schmelzpunkt 206° C. und ist offenbar mit dem von Laurent erhaltenen identisch. Es giebt beim Abbau Paraphenyldiamin glatt, so dass angenommen werden muss, dass hier sich beide Nitrogruppen in der Parastellung befinden und dem Dinitroazobenzol die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\overset{4}{\text{N}} = \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\overset{4}{\text{NO}_2}$ zukommt. Da nach den Versuchen des Frl. J. Lermontoff das aus dem Dinitroazobenzol Laurent's durch Reduktion entstehende Diphenin bei völligem Abbau mit Schwefelammonium Paraphenyldiamin liefert, so war die von uns jetzt direct nachgewiesene Stellung von vornherein wahrscheinlich, da eine Umlagerung der Nitrogruppen während der Amidirung noch nie beobachtet wurde.

Das bei der Nitrirung von Azobenzol neben dem Mono- und Dinitroazobenzol entstehende rothe Oel wurde schon von Laurent beobachtet, aber als Nebenprodukt keiner Untersuchung unterzogen. Dieses Oel entsteht in bedeutenden Mengen (ca. 30 pCt.), und zwar um so mehr je grösser die Salpetersäuremenge, die bei der Nitrirung in Verwendung kam, war; es löst sich in Aether, Alkohol, Aceton sehr leicht auf und kann das Nitroazobenzol nur durch mehrmaliges Behandeln mit Aether von dem ihm anhaftenden Oele befreit werden. Bei wochenlangem Stehen (bei 15° C.) erstarrt es zu einer breiigen orangerothern Masse. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Theoretischen
Kohlenstoff	52.91	52.94 pCt.
Wasserstoff	2.95	2.94 »

Es ist dieses Oel somit ein Dinitroazobenzol; dieses Dinitroazobenzol baut sich mit Zinn und Salzsäure vollständig, aber nur durch stundenlanges Erwärmen im Wasserbade, ab und zerfällt beim Abbau nur in ein Phenyldiaminhydrochlorat und konnte selbst bei fraktionirter Krystallisation nur ein und dasselbe Produkt erhalten werden, woraus hervorgeht, dass beide Nitrogruppen in zwei Ketten vertheilt sind. Durch Krystallisation mit Kaliumcarbonat wurde das Phenyldiamin rein abgeschieden und schmolz bei 63° C. Es gab mit Kaliumnitrit Phenylenbraun und verhielt sich gegen Reagentien wie Metaphenyldiamin. Das rothe Oel ist demnach ein Metadinitroazobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\overset{3}{\text{N}} = \overset{1}{\text{N}} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\overset{3}{\text{NO}_2}$.

Das Trinitroazobenzol, welches wir durch direkte Nitrirung von Paramonitro- wie auch Paradinitroazobenzol erhielten und welches nicht identisch ist mit dem von E. Fischer¹⁾ aus Phenylhydrazin

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 133.

mit Chlornitrobenzol dargestellten, bei 143° C. schmelzenden Trinitroazobenzol, entsteht auch durch warme Nitrierung von Azobenzol neben einigen anderen Nitroderivaten. Ganz glatt erhält man dasselbe aus Paradinitroazobenzol durch kalte Nitrierung mit rauchender Salpetersäure (1.51); dasselbe krystallisirt aus Aceton in seidglänzenden, chamoisfarbigen, aus Alkohol in schwefelgelben langen Nadeln, deren Schmelzpunkt 169° C. ist; beim Erhitzen schmilzt es zu einer rothen Flüssigkeit und verpufft über den Schmelzpunkt erhitzt sehr heftig, weshalb auch die Verbrennung desselben sehr schwierig ist.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	44.20	45.42 pCt.
Wasserstoff	3.6	2.21 »

Die zu geringe Menge von Kohlenstoff, welche bei allen Analysen des Trinitroazobenzols gefunden wurde, erklärt sich aus dem Umstande, dass das Wasser, welches der Substanz anhaftet, beim Trocknen wegen der Explodirbarkeit nicht vollständig entfernt werden kann.

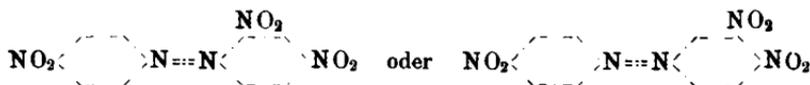
Durch warme Nitrierung von *p*-Dinitroazobenzol entstehen ebenfalls gelbe, seidglänzende Krystalle, deren Löslichkeit in Alkohol geringer ist als diejenige des oben angeführten Trinitroazobenzols; der Schmelzpunkt derselben ist 180° C.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	45.41	45.42 pCt.
Wasserstoff	2.97	2.21 »

was vollständig mit der theoretischen Formel eines Trinitroazobenzols übereinstimmt.

Da sowohl durch kalte als auch durch heisse Nitrierung zwei Trinitroazobenzole aus dem *p*-Dinitroazobenzol entstehen, so kann ihnen nur die Formel



zukommen; welche von beiden Formeln dem einen oder anderen entspricht, kann vorläufig nicht entschieden werden, da beide bei völligem Abbau Paraphenylendiamin und das von dem Einen von uns ¹⁾ dargestellte und untersuchte asymmetrische Triamidobenzol geben müssen. Bislang wurde nur der Abbau des durch kalte Nitrierung erhaltenen Produktes ausgeführt.

Durch Reduktion des Mononitroazobenzols mit Ammonhydrosulfid hat G. Schmidt ein Amidoazobenzol erhalten; dasselbe haben wir

¹⁾ J. V. Janovsky, Ueber Triamidobenzol, diese Berichte XVII, 640 u. f.

nochmals dargestellt, da die Schmelzpunkte der Amidoazobenzole aus Diazoamidobenzol und Nitroazobenzol verschieden gefunden wurden. Durch mehrmalige Reinigung aus Petroleumäther erhielten wir ein Reduktionsprodukt, dessen Schmelzpunkt 123° C. war; die Salze des aus Nitroazobenzol erhaltenen Amidoazobenzols sind bis auf das Nitrat und Oxalat gleich; letztere unterscheiden sich durch die Krystallform von dem Oxalat und Nitrat, welche aus dem gewöhnlichen (umgelagerten) Amidoazobenzol erhalten werden; das Amidoazobenzol aber selbst krystallisirt ganz gleich mit dem aus Diazoamidobenzol erhaltenen, wesshalb beide höchst wahrscheinlich als identisch anzusehen sind.

Durch Reduktion des *p*-Dinitroazobenzols haben schon Gerhardt und Laurent eine zweisäurige Base, das Diphenin, erhalten, welche in Salzsäure mit rother Farbe löslich ist; die Natur des Diphenins wurde erst später von J. Lermontoff erkannt und nachgewiesen, dass das Diphenin ein Hydrazodiamidobenzol ist. Durch Behandeln des Dinitroazobenzols mit kaltem Schwefelammonium erhielt J. Lermontoff Hydrazodinitrobenzol, welches in gelben Nadeln krystallisirt und bei 220° C. schmilzt.

Die Reduktion zu Diphenin findet durch andauerndes Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium statt. Versetzt man aber die heisse alkoholische Lösung des Mono-, Di- oder auch Trinitroazokörpers mit Schwefelammonium und fügt ein fixes Alkali hinzu, so tritt eine prächtige Blaufärbung ein, welche erst nach andauerndem Kochen verschwindet. Diese Reaktion ist allen oben erwähnten Nitroazokörpern eigenthümlich. Wie nähere Untersuchungen ergaben, so entstehen bei der Einwirkung von wässrigem Schwefelammonium (oder anderen Reduktionsmitteln wie alkalische Zinklösung, alkalisches Zinnchlorür oder Traubenzucker) auf eine heisse Lösung von Nitroazokörpern intermediäre Reduktionsprodukte, welche wir als Nitrolsäuren des Azobenzols bezeichnen wollen¹⁾.

Die Nitrolsäuren können in folgender Weise erhalten werden:

Man erhitzt die alkoholische Lösung des Nitroazokörpers zum Sieden, setzt einen mässigen Ueberschuss von wässrigem Schwefelammonium hinzu, bis ein dauernder Niederschlag entsteht und die Farbe der Lösung in's Olivbraune übergeht; lässt man nun die Lösung erkalten, so fallen die Nitrolsäuren in gelben Flocken aus.

Die aus dem Monitroazobenzol dargestellte Paranitrolsäure, welche

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	67.90	67.92 pCt.
Wasserstoff	4.42	4.71 »

= C₁₂H₁₀N₃O enthält, krystallisirt aus Alkohol in kleinen roth-

¹⁾ Eine von den Nitrolsäuren wurde von einem von uns in dem Bericht der Wiener Akademie 1885, S. 207 u. ff. beschrieben.

braunen Nadeln, die sich in wässrigen Alkalien beim Erwärmen, in alkoholischem Alkali sofort mit intensiv blauer Farbe lösen. Die Salze dieser Nitrolsäuren sind sehr unbeständig und wird die alkalische Lösung durch Kohlensäure zersetzt, wobei sich die Nitrolsäure unverändert abscheidet. Durch Oxydation der Nitrolsäure mit alkalischem Ferriocyankalium erhält man wieder Nitroazobenzol. Die auf ebendieselbe Art erhaltene Para-dinitrolsäure oder eigentlich Nitronitrolsäure krystallisirt aus Aceton in bernsteingelben brillantglänzenden monoklinen Prismen, die eine bläuliche Fluorescenz zeigen und eine Combination von ∞P , $\infty P \infty$, $P \infty$ darstellen und meist kreuzförmig durchwachsen sind. Der Schmelzpunkt derselben ist 218° C. Diese Nitrolsäure löst sich ungemein leicht in wässrigen Alkalien und Barytwasser auf und oxydirt sich wieder zu Diparadinitroazobenzol. Mit Salpetersäure entsteht ein in sehr schönen dem Metanitrilanilin ähnlich krystallisirendes Nitroprodukt.

Die Analyse der Nitrolsäure ergab:

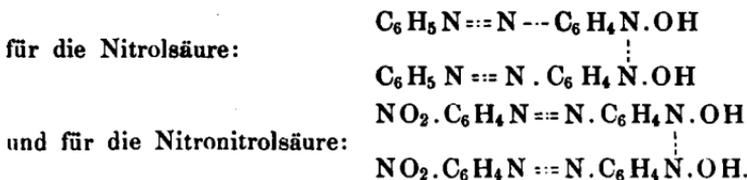
	Gefunden		Berechnet
Kohlenstoff	56.14	56.09	56.04 pCt.
Wasserstoff	3.44	3.98	3.50 »

und entspricht dies der Formel $C_{12}H_9N_4O_3$ woraus erhellt, dass nur eine Nitrogruppe reducirt wird; durch längeres Erwärmen mit Schwefelammon erhält man ein in braunen Nadeln krystallisirendes in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Nitrolprodukt, das aus Mangel an Substanz noch nicht untersucht wurde und behalten wir uns vor, über dieses wie auch über das von uns durch Reduktion erhaltene *p*-Diamidoazobenzol, welches in gelben Nadeln krystallisirt, seinerzeit zu berichten.

Durch partielle Reduction des Metadinitroazobenzols erhielten wir eine ölige Nitrolsäure, deren Eigenschaften und Verhalten wir später, wie die aus Trinitroazobenzolen resultirenden Nitrolsäuren, die sich auch mit blauer Farbe in Alkalien lösen, veröffentlichen werden.

Ueber die Constitution der Nitrolsäuren der Azogruppe können wir definitiv noch keinen Aufschluss geben, doch ist es wahrscheinlich, dass die Bindung zweier Moleküle im Stickstoff stattfindet. Die Löslichkeit in Alkalien, wie auch andere von uns angestellte Versuche, lassen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in einem Azobenzol vermuthen.

Die Formel wäre demnach



Schliesslich sei bemerkt, dass wir unsere Versuche auch auf Nitroazotoluole und behufs Studium der Reaktion auf Dinitrobenzole ausgedehnt haben. Letztere geben durch geeignete Reduktion ebenfalls zwischen Nitranilin und Dinitrobenzol stehende intermediäre Produkte, deren Analysen wir demnächst publiciren.

Reichenberg, April 1855.

Analytisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

225. K. Buchka und A. Erck: Beiträge zur Kenntniss des Brasilins.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. April.)

Obwohl das Brasilin und das Hämatoxylin den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen bis in die neueste Zeit hinein gebildet haben, so ist doch die chemische Natur dieser beiden in technischer Hinsicht so wichtigen Farbstoffe nur wenig aufgeklärt. Die mannigfachen Versuche, welche man angestellt hat, um Substitutionsderivate zu erhalten oder um in glatter Weise Spaltungen zu bewirken, welche ein Licht auf die Zusammensetzung dieser beiden Körper werfen könnten, sind in der Regel an ihrer leichten Zersetzbarkeit gescheitert.

Von Substitutionsderivaten des Brasilins ist bisher nur ein Dichlor- und Dibrombrasilin von Liebermann und Burg¹⁾, sowie ein Monobromacetylbrasilin von dem einen von uns²⁾ dargestellt worden. Ferner hat man bei der Oxydation des Brasilins zunächst das Brasileïn erhalten, das bei weiterer Einwirkung der oxydirenden Mittel fassbare Produkte nicht giebt, sondern einen völligen Zerfall erleidet; und endlich hat man bei der trockenen Destillation und in der Kalischmelze aus dem Brasilin nur Resorcin, im letzteren Falle neben Ameisensäure und Oxalsäure gewonnen. Es schien von Wichtigkeit nochmals zu prüfen, ob unter abgeänderten Versuchsbedingungen vielleicht die Darstellung von Substitutionsderivaten gelingen würde, und ob diese sich als weniger leicht zersetzlich erwiesen. Wir haben deswegen gemeinsam zunächst die Untersuchung des Brasilins begonnen; und wenn auch wir zahlreiche negative Versuche zu verzeichnen hatten, und die Untersuchung zu einem Abschluss nicht ge-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1887.

²⁾ Diese Berichte XVII, 685.