

295. Br. Pawlewski: Zur Reduction des Paradinitrodiazamidobenzols.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die letzte Mittheilung des Hrn. Eug. Bamberger¹⁾, dass er sich mit Reduction nitrirter Körper beschäftigen wird, veranlasst mich, meine in dieser Richtung gemachten Beobachtungen, deren Inhalt schon früher veröffentlicht wurde²⁾, hier kurz mitzuthemen.

Meldola und Streatfield³⁾ haben bei der Reduction des Paradinitrodiazamidobenzols das Hervortreten einer prächtigen Magenta-rothfärbung, die Bildung eines rothen, nicht näher untersuchten Körpers bemerkt, und erhielten als einziges Reductionsproduct nur das Paraphenylendiamin. Bei der gleichen Reduction gelang es mir, drei verschiedene Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}N_5O_2$, $C_{12}H_9N_5O$ und $C_{18}H_{16}N_2$ zu isoliren, welche je nach den Bedingungen der Reaction entstehen. Dieselben sind als Repräsentanten der drei hypothetischen, bis jetzt unbekanntem Körperklassen aufzufassen.

Im Folgenden will ich die zwei erstgenannten Körper besprechen.

Das Paradinitrodiazamidobenzol erhält man am besten und am leichtesten auf folgende Weise. Man löst Paranitränilin in Aethylacetat, erwärmt nur sehr schwach und fügt zu der Lösung einen Ueberschuss von Amylnitrit zu; beim Schütteln der Masse scheidet sich sogleich ein gelber Niederschlag aus; man sammelt ihn auf dem Filter, wäscht mit Aethylacetat, Methylalkohol und trocknet aus. Dieser Niederschlag erweist sich als chemisch reines Paradinitrodiazamidobenzol. Die Ausbeute beträgt 65—70 pCt. der theoretischen Menge. Aus dem Filtrate kann man weitere Mengen dieses Körpers isoliren, sie sind aber mehr intensiv roth und bedürfen einer Krystallisation aus Aceton, Methylalkohol oder Aethylacetat. Die hier ausgeschiedene Verbindung bildet hübsche, rubinrothe Krystalle. Arbeitet man im Kleinen, so erhält man fast theoretische Ausbeute. Dieses Verfahren ist jedem anderen vorzuziehen, indem es ein reines Product und eine ausgezeichnete Ausbeute liefert.

Nach Meldola und Streatfield schmilzt das Paradinitrodiazamidobenzol bei 223° , welche Angabe ich als unrichtig betrachte, da mein Körper bei verschiedenen angestellten Versuchen, gelb oder rubinroth, krystallisirt oder unkrystallisirt, immer bei der constanten Temperatur von 231° schmolz. Am leichtesten löst sich dieser Körper

¹⁾ Diese Berichte 27, 1347. ²⁾ Kosmos. Lwów 1894, 57.

³⁾ Journ. of chem. Soc. 1886, 626.

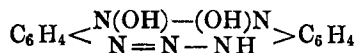
in siedendem Epichlorhydrin und scheidet sich nach dem Erkalten als citronengelbe, und nicht rubinrothe, Flocken aus, die den Schmelzpunkt von 231° zeigen. Für die Richtigkeit meiner Angabe scheinen auch die Differenzen zwischen Schmelztemperaturen der Diazoamidoverbindungen und der entsprechenden Nitraniline zu sprechen:

<i>m</i> -Dinitrodiazoamidobenzol, Schmp. 194°	
<i>m</i> -Nitranilin	110°
	Differenz 84°.
<i>p</i> -Dinitrodiazoamidobenzol, Schmp. 231°	
<i>p</i> -Nitranilin	147°
	Differenz 84°.

Paradinitrodiazoamidobenzol reducirte ich unter verschiedenen Bedingungen:

1. Nimmt man 2 g der Verbindung, übergiesst sie mit 100 ccm absolutem Alkohol, setzt dazu 4—6 g Kalihydrat, gelöst in 200 ccm von 45 pCt. Alkohol, so beobachtet man sogleich die Entstehung einer prächtigen Magentarothfärbung. Die Masse erwärmt man 2—4 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die ganze Masse wurde dann mit kaltem Wasser versetzt und auf dem Filter gesammelt, der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Waschwasser läuft dabei fortwährend roth gefärbt ab. Man erhält nach dem Austrocknen ca. 50 pCt. eines braunen, amorphen Körpers, der bei 224—226° unter Zersetzung schmilzt. Seine Analyse ergibt folgende Zahlen:

Ber. Proc.: C 54.89, 55.06, 55.42, H 4.70, 4.06, 4.56, N 27.05, 27.64, 27.54 was beinahe der Formel $C_{12}H_{11}N_5O_2$, die C 56.03, H 4.28, N 27.23 pCt. erfordert, entspricht. Dem Körper würde demnach folgende Constitutionsformel



zukommen, man könnte ihn also als Paradiazoamido-diazo-dihydroxybenzol betrachten. Er ist schwer löslich, seine Lösungen in Methylalkohol, Aceton, Aethylacetat sind gelb. Die gelben Lösungen geben nach dem Zusatze von Kali- oder Natronlauge magentaroth oder kirschrothe Färbungen, die nach dem Ansäuern verschwinden.

2. Durch Anwendung des Klinger'schen¹⁾ Reducionsverfahrens erhält man denselben Körper. Man erhält dabei ein tief schwarzes Pulver, das sich in Aceton mit rother Farbe löst. Der durch das Abdampfen der abfiltrirten rothen Lösung erhaltene Rückstand wurde in Aethylacetat gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Der ausgeschiedene

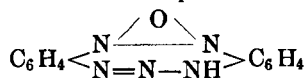
¹⁾ Diese Berichte 15, 865.

Körper stellt ein ziegelrothes Pulver von dem Schmelzpunkte 225 bis 227° dar, das bei der Analyse die Zahlen, die der Formel $C_{12}H_{11}N_5O_2$ entsprechen, ergibt. Dieses ziegelrothe Pulver giebt auch gelbe Lösungen in Methylalkohol, Aethylacetat, Aceton; es ist wahrscheinlich reiner als der braun gefärbte Körper.

3. 6 g $NO_2 C_6 H_4 N : N . NH . C_6 H_4 NO_2$ wurden mit 150 ccm Alkohol von 95 pCt. begossen und mit 20 g festem Kali, gelöst in 150 ccm Alkohol von 95 pCt. gemischt. Schon in der Kälte erhält man sehr prächtige Magentarothfärbung. Die ganze Masse wurde in Kochkolben auf dem Drahtnetz mit aufsteigendem Kühler nur eine Stunde bis zum Sieden erhitzt. Die rothe Färbung geht dabei in eine dunkelviolette über. Nach dem Erkalten der Masse sammelte ich den unlöslichen Niederschlag auf dem Filter und wusch ihn mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der rothvioletten Färbung. Das erhaltene Hauptproduct stellt einen amorphen, rothbraunen Niederschlag dar, den ich noch mit Alkohol wusch und trocknete. Man erhält auf diese Weise eine Ausbeute von 15—20 pCt. der angewandten Substanz. Er ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich, nur in erheblicher Menge löst er sich in Aethylacetat, Aceton und Methylalkohol. Die Lösungen sind roth. Beim Reiben in einem Achtmörser wird der Körper elektrisch; ohne zu schmelzen zersetzt er sich bei der Temperatur 255—260° in ölige Tropfen und einen kohligen Rückstand; bei stärkerem Erhitzen auf dem Platinblech verpufft er. Der Körper ist schwer verbrennlich. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: C 59.87, 59.80, H 4.24, 4.23, N 29.49, 29.80,

was ziemlich gut mit der Formel $C_{12}H_9N_5O$ stimmt. Aller Wahrscheinlichkeit nach kommt dem Körper die Constitution



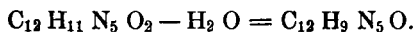
zu und man kann ihn als Paradiazoamidoazoxybenzol, als ersten Repräsentanten der unbekanntnen ganzen Körperklasse betrachten.

4. Denselben Körper kann man auch auf andere Weise erhalten; man übergiesst 5 g der Diazoamidoverbindung mit einem Ueberschuss von Methylalkohol, giebt dazu 10 g festes Kali und erwärmt auf dem Wasserbade nur eine Stunde lang, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Rothfärbung des Filtrates und trocknet das Product, das eine innige Mischung eines schwarzen Pulvers mit einem grüngelben Körper darstellt. Diese Substanz wurde einige Male mit 95 procentigem Alkohol ausgekocht und auf dem Filter gesammelt; das alkoholische Filtrat ist dunkelroth; man erhält auf diese Weise ca. 3 g unreinen grüngelben Körper. Derselbe wurde mit Aethylacetat ausgekocht und auf dem Filter gesammelt. Aus dem Filtrate erhält man

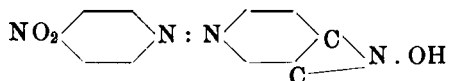
durch Ausfällen mit Alkohol und nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation Paradiazoamidoazoxybenzol, $C_{12}H_9N_5O$, in Form eines kupferrothen, amorphen Pulvers, das hier reiner ist, als der sub 3) erhaltene Körper. Die Ausbeute beträgt nur ca. 10 pCt. der angewandten Substanz.

5. Wirkt man auf den Körper $C_{12}H_{11}N_5O_2$ mit stärkerem alkoholischem Kali einige Stunden lang ein, so erhält man nach dem Auswaschen einen rothbraunen Körper, der sich mit rother Farbe löst und dessen Zusammensetzung sich der Formel $C_{12}H_9N_5O$ nähert.

Die Umwandlung des einen in den anderen Körper beruht nur auf der Wasserentziehung



Ich mache hier darauf aufmerksam, dass Janovsky¹⁾ bei der Reduction des Paradinitroazobenzols einen Körper erhielt, dem er die Constitution



zuschreibt und den er als Nitroazobenzolnitrolsäure bezeichnet. Janovsky nimmt auch die Existenz eines zweiten analogen Körpers von der Zusammensetzung einer Azodinitrolsäure an, den er jedoch in reinem Zustande nicht isolirte und nicht näher untersucht hat. Die N-Bindungen mit den 2 C-Atomen in Janovsky's Nitrolsäuren kommen mir unwahrscheinlich vor. Für die Richtigkeit meiner Constitutionsformel des Körpers $C_{12}H_{11}N_5O_2$ spricht sowohl die Existenz eines zweiten Körpers $C_{12}H_9N_5O$ als auch seine directe Ueberführbarkeit in den Körper $C_{12}H_9N_5O$ durch blosse Wasserentziehung. Es ist möglich, dass die genannten Nitrolsäuren die entsprechenden Hydroxylamine (Bamberger's Reductionsproducte) darstellen, während meinen Reductionsproducten eine ganz andere Constitution zukommt.

Meine Untersuchungen über noch einen anderen, ganz unerwarteten Reductionsverlauf beim Para- und Meta-Dinitrodiazoamido-benzol hoffe ich nächstens mittheilen zu können.

Lemberg. Chem.-techn. Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1885, 160 und 455.