

643. Eug. Bamberger und Rud. Hübner: Ueber die dreistellungsisomeren Nitro-nitroso-benzole.

[Auszug aus der Dissertation von R. Hübner, Zürich 1902.]

(Eingegangen am 5. November 1903.)

In dem kürzlich erschienenen Heft 11<sup>1)</sup> des Jahrgangs 1903 dieser »Berichte« theilt Hr. Friedrich Alway mit, dass er durch Reduction von *m*-Dinitrobenzol mit Zinkstaub und Essigsäure eine Lösung erhalten habe, aus welcher durch Oxydation Metanitronitrosobenzol dargestellt werden könne. Wir haben sowohl diesen Körper als auch seine beiden Isomeren — das Orthonitronitrosobenzol und das Paranitronitrosobenzol — lange vor der Publication des Hrn. Alway durch Oxydation der entsprechenden Nitraniline mit Sulfomonopersäure dargestellt und nach verschiedenen Richtungen untersucht. Die Ergebnisse unserer Oxydationsstudien, schon seit etwa einem Jahre in gedruckter Form<sup>2)</sup> vorliegend, bilden den Inhalt dieser und der folgenden Mittheilungen.

Erstes Kapitel: Die drei Nitronitrosobenzole.

I. Oxydation von Orthonitranilin.

10 g *o*-Nitranilin wurden in 900 ccm heissem Wasser gelöst und durch Abkühlung unter kräftigem Schütteln zum grossen Theil in Form feiner Krystallflocken wieder zur Abscheidung gebracht. Die so bereitete Suspension wurde mit 218 ccm schwefelsäurehaltiger<sup>3)</sup> Sulfomonopersäurelösung (= 2.4 g activem Sauerstoff) in einer mit Kork und Steigrohr versehenen Flasche 16 Stdn. lang bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt, dann abgesaugt, nachgewaschen und getrocknet; das Gewicht des Ungelösten betrug 9.65 g. Schmp. 120—123°. Vom Filtrat F ist später die Rede.

Die abfiltrirten 9.65 g wurden — und zwar, um der zersetzenden Wirkung<sup>4)</sup> des kochenden Wassers möglichst vorzubeugen, in drei Portionen — der Dampfdestillation unterworfen (Rückstand U), wobei

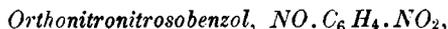
<sup>1)</sup> S. 2530.

<sup>2)</sup> »Beiträge zur Kenntniss von Oxydationen aromatischer Amine. Reduction von Orthonitroazokörpern.« Dissertation von Rud. Hübner, Zürich 1902. Das Paranitronitrosobenzol ist schon vor beinahe 4 Jahren mit Hrn. Vuk dargestellt worden und längst in dessen Dissertation (Zürich 1900) beschrieben. B.

<sup>3)</sup> Aus Kaliumpersulfat, concentrirter Schwefelsäure und Eis (ohne Pottasche) dargestellt.

<sup>4)</sup> Vergl. unter »Zweites Kapitel«.

eine grüne, schon grossentheils im Küblrohr zu schwach gelblich-grünen, nahezu farblosen Nadeln erstarrende Substanz:



übergang (7.75 g).

Zum Zweck der Analyse haben wir es, ohne dass sich dabei der Schmelzpunkt geändert hätte, aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, aus dem es beim Erkalten in schwach (grünstichig) gelblichen, fast farblosen, stark glänzenden Nadeln anschießt.

0.1398 g Sbst.: 0.2430 g  $CO_2$ . 0.0397 g  $H_2O$ . — 0.1123 g Sbst.: 19.1 ccm N (17.3°, 712 mm). — 0.1358 g Sbst.: 23 ccm N (16°, 716 mm).

$C_6H_4N_2O_3$ . Ber. C 47.36, H 2.65, N 18.41.

Gef. » 47.41, » 3.16, » 18.48, 18.49.

Ebullioskop. Molekulargewichtsbestimmung in Aceton.  $K = 16.49$ .

0.3976 g Sbst.: 15 g Aceton, 0.275° Erhöhung — 0.2284 g Sbst.: 16.05 g Aceton, 0.147° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 152. Gef. 158.9, 159.6.

Orthonitronitrosobenzol schmilzt bei 126—126.5<sup>1)</sup> (Bad 120°) mit grüner Farbe, ist leicht mit Dampf flüchtig und ertheilt demselben einen etwas stechenden, an Nitrosobenzol erinnernden Geruch. Löslichkeit:

Alkohol, kalt recht schwer, heiss ziemlich leicht. — Chloroform, kalt schwer, heiss leicht. — Aether, kalt sehr schwer, heiss schwer. — Benzol, kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Aceton, kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Ligroin, kalt schwer, heiss ziemlich leicht (beim Kochen allmähliche Zersetzung). — Petroläther, selbst kochend sehr schwer. — Wasser, kalt fast garnicht, heiss sehr schwer. — Die Lösungen besitzen eine grüne, in ihrer Intensität und Nuance natürlich sehr von der Concentration abhängige Farbe. Die grüne Farbe der Ligroinlösung schlägt beim Kochen bald in Gelb um, vermuthlich wegen Umwandlung des Nitrosokörpers in Dinitroazoxybenzol.

Das wässrige Filtrat der aus dem Dampfdestillat abfiltrirten 7.75 g Nitronitrosobenzolkrystalle wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und aus dem Rückstand des Extracts mit Wasserdampf weitere 0.08 g Orthonitronitrosobenzol, neben geringen Mengen unveränderten Nitranilins (im Condenswasser gelöst bleibend), abgeblasen.

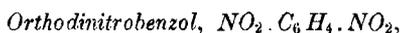
Im Rückstand U waren 0.77 g eines braunen, bröckligen Pulvers suspendirt, zum Theil in Natronlauge löslich und beim Ansäuern in amorphen, dunklen Flocken (0.14 g) ausfallend. Der nicht saure Antheil liess sich durch Behandlung mit kochendem (ein schwarzes Harz zurücklassendem) Ligroin in krystallisirte Form bringen und durch

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

systematisch durchgeführte Krystallisation aus Alkohol, Ligroin und Chloroform reinigen. Schliesslich wurden gegen  $170^{\circ}$  schmelzende, prächtig glänzende, strohgelbe Blättchen erhalten, in welchen wahrscheinlich das im folgenden Kapitel beschriebene *o,o*-Dinitroazoxybenzol vom Schmp.  $175-175.5^{\circ}$  in noch nicht ganz reinem Zustande vorlag.

Das goldgelbe Filtrat F (s. oben) gab beim erschöpfenden Ausäthern 0.35 g braunschwarze, mit Harz durchsetzte Nadeln ab; im Dampfstrom destillirt, liessen sie geringe Mengen einer unflüchtigen Substanz S zurück.

Das Condensat enthielt 0.06 g Orthonitranilin gelöst und 0.07 g schwach gelber Flocken suspendirt; Letztere wurden abfiltrirt und so oft aus Alkohol umkrystallisirt, bis sie den constanten Schmelzpunkt von  $118-118.5^{\circ}$  angenommen hatten. Die auf diese Weise erhaltenen, schwach strohgelben, nach der Dampfdestillation rein weissen Nadeln waren durch ihren Schmelzpunkt und ihre Löslichkeitsverhältnisse als



gekennzeichnet. Unmittelbarer Vergleich mit einem Sammlungspräparat liess über ihre Natur keinen Zweifel.

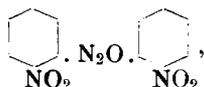
Die vorher erwähnte, dampfunflüchtige Substanz S lag in so geringer Meng vor, dass sie nicht untersucht werden konnte. In einem anderen Fall dagegen, in welchem 30 g Orthonitranilin nach obigem Verfahren mit 940 ccm genau neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 7 g activem Sauerstoff) oxydirt wurden, liessen sich durch Eindampfen des Unflüchtigen auf dem Wasserbade und durch Extraction des harzigen Rückstandes mit heissem Ligroin 0.4 g einer halböligen Materie isoliren, die nach mehrfacher Krystallisation aus Chloroform schwach strohgelbe, constant bei  $175-175.5^{\circ}$  (Bad  $165^{\circ}$ ) schmelzende Blättchen bildete und sich durch directen Vergleich mit einem Controlpräparat und durch die folgende Analyse:

0.1253 g Subst.: 0.2273 g  $\text{CO}_2$ , 0.0326 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$ . Ber. C 50.00, H 2.81.

Gef. » 49.47, » 2.89.

als *o,o*-Dinitroazoxybenzol,



erwies. Die Eigenschaften derselben sind im »zweiten Kapitel« beschrieben.

Das Hauptproduct der Oxydation des Orthonitranilins ist also *o*-Nitronitrosobenzol (78 pCt.); neben diesem werden — abgesehen von harzigen und amorphen Stoffen — geringe Mengen *o*-Dinitrobenzol und *o,o'*-Dinitroazoxybenzol erzeugt; Letzteres vermuthlich als Product der Wechselwirkung zwischen Orthonitrophenylhydroxylamin und Orthonitronitrosobenzol.

## II. Oxydation von Metanitrilanilin.

20 g fein gepulvertes und gesiebtes (technisches) Nitranilin werden in einer Dreiliterflasche in 1500 ccm Wasser suspendirt, mit 770 ccm genau neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 4.7 g activem Sauerstoff) versetzt und eine halbe Stunde lang kräftig durchgeschüttelt; dann werden die hellgelben, fast weissen Krystallflocken A (16.9 g) filtrirt, ausgewaschen, die grasgrüne Lösung zwei Stunden stehen gelassen und von einer in dieser Zeit erfolgten Abscheidung B (3.5 g) getrennt. Mutterlauge M.

A liess sich durch Dampfdestillation<sup>1)</sup> in zwei Substanzen zerlegen, welche als *m*-Nitronitrosobenzol und *m,m'*-Dinitroazoxybenzol erkannt wurden. Das

*Metanitronitrosobenzol*, NO.  $C_6H_4 \cdot NO_2$ ,

ging in grünen, schon im Kühlrohr zu weissen Nadeln erstarrenden Oeltröpfchen über (8.8 g), welche dem Wasserdampf einen viel stechenderen Geruch verliehen als die beiden isomeren Nitronitrosobenzole (»Metagesetz«); aus dem Condensat abfiltrirt, war es direct rein.

Es krystallisirt in atlasglänzenden, farblosen, ein wenig verfilzten Nadeln und schmilzt bei 89.5—90.5° (Bad 74°) zu einer grünen Flüssigkeit, färbt sich aber bereits einige Grade vorher — schwach zusammensinternd — grün; die Mischung mit dem zufälliger Weise gleich schmelzenden *m*-Dinitrobenzol verflüssigt sich erheblich tiefer. Löslichkeit:

Aether kalt schwer, heiss etwas leichter. — Alkohol kalt schwer, warm leicht. — Chloroform und Aceton kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht. — Ligroïn kalt schwer, kochend leicht. — Eisessig schon kalt ziemlich leicht. — Wasser kalt kaum, heiss sehr wenig. — Benzol heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht. — Die Lösungen sind je nach der Concentration mehr oder minder grün gefärbt; die kochende Ligroïnlösung wird sehr rasch gelb, indem sich vermuthlich Dinitroazoxybenzol bildet.

0.1335 g Sbst.: 0.2301 g CO<sub>2</sub>, 0.0329 g H<sub>2</sub>O. — 0.1426 g Sbst.: 23.82 ccm N (17°, 721 mm).

$C_6H_4N_2O_3$ . Ber. C 47.36, H 2.65, N 18.41.

Gef. » 47.01, » 2.73, » 18.38.

<sup>1)</sup> Jedes Mal nur mit kleineren Mengen ausgeführt, s. oben.

Ebullioskop. Molekulargewichtsbestimmung in Aceton.  $K = 16.7$ .

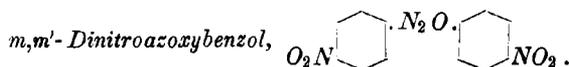
0.306 g Sbst.: 9.13 g Aceton, 0.415<sup>o</sup> Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 152. Gef. 134.9.

Hr. Alway hat das *m*-Nitronitrosobenzol auf anderem Wege als wir erhalten<sup>1)</sup> und beschreibt es als »beinahe weisses oder blaugrünes Pulver vom Schmp. 85<sup>o</sup> (corr.)«; letztere Form werde durch mehrtägige Wirkung des Lichts gelblich grün gefärbt. In einem einzigen Fall seien lange, blaugüne Nadeln vom Schmp. 81—82<sup>o</sup> in zur Analyse nicht ausreichender Menge erhalten worden.

Wir haben das *m*-Nitronitrosobenzol stets nur in der oben beschriebenen Form vom Schmp. 89.5—90.5<sup>o</sup> unter Händen gehabt.

Der Rückstand der Dampfdestillation stellt eine hellgelbe Lösung dar, in welcher Knollen von gleicher Farbe suspendirt sind. Dieselben (7.5 g) erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als reines



Aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, bildet es feine, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 144—145<sup>o2)</sup>; aus Eisessig schießt es in wawellitartig gruppirten Büscheln an. Concentrirte Schwefelsäure lagerte es beim Erhitzen in das von Klinger<sup>2)</sup> beschriebene Dinitrooxyazobenzol vom Schmp. 173<sup>o</sup> um.

Bei der Dampfdestillation von B hinterblieben 2 g Dinitroazoxybenzol, während ein Gemisch von *m*-Nitronitrosobenzol und *m*-Dinitrobenzol übergang; beide liessen sich durch wiederholte Fractionirung im Dampfstrom — der Nitrosokörper reichert sich als der leichter flüchtige in den ersten Destillaten an — ziemlich gut trennen. Erhalten 1 g Nitronitrosobenzol von dem bereits angegebenen Schmelzpunkt und nahezu 0.2 g reines *m*-Dinitrobenzol.

Die anfangs erwähnte Mutterlauge M schied im Verlauf 16-stündigen Stehens noch 0.35 g fast reines, direct bei 140<sup>o</sup> schmelzendes Dinitroazoxybenzol aus.

Ergebniss: 20 g technisches *m*-Nitranilin lieferten bei der Oxydation mit neutralem Caro'schem Reagens:

9.85 g *m,m'*-Dinitroazoxybenzol — 9.8 g *m*-Nitronitrosobenzol — 0.2 g *m*-Dinitrobenzol. (Im Wiederholungsfall nur Spuren von Letzterem.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2530 [1902].

<sup>2)</sup> Klinger, diese Berichte 18, 2552 [1885]; Werner und Stiasny, ibid 32, 3274 [1899].

Alle Versuche zur Isolirung des intermediär sich bildenden *m*-Nitrophenylhydroxylamins misslangen; nach viertelstündiger Reaktionsdauer war noch ein erheblicher Theil Nitranilin unverändert, während andererseits bereits Dinitrobenzol nachzuweisen war.

Bei Anwendung einer freie Schwefelsäure enthaltenden (garnicht neutralisirten) Sulfomonopersäurelösung ergaben sich dieselben Oxydationsproducte, aber in anderem Mengenverhältniss; 10 g *m*-Nitranilin lieferten beispielsweise unter der Einwirkung von zwei Atomen activem Sauerstoff (1 ccm der Lösung = 0.0638 g O) bei 4-stündigem Schütteln:

8.52 g Dinitroazoxybenzol — 0.13 g Nitronitrosobenzol — 0.84 g Dinitrobenzol.

Ein weiterer, mit 3 g Nitranilin zwei Stunden lang durchgeführter Versuch ergab fast nur den Azoxykörper.

### III. Oxydation von Paranitranilin.

Dieselbe ist unter Anwendung des Caro'schen Reagens zuerst von Bamberger und Vuk<sup>1)</sup> ausgeführt worden und hat als Hauptproduct *p,p'*-Dinitroazoxybenzol, neben diesem auch *p*-Dinitrobenzol, sowie ganz geringe Mengen *p*-Nitronitrosobenzol ergeben. Da dieses als erster Vertreter aromatischer Nitronitrosokörper von einigem Interesse war, haben wir die in der Vuk'schen Dissertation beschriebene Oxydationsmethode so lange abgeändert, bis wir etwa 50 pCt. des Nitranilins an Nitronitrosobenzol erhielten. Wir erreichen dies auf folgende Weise:

20 g technisches Nitranilin werden unter den bei der *m*-Verbindung angegebenen Umständen mit 660 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (4.62 g activem Sauerstoff) 4 Stunden lang durchgeschüttelt und dann noch 40 Stunden der Ruhe überlassen. Die alsdann abfiltrirten, hellgelben Flocken wiegen nach dem Auswaschen und Trocknen 21 g. Durch Dampfdestillation lassen sie sich in *p,p'*-Dinitroazoxybenzol einerseits und *p*-Dinitrobenzol, sowie *p*-Nitronitrosobenzol andererseits zerlegen. Das Condensat wurde in drei Fractionen gesammelt; die erste bestand aus fast reinem Nitrosokörper (directer Schmp. 116.5°), die letzte aus Dinitrobenzol (directer Schmp. 168°), die mittlere, ganz unscharf gegen 136° schmelzende und schon viel früher sinternde aus einem Gemisch beider Stoffe; durch fortgesetzte Dampffractionirung liess sie sich einigermassen in die Gemengtheile zerlegen. Vom Nitronitrosobenzol wurden auf diese Weise 8.15 g, vom Dinitrobenzol 2.5 g erhalten.

<sup>1)</sup> Vergl. die Dissertation des Letzteren. Zürich 1900. S. 69 etc.

*Paranitronitrosobenzol*,  $NO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ ,

krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in schwach citronengelben, etwas grünstichigen, atlastglänzenden, flachen Nadeln und schmilzt bei 118.5—119° mit grüner Farbe; es ertheilt Wasserdämpfen einen schwach stechenden Geruch. Löslichkeit:

Alkohol kalt schwer, kochend leicht. — Benzol schon kalt leicht. — Ligroïn kalt ziemlich schwer, heiss mässig leicht. — Chloroform, Eisessig, Aceton leicht schon kalt. — Aether selbst kochend schwer. — Wasser kalt fast nicht, heiss sehr wenig. — Die Lösungen sind grün, manche (z. B. die benzolische) in der Hitze stärker als in der Kälte<sup>1)</sup>. Die grasgrüne Farbe der siedenden Ligroïnlösung wird bald gelb, Zersetzung (vermuthlich Bildung von Dinitroazoxybenzol).

0.0576 g Sbst.: 0.1002 g CO<sub>2</sub>, 0.0155 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: 21.90 ccm N (15°, 719 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 47.36, H 2.65, N 18.41.

Gef. » 47.44, » 2.98, » 18.53.

Zinkstaub und Salzsäure reducirt zu *p*-Phenylendiamin.

Oxydation des *p*-Nitronitrosobenzols zu *p*-Dinitrobenzol.

Das bisher nicht sehr bequem zugängliche *p*-Dinitrobenzol<sup>2)</sup> kann leicht und in beliebiger Menge folgendermaassen aus der Nitrosoverbindung dargestellt werden:

2 g der Letzteren werden in fein gepulvertem Zustand mit 40 ccm Salpetersäure (D = 1.26) in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Drahtnetz 20 Minuten lang bis zu eben beginnendem Sieden erhitzt, wobei sie klar in Lösung gehen. Beim Erkalten krystallisirt reines *p*-Dinitrobenzol in fast weissen, glänzenden Blättchen aus. Ueber Glaswolle filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet, wiegt es 1.8 g.

0.1656 g Sbst.: 0.2616 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O. — 0.1486 g Sbst.: 22.70 ccm N (16.8°, 722 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 42.85, H 2.38, N 16.66.

Gef. » 43.08, » 2.66, » 16.82.

Das salpetersaure, zunächst mit Wasser verdünnte und dann neutralisirte Filtrat gab an Aether noch 0.22 g Krystalle ab, von denen 0.12 g Dinitrobenzol, der Rest ein Stoff von sauren Eigenschaften war.

Das vom *p*-Nitronitrosobenzol durch fractionirte Dampfdestillation (s. oben) getrennte *p*-Dinitrobenzol (im Gewicht von 2.5 g) wurde aus Benzol umkrystallisirt und schmolz dann constant bei 173.5—174°,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 3877 [1901].

<sup>2)</sup> s. Nietzki, diese Berichte 21, 430 [1888].

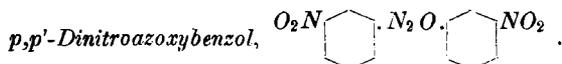
genau wie ein Controllpräparat und wie eine Mischprobe beider. Sublimirbar, bei der Reduction *p*-Phenylendiamin und mit heisser Lauge *p*-Nitrophenol gebend.

0.1906 g Sbst.: 0.2986 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O. — 0.1404 g Sbst: 22 ccm N (22°, 722 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 42.86, H 2.38, N 16.66.

Gef. » 42.72, » 2.40, » 16.81.

Nach dem Abblasen des Nitronitroso- und des Dinitro-Benzols mit Wasserdampf blieben eine tief braunrothe Flüssigkeit und 9.8 g eines darin suspendirten dunkeln Pulvers zurück. Letzteres liess sich leicht durch Erwärmen seiner eisessigsäuren Lösung mit Chromtrioxyd<sup>1)</sup> reinigen, krystallisirte auf Zusatz von Wasser in gelben Nadeln und erwies sich als



Es schmolz bei 191.5° übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat<sup>1)</sup> und einer Mischung beider, färbte sich in Acetonlösung, mit Natronlauge und Ammoniumsulfid versetzt, blau und zeigte die richtige Zusammensetzung:

0.1437 g Sbst.: 0.2649 g CO<sub>2</sub>, 0.0379 g H<sub>2</sub>O. — 0.0848 g Sbst.: 15 ccm N (15°, 715.2 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 50.00, H 2.81, N 19.44.

Gef. » 50.27, » 2.92, » 19.47.

Das durch Reduction und nachfolgende Oxydation aus dem Azoxykörper dargestellte *p,p'*-Dinitroazobenzol schmolz gemäss der Literaturangabe<sup>1)</sup> bei 222°.

Ergebniss: 20 g technisches *p*-Nitranilin lieferten bei der Oxydation mit neutralem Caro'schem Reagens:

8.15 g *p*-Nitronitrosobenzol — 9.8 g *p,p'*-Dinitroazoxybenzol — 2.5 g *p*-Dinitrobenzol.

Wird das nach obiger Vorschrift dargestellte Rohproduct in kleineren Portionen (z. B. zu je 5 g) möglichst rascher Dampfdestillation unterworfen, so erhöht sich die Ausbeute am Nitrosokörper ein wenig. Unter diesen Bedingungen verarbeitet, ergaben 20 g Nitranilin bei 2-stündigem kräftigem Schütteln 8.9 g Nitronitrosobenzol, 8.4 g Dinitroazoxybenzol und 0.2 g Dinitrobenzol; 1.2 g Nitranilin konnten zurückgewonnen werden. *p*-Nitronitrosobenzol und *p*-Dinitrobenzol wurden durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol getrennt. Bei Benutzung verdünnterer Sulfomonopersäure (100 ccm = 0.53 g Sauerstoff) erhöhte sich die Ausbeute an Nitronitrosobenzol auf etwa 12.5 g (aus 20 g *p*-Nitranilin).

<sup>1)</sup> Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3272 [1899].

Auch hier wächst die Menge des Azoxykörpers erheblich an, wenn man die Sulfomonopersäurelösung in nicht neutralisirtem Zustand verwendet: 40 g Nitranilin, in 2 Portionen zu je 20 g in je 1 L Wasser suspendirt, lieferten, nachdem sie in saurer Lösung mit 2 Atomgew. Sauerstoff (100 ccm Reagens = 1.073 g Sauerstoff) unter Schütteln oxydirt und dann noch über Nacht stehen gelassen waren, neben etwas Harz:

34.58 g Dinitroazoxybenzol — 4.36 g Nitronitrosobenzol —  
2.15 g Dinätrobenzol.

*Anhang: Meta- und Para-Nitroazobenzol.*

Reines<sup>1)</sup> *p*-Nitroazobenzol ist bisher nicht bekannt; es lässt sich auf folgendem Wege leicht darstellen: 2 g *p*-Nitronitrosobenzol werden in 25 g Eisessig gelöst und mit 1.23 g Anilin versetzt, wobei die grüne Farbe der Lösung sogleich in Roth umschlägt; die nach kurzer Zeit auskrystallisirten, orangerothenen Blättchen werden nach zweistündigem Stehen abgesaugt (2.7 g vom Schmp. 130°) und nacheinander aus Alkohol und Ligroin umkrystallisirt.

Blassorangerothe (lachsfarbige) Blättchen oder flache Nadeln vom Schmp. 134—135°, in Chloroform, Aceton, Benzol schon in der Kälte leicht, in Alkohol und Eisessig kalt mässig leicht, warm sehr leicht, in kaltem Ligroin sehr schwer, in heissem leicht löslich. Mit Wasserdampf (ziemlich schwer) flüchtig. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge und Ammoniumsulfid nicht blau gefärbt<sup>2)</sup>.

0.1251 g Sbst.: 20.9 ccm N (15°, 725 mm). — 0.0938 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{12}H_9N_3O_2$ . Ber. N 18.50. Gef. N 18.65—18.57.

Metanitroazobenzol ist von Meldola und Hanes<sup>3)</sup> aus Metanitroaminoazobenzol »mit verhältnissmässig geringer Ausbeute« erbalten und als dunkelorange-rothe Nadeln vom Schmp. 82—83° beschrieben worden. Wir haben diesen Azokörper nach zwei Methoden sowohl durch Combination von Nitrosobenzol mit *m*-Nitranilin als auch aus *m*-Nitronitrosobenzol und Anilin — beide Male mit einer der theoretischen ziemlich nahe kommenden Ausbeute — dargestellt:

5.2 g Nitrosobenzol und 6.7 g *m*-Nitranilin blieben, in 80 ccm Eisessig gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur und vor Licht geschützt sich selbst überlassen. Die allmählich sich braunroth färbende Lösung verwandelte sich im Verlauf von etwa 12 Stunden in einen Kry-

<sup>1)</sup> Werner und Stiasny, diese Berichte 32, 3269 [1899].

<sup>2)</sup> Vergl. Janovsky, Monatsh. f. Chem. 6, 165 [1886]; 7, 129 [1887].

<sup>3)</sup> Ibid. 29, R. 661 [1896].

stallbrei, der nach 48 Stunden abgesaugt wurde. Die mit etwas Eisessig gewaschenen und auf Thon getrockneten Nadeln wogen 7.2 g und waren ganz reines *m*-Nitroazobenzol, denn ihr bei 95.5—96° liegender Schmelzpunkt änderte sich nicht beim Umkrystallisiren aus Eisessig, Ligroïn oder Alkohol. Das Filtrat schied auf Zusatz von Wasser weitere 3.2 g von etwas geringerem Reinheitsgrad (Schmp. unscharf gegen 92°) ab.

Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man (1 g) *m*-Nitronitrosobenzol und (0.61 g) Anilin in (20 ccm) lauwarmem Eisessig löst und 48 Stunden lang (im Dunkeln) bei Zimmertemperatur stehen lässt. Die nach dieser Zeit abgesaugten Krystalle sind ebenfalls ein reines, den Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren beibehaltendes Präparat. Der Rest ist durch Wasser fällbar.

*m*-Nitroazobenzol bildet hellorange gelbe, etwas verfilzte, gegen 94° schwach zu sintern anfangende und bei 95.5—96° (Bad 80°) schmelzende Nadeln, welche sich in Eisessig, Alkohol oder Ligroïn bei Siedehitze reichlich lösen und aus allen dreien beim Erkalten grossentheils wieder auskrystallisiren.

Eine von Hrn. Meldola bereitwilligst übersandte Probe seines aus Nitroaminoazobenzol dargestellten *m*-Nitroazobenzols<sup>1)</sup> vom Schmp. 82—83° erhöhte ihren Schmp. auf 93—94°, als sie (unter Thierkohlezusatz) erst aus kochendem Alkohol, dann einige Male aus siedendem Ligroïn umgelöst wurde; zur weiteren Krystallisation reichte das zur Verfügung gestellte Material nicht aus. Wir zweifeln nicht, dass Meldola's und unser Azokörper identisch sind.

Alway hat kürzlich<sup>2)</sup> *m*-Nitroazobenzol, wie wir, aus *m*-Nitronitrosobenzol und Anilin dargestellt, beschreibt es aber als »orange-rothe Nadeln vom Schmp. 81—82° (corr.), deren Eigenschaften mit Meldola's Beschreibung übereinstimmen.«

Analyse des von uns aus Nitrosobenzol und *m*-Nitrilanilin erhaltenen Azokörpers:

0.1704 g Subst.: 0.3950 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O. — 0.1011 g Subst.: 17.3 ccm N (20°, 722 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.43, H 3.96, N 18.50.

Gef. » 63.20, » 3.94, » 18.54.

## Zweites Kapitel: Einige Reactionen des Ortho-nitronitrosobenzols und Ortho-nitronitrosotoluols.

Einmal im Besitz der *o*-Nitronitrosokörper, haben wir die Gelegenheit benutzt, dieselben durch folgende Reactionen zu charakterisiren:

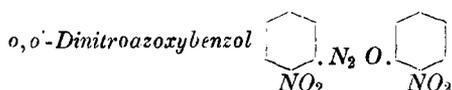
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, R. 661 [1896].

<sup>2)</sup> *ibid.* 36, 2531 [1903].

### 1. Einwirkung von alkoholischem Kali auf *o*-Nitronitrosobenzol.

15 g Nitronitrosobenzol wurden in zwei Portionen von je 7.5 g mit je 75 ccm zwölfprocentigem, methylalkoholischem Kali übergossen. Die sich sofort tiefviolett<sup>1)</sup> (permanganatähnlich) färbende Lösung blieb zunächst unter zeitweisem Umschütteln eine Woche sich selbst überlassen, um alsdann — die Farbe war inzwischen von violett in schwarzroth übergegangen — freiwilliger Verdunstung unterworfen zu werden. Nach hinreichender Concentration schieden sich auf Zusatz von Wasser 3.2 g einer grauweißen, feinkrystallinischen, unscharf gegen 150° schmelzenden Substanz ab. (Filtrat F.) Sie wurde durch Wasserdampf von 0.5 g unverändertem *o*-Nitronitrosobenzol befreit und dann (Schmp. 165°) aus Alkohol, Benzol und Ligroin umkrystallisirt.

Strohgelbe, fast weisse, flache Nadeln von starkem Atlasglanz. Schmp. 175 — 175.5° (Bad 165°). Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als



gekennzeichnet.

0.1263 g Subst.: 0.2323 CO<sub>2</sub>, 0.0332 g H<sub>2</sub>O. — 0.1612 g Subst.: 0.2968 g CO<sub>2</sub>, 0.0388 g H<sub>2</sub>O. — 0.1202 g Subst.: 21.15 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 50.00, H 2.77, N 19.44.

Gef. » 50.15, 50.22, » 2.92, 2.68, » 19.37.

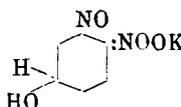
#### Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Aceton und Chloroform.

0.4114 g Subst.: 35.43 g Chloroform, 0.165° Erhöhung, K = 36.6. — 0.3910 g Subst.: 13.84 g Aceton, 0.168° Erhöhung, K = 16.5.

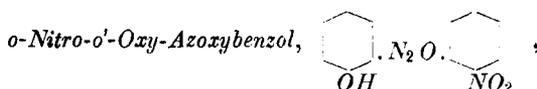
Mol.-Gew. Ber. 288. Gef. 257, 277.

*o,o'*-Dinitroazoxybenzol löst sich in kaltem Alkohol sehr schwer, in kochendem schwer, in warmem Benzol leicht, in kaltem schwer, in siedendem Ligroin sehr schwer, in kaltem kaum, in Aceton und Chloroform schon bei Zimmertemperatur leicht.

F wurde zunächst erschöpfend ausgeäthert (Extract B) und dann angesäuert; dabei schieden sich unter Bildung von *salpetriger Säure* und unter Entwicklung des intensiven und typischen Geruchs nach

<sup>1)</sup> Vielleicht entsteht ein nitronsaures Salz, , verg. Meisenheimer, Ann. d. Chem. 323, 224 [1902].

*Orthonitrophenol* 7.8 g hellschwefelgelber Flocken vom Schmp. 86° ab, welche als fast reines



erkannt wurden. Aus kochendem Ligroin umkrystallisirt, bildet es schwefelgelbe, seideglänzende Nadelbüschel, deren bei 91—92° (Bad 81°) liegender Schmelzpunkt sich auch beim Umlösen aus Alkohol nicht mehr änderte. Löslichkeit:

Alkohol: kalt ziemlich schwer, heiss leicht. — Benzol: kalt leicht, warm sehr leicht. — Ligroin: kalt sehr schwer, heiss leicht. — Petroläther: heiss schwer, kalt fast garnicht. — Chloroform: schon kalt leicht. — Aetzlaugen leicht mit orangerother Farbe. — Wasser sehr wenig.

0.1247 g Sbst.: 0.2538 g CO<sub>2</sub>, 0.0407 g H<sub>2</sub>O. — 0.1191 g Sbst.: 0.2438 g CO<sub>2</sub>, 0.0375 g H<sub>2</sub>O. — 0.1077 g Sbst.: 16.20 ccm N (21°, 714 mm). — 0.0895 g Sbst.: 13.40 ccm N (17°, 715 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 55.61, H 3.47, N 16.22.  
Gef. » 55.50, 55.83, » 3.62, 3.49, » 16.18, 16.29.

Molekulargewichtsbestimmung in Aceton. K = 16.5.

0.3018 g Sbst.: 16.15 g Aceton, 0.116° Erhöhung. — 0.3544 g Sbst.: 15.46 g Aceton, 0.137° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 259. Gef. 265.8, 276.

Dass die vorliegende Säure *o*-Nitro-*o*'-Oxy-Azoxybenzol ist, geht aus ihrem

#### Verhalten bei der Reduction

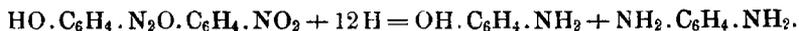
hervor:

2 g blieben 20 Minuten lang der Wirkung einer siedenden Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure überlassen. Die alsdann klare, dunkelbraunrothe Lösung wurde mit Wasser verdünnt, zur Hauptsache mit Natron abgestumpft, mittels Schwefelwasserstoff entzint, im Kohlendioxydstrom auf etwa 200 ccm eingeengt, vollständig mit Soda neutralisirt und erschöpfend ausgeäthert. Nach hinreichender Concentration wurde das Extract mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt; dieselbe nahm *Orthoaminophenol* auf, welches — in bekannter Weise isolirt (0.75 g) — roh bei 169°, einmal unter Zuhülfnahme von Thierkohle umkrystallisirt, constant bei 174—175° schmolz. Weisse Blättchen, durch sämtliche charakteristischen Reactionen und durch directen Vergleich mit einem Controllpräparat als *o*-Aminophenol gekennzeichnet.

Der von Letzterem befreite Aetherauszug hinterliess 0.6 g bei 100° schmelzender Krystalle von fast reinem *Orthophenylendiamin*.

Einmal aus Ligroin umgelöst, erschien es in weissen Blättchen vom constanten Schmp. 101—101.5°. Typische Eisenreaction. Identificirung durch unmittelbaren Vergleich mit einer Sammlungsprobe.

Die Reduction entspricht der Gleichung:



Dem aus einem dunkelbraunrothen Oel von etwas stechendem Geruch (fast 2 g) bestehenden Rückstand von Extract B (s. oben) wurden durch verdünnte Lauge 0.42 g nahezu reines *o*-Nitro-*o'*-Oxyazoxybenzol entzogen. Das Alkaliunlösliche, auf porösem Thon vom Oel befreit, bildete hellschwefelgelbe, in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen; nachdem sie bis zur Constanz des bei 184—185° (Bad 170°) liegenden Schmelzpunkts umkrystallisirt waren, blieben nur 0.10 g übrig.

Die Thonstücke gaben an strömenden Dampf 0.2 g eines licht citronengelben, neutralen Oeles ab.

Ergebniss: 14.5 g Orthonitronitrosobenzol lieferten unter der Einwirkung methylalkoholischen Kalis:

8.22 g *o, o'*-Nitrooxyazoxybenzol. — 2.35 g *o, o'*-Dinitroazoxybenzol. — 0.2 g gelbes, neutrales Oel. — 0.1 g schwefelgelbe Blättchen vom Schmp. 184—185°. — Salpetrige Säure, Orthonitrophenol.

Die Bildung von Dinitroazoxybenzol aus Nitronitrosobenzol bedarf keiner Erörterung. Dass das Nitrooxyazoxybenzol nachträglich aus dem Dinitroazoxybenzol hervorgegangen ist, ist nicht wahrscheinlich, da uns eine derartige Hydrolyse mittels holzgeistigen Kalis nicht gelang<sup>1)</sup>; vielleicht hat sich intermediär *o*-Oxyphenylhydroxylamin und aus diesem unter der Einwirkung von Nitronitrosobenzol Nitrooxyazoxybenzol gebildet.

## II. Einwirkung von Wasser auf *o*-Nitronitrosobenzol.

20 g Nitronitrosobenzol wurden in zwei Portionen zu je 10 g mit je 60 ccm Wasser 60 Stunden lang im Dampfschrank erhitzt. Der Gasdruck in den erkalteten Röhren war so gross, dass beim Oeffnen derselben ein wenig vom Inhalt herausspritzte. Letzterer enthielt 18.2 g einer schwarzen, verharzten Materie, in deren Filtrat *Ammoniumnitrat* nachzuweisen war.

Das Ungelöste wurde so oft mit stark verdünnter Natronlauge (*Ammoniakentwicklung*) ausgezogen, bis dieselbe kaum mehr etwas aufnahm (Rückstand R) und das Filtrat angesäuert. Es fiel eine Säure

<sup>1)</sup> In der Kälte reagirte Dinitroazoxybenzol innerhalb 5 Tagen garnicht mit holzgeistigem Kali; in der Wärme entstand unter Abspaltung von Nitrit eine höher als Nitrooxyazoxybenzol schmelzende, von uns nicht untersuchte Säure (vielleicht Dioxoxybenzol?).

in schmutzig-braugelben Flocken aus, während annähernd 0.5 g *Ortho-nitrophenol* und ganz wenig *Orthonitranilin* gelöst blieben; sie wurden ausgeäthert, durch Dampfdestillation gereinigt und in bekannter Weise identificirt.

Auch die ausgefällte Säure (3.7 g) wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Condensat fanden sich wieder *Ortho-nitrophenol* und *Orthonitranilin* vor — zusammen 0.1 g wiegend; im Rückstand blieb eine schwarze, amorphe Materie, die unter Rückflusskühlung einige Zeit mit kochendem Lignoïn behandelt wurde; während 2.5 g schwarzes Pech hinterblieben, ergab das Filtrat beim Eindunsten 0.73 g orangerother Krystalle. Nach der leicht zu bewerkstelligenden Reinigung schmolzen sie constant bei 91—92° und erwiesen sich mit dem zuvor beschriebenen *o,o'-Nitrooxyazoxybenzol* identisch.

Das alkaliunlösliche R (s. oben) liess sich durch Destillation im Dampfstrom (Rückstand R') in mehrere Bestandtheile zerlegen. Im Condensat befanden sich 0.3 g durch Aether leicht extrahirbare, orangegelbe Nadeln; sie wurden als ein (durch Verreiben mit kalter, concentrirter Salzsäure unschwer trennbares) Gemisch von *Orthonitranilin* und *Orthodinitrobenzol* erkannt. Letzteres, erst aus Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisirt, bildete fast weisse, bei 118—118.5° schmelzende Nadeln, durchweg mit einem Controllpräparat übereinstimmend. Methylalkoholisches Kali färbt es beim Erwärmen — beiläufig bemerkt — vorübergehend rothviolett.

Das *Orthonitranilin* schmolz nach hinreichender Reinigung constant bei 71°, wie eine Sammlungsprobe und eine Mischung beider. R' wurde eingedampft und ergab 13.5 g schwarzes Pulver, dessen Reinigung grosse Schwierigkeiten machte. Nach vielen Vorversuchen haben wir es schliesslich mit kochendem Lignoïn ausgezogen und das von 9.6 g Harz abfiltrirte Extract zur Trockne gebracht. Da der Rückstand (3.2 g) auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war — auch Sublimationsversuche und Destillation mit gespanntem Dampf waren erfolglos — wurde er einige Minuten mit kochender, rauchender Salpetersäure in Berührung gelassen; diese lässt das in dem Lignoïnextract enthaltene *Dinitroazoxybenzol* unverändert, während sie krystallisationshindernde Beimengungen zerstört. Aus der erkaltenden Säure schieden sich centimeterlange, strohgelbe Nadeln von reinem *o,o'-Dinitroazoxybenzol* ab, das durch Glaswolle filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, auf Thon getrocknet wurde (1.85 g) und alsdann rein war. Schmp. 175—175.5°. Es wurde durch directen Vergleich mit einer Probe anderen Ursprungs und durch die folgende Analyse identificirt:

0.1540 g Sbst.: 0.2839 g CO<sub>2</sub>, 0.0417 g H<sub>2</sub>O. — 0.1470 g Sbst.: 26 cem N (20°, 721 mm).

$C_{12}H_8N_4O_5$ . Ber. C 50.00, H 2.77, N 19.44.  
Gef. » 50.27, » 3.03, » 19.60.

Im salpetersauren Filtrat des Dinitroazoxybenzols befanden sich Säuren; diejenigen, die nicht auf Zusatz von Wasser ausfielen, wurden mittels Aether gesammelt; im ganzen 0.95 g. Zur Reindarstellung der einzelnen Bestandtheile reichte das beschränkte Material nicht aus; eine der Säuren krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in schwefelgelben, verfilzten Nadeln vom Schmp. 203—203.5° (Bad 190°). Näheres in der Dissertation von R. Hübner.

Ergebniss: 20 g *o*-Nitronitrosobenzol lieferten unter der Einwirkung siedenden Wassers: 0.73 g *o,o'*-Nitrooxyazoxybenzol — 1.85 g *o,o'*-Dinitroazoxybenzol — 0.12 g *o*-Dinitrobenzol — 0.20 g *o*-Nitrophenol — wenig *o*-Nitranilin — über 12 g Harz, Salpetersäure, Ammoniak, Stickstoff (?), Unbekanntes.

Die beiden Hauptproducte der Reaction — auf Reducionsvorgänge zurückführbar — sind identisch mit denen des vorigen Versuchs, bedürfen daher keiner Besprechung<sup>1)</sup>. Dinitrobenzol erscheint als Ergebniss intramolekularer Oxydation bezw. der Oxydation des Nitronitrosobenzols durch abgespaltene salpetrige Säure oder Salpetersäure. *o*-Nitrophenol dürfte durch Hydrolyse entstanden sein.

### III. Oxydation des *o*-Nitronitrosobenzols.

Das bisher nicht ganz leicht zugängliche *o*-Dinitrobenzol lässt sich bequem nach folgendem Verfahren darstellen: Man trägt in 240 ccm Salpetersäure (D = 1.26) 15 g gepulvertes *o*-Nitronitrosobenzol ein, erwärmt ganz allmählich mit kleiner Flamme in einem Kolben mit eingeschliffenem Steigrohr und hält die Temperatur nahezu eine halbe Stunde auf 90—95°. Beim Abkühlen scheiden sich sowohl aus dem auf der Lösung schwimmenden Oel, als aus der Flüssigkeit selbst gelblich-weiße, fast farblose, centimeterlange Nadeln von reinem, bei 118—118.5° schmelzendem *o*-Dinitrobenzol aus; durch Glaswolle filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser gewaschen und auf Thon getrocknet, wiegen sie 10.8 g.

0.1823 g Subst.: 0.2860 g CO<sub>2</sub>, 0.0414 g H<sub>2</sub>O.

$C_6H_4N_2O_4$ . Ber. C 42.85, H 2.38.  
Gef. » 42.79, » 2.55.

Das Filtrat schied bei der Verdünnung mit einem halben Liter Wasser hellgelbe Flocken ab, die, mit Natronlauge extrahirt, weitere 0.5 g *o*-Dinitrobenzol lieferten. Sowohl die Lauge, als das salpeter-

<sup>1)</sup> Ueber correlative Oxydationen und Reductionen bei Nitrosoarylen vgl. z. B. diese Berichte 33, 1939 [1900].

saure Filtrat enthielten Substanzen saurer Natur, deren spärliche Menge eingehendere Untersuchung ausschloss. Eine von diesen Säuren fällt beim Ansäuern als ein bei längerem Stehen in der Kälte prachtvoll krystallisirendes Oel aus.

Ausbeute an reinem Dinitrobenzol 75 pCt.; bei Versuchen kleineren Maassstabes (mit 2 g Nitronitrosobenzol) bis 90 pCt.

#### IV. Orthonitroazokörper.

Von dieser Körperklasse waren aus naheliegenden Gründen bisher nur Vertreter mit auxochromen Gruppen bekannt. Die Entdeckung der Orthonitronitrosoverbindungen hat es ermöglicht, auch die einfachsten Repräsentanten orthonitritirter Azokörper kennen zu lernen; man erhält dieselben sehr leicht durch Condensation von Orthonitronitrosoarylen mit aromatischen Aminbasen. Nach dieser Methode haben wir eine Reihe derartiger Substanzen dargestellt, hauptsächlich, um ihr Verhalten gegen Reductionsmittel studiren zu können<sup>1)</sup>.

##### *o*-Nitroazobenzol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

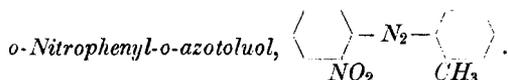
Die Lösung von 2.7 g *o*-Nitronitrosobenzol in 80 ccm Eisessig wird mit 1.7 g Anilin versetzt und nach 12-stündigem Stehen mit dem dreifachen Volumen Wasser gefällt. Die in einer Menge von 3.35 g ausfallenden, braunrothen Blättchen (Schmp. 61°) werden aus Alkohol (Eisessig oder Ligroin) umkrystallisirt.

Stark glasglänzende, dunkel orangerothe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmp. 70.5—71°. Mit Dampf flüchtig, anscheinend etwas leichter als *p*-Nitroazobenzol. In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kochendem leicht, in Benzol und besonders Chloroform schon in der Kälte leicht löslich; in Ligroin kalt ziemlich schwer, heiss leicht, in Eisessig heiss sehr leicht, kalt ziemlich leicht löslich.

0.1208 g Sbst.: 20.7 ccm N (16°, 720 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. N 18.50. Gef. N 18.83.

Janovsky<sup>2)</sup> behauptet, durch Nitrirung von Azobenzol ein bei 127° schmelzendes *o*-Nitroazobenzol erhalten zu haben; nach Werner und Stiasny<sup>3)</sup> ist dieses Präparat ein Gemisch von Paranitroazobenzol, Paradinitroazobenzol und Paranitroazoxybenzol gewesen.



Aus 1 g Nitronitrosobenzol, 1.07 g *o*-Toluidin und 50 ccm Eisessig. Nach 16-stündigem Stehen fallen auf Zusatz des doppelten Vo-

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. 7, 129 [1887].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 32, 3257 [1899].

lumens Wasser 1.85 g vom Schmp.  $85^{\circ}$  aus. Reinigung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle und nachfolgende Krystallisation erst aus Ligroïn, dann aus Benzol.

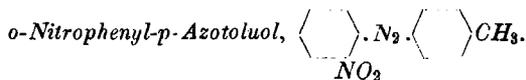
Stark diamantglänzende, bräunlich orangerothe, 5 mm lange Nadeln (aus Alkohol). Schmp.  $108-109^{\circ}$ .

0.1470 g Sbst.: 0.3492 g  $\text{CO}_2$ , 0.0585 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1506 g Sbst.: 23.9 ccm N ( $17^{\circ}$ , 730 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 64.73, H 4.56, N 17.43.

Gef. » 64.79, » 4.42, » 17.58.

Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton, Aether lösen schon in der Kälte leicht; warmer Alkohol leicht, kalter ziemlich schwierig; kaltes Ligroïn ziemlich schwer, warmes leicht.



Nach Art des Vorigen und mit denselben Mengen dargestellt. Das gleiche Volumen Wasser fällt nach 20-stündigem Stehen 1.4 g des fast reinen, direct bei  $88^{\circ}$  schmelzenden Azokörpers.

Seideglänzende, orangerothe, etwas verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmp.  $88^{\circ}$ . Benzol, Eisessig, Aether, Chloroform, Aceton lösen schon kalt leicht; Alkohol kalt ziemlich schwer, beim Kochen leicht; Ligroïn siedend sehr leicht, kalt mässig leicht.

0.1439 g Sbst.: 22.35 ccm N ( $16.8^{\circ}$ , 730 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. N 17.43. Gef. N 17.60.

*o-Nitrophenylazo-p-Chlorbenzol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ .*

Aus der Lösung von 1 g Nitronitrosobenzol, 0.83 g *p*-Chloranilin in 50 ccm Eisessig sind nach vierstündigem Stehen 1.32 g des fast reinen (bei  $144^{\circ}$  schmelzenden) Azokörpers auskrystallisirt; die Mutterlauge scheidet auf Wasserzusatz weitere 0.33 g ab.

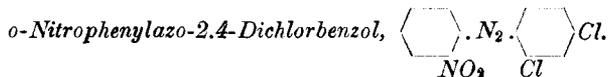
Intensiv atlasglänzende, hell orangerothe Blättchen mit grüngoldigem Schimmer. Schmp.  $145-146^{\circ}$  (Bad  $137^{\circ}$ ). Aether und besonders Aceton lösen kalt leicht, warm sehr leicht; Ligroïn kalt schwer, heiss ziemlich leicht; Benzol kalt ziemlich leicht, heiss sehr leicht; Alkohol heiss ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0.0951 g Sbst.: 0.051 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 13.57. Gef. Cl 13.26.

Die Condensationsfähigkeit des Nitronitrosobenzols gegenüber den Chloranilinen nimmt mit wachsender Zahl<sup>1)</sup> der in Letzteren befindlichen Chloratome ab.

<sup>1)</sup> Dieselben Erfahrungen sind schon vor Jahren beim Nitrosobenzol gemacht. Vergl. Büsdorf, Dissert. Zürich 1896.



Nach zehnstündigem Stehen der eisessigsuren Lösung von 1.5 g Nitronitrosobenzol und 1.6 g 2,4-Dichloranilin haben sich 2.1 g orange-gelbe, bei 153° schmelzende, also fast reine Nadelbüschel des Azokörpers abgeschieden. Aus dem Filtrat fallen auf Wasserzusatz weitere 0.65 g vom Schmp. 122°, welche mit Dampf behandelt etwa 0.2 g überdestillirendes Nitronitrosobenzol und im Rückstand 0.1 g des Azokörpers, im Uebrigen aber Harz liefern.

Dunkel lachsfarbige, verfilzte, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 155.5° (Bad 145°). Benzol, Chloroform, Aceton lösen schon in der Kälte leicht; kalter Aether und Ligroin ziemlich leicht, kochendes Ligroin sehr leicht; Alkohol kalt sehr schwer, heiss schwer.

0.1160 g Sbst.: 0.1133 g AgCl.

$C_{12}H_7Cl_2N_3O_2$ . Ber. Cl 24.24. Gef. Cl 24.15.

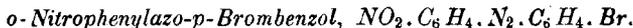


Die grüne Lösung von 1.93 g Nitronitrosobenzol und 2.5 g 2,4,6-Trichloranilin in 50 ccm Eisessig färbt sich nur sehr langsam — erst im Verlauf mehrstündigen Erwärmens — braunroth. Sie wurde nach 16-stündigem Erhitzen der Verdunstung überlassen und der schwarze, etwas ölige Rückstand von 1.75 g flüchtigen Körpern durch Dampfdestillation befreit. Durch kalten Petroläther, welcher Trichloranilin ziemlich leicht löst, lassen sich dieselben in 0.93 g des Letzteren und 0.62 g Nitronitrosobenzol zerlegen. Das Dampf-unflüchtige wurde abfiltrirt (1.3 g) und mit siedendem Ligroin ausgezogen. Unter Hinterlassung eines schwarzen Pechs geht der in der Ueberschrift bezeichnete Azokörper in Lösung, um beim Erkalten in einer Menge von 0.3 g in Form orangerother, bei 134° schmelzender Blättchen auszukrystallisiren.

Rothstichig strohgelbe, diamantglänzende, feine Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 143° (Bad 130°). Benzol, Aceton, Chloroform lösen schon in der Kälte leicht; Alkohol und Ligroin erst beim Kochen leicht; Eisessig kalt ziemlich leicht, warm leicht (fast farblos).

0.1309 g Sbst.: 0.1706 g AgCl.

$C_{12}H_6Cl_3N_3O_2$ . Ber. Cl 32.23. Gef. Cl 32.21.



Aus der häufiger umgeschüttelten Lösung von 1 g Nitronitrosobenzol in 50 ccm Eisessig, in welcher sich 1.13 g feingepulvertes *p*-Bromanilin befinden, haben sich nach 10 Stunden 1.6 g des fast

reinen Azokörpers ausgeschieden; das Filtrat setzt beim Verdünnen mit Wasser weitere 0.35 g vom Schmp. 150° ab.

Stark atlasglänzende, ziegelrothe Blättchen mit grüngoldigem Schimmer, ganz ähnlich der entsprechenden Parachlorverbindung. Schmp. 152.5° (Bad 145°). Aceton und Chloroform lösen schon in der Kälte sehr leicht; Benzol kalt ziemlich, heiss sehr leicht; Alkohol kalt sehr schwer, kochend schwer; Ligroin kalt sehr schwer, heiss leicht; Aether schwer.

0.1133 g Sbst.: 0.0710 g AgBr.

$C_{12}H_8N_3O_2$  Br. Ber. Br 26.47. Gef. Br 26.67.

Zur Darstellung des nachfolgend beschriebenen Azokörpers wurde zunächst

*4-Methyl-1-Nitroso-2-Nitrobenzol*,  $CH_3 \cdot C_6H_3(NO)(NO_2)$

aus *m*-Nitro-*p* Toluidin (Schmp. 114°) bereitet, indem 20 g desselben in fein gepulvertem und gesiebtem Zustand in 750 ccm Wasser suspendirt und 20 Stunden lang mit 360 ccm nichtneutralisirter Sulfo-monopersäurelösung (= 4.25 g activem Sauerstoff) auf der Maschine durchgeschüttelt wurden. Die Oxydation erfolgt langsamer als bei den Nitranelinen. Nach zwanzigstündiger Einwirkung konnten 15.5 g des fast reinen (bei 143° schmelzenden) Nitrosokörpers abgesaugt werden; das Filtrat blieb unberücksichtigt.

Schwach schwefelgelbe, etwas grünstichige Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 145—145.5° (Bad 131°) mit grüner Farbe.

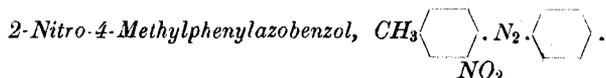
Löslichkeit: Benzol, kochend sehr leicht, kalt schwer. — Alkohol, kalt schwer, warm ziemlich leicht. — Aceton, kalt mässig leicht, heiss sehr leicht. — Aether, selbst kochend schwer. — Ligroin, kalt sehr schwer, heiss ziemlich leicht. — Chloroform, heiss sehr leicht, kalt mässig leicht. — Die Lösungen besitzen eine blaugrüne Farbe. — Mit Dampf unter geringer Zersetzung (nicht sehr leicht) flüchtig.

Das Grün der kochenden Ligroinlösung schlägt ziemlich bald in Gelb um (vermuthlich Bildung des Azoxykörpers).

0.1533 g Sbst.: 0.2833 g  $CO_2$ , 0.0516 g  $H_2O$ . — 0.1393 g Sbst.: 0.2586 g  $CO_2$ , 0.0468 g  $H_2O$ . — 0.1470 g Sbst.: 22 ccm N (14°, 732 mm).

$C_7H_6N_2O_3$ . Ber. C 50.60, H 3.61, N 16.86.

Gef. » 50.40, 50.61, » 3.65, 3.73, » 16.87.



Dargestellt nach der Art der analogen Azokörper aus 20 g Nitro-nitrosotoluol, 11.2 g Anilin und 250 ccm Eisessig; nach 16-stündigem Stehen fallen etwa 26 g in nahezu reinem Zustand aus.

Atlasglänzende, ponceaurothe Blättchen oder (aus langsam verdunstender Lösung) blattförmig gezahnte, diamantglänzende Nadeln vom Schmp. 71—71.5°. Benzol, Eisessig, Aether, Chloroform lösen schon kalt leicht; Petroläther und besonders Ligroin kalt ziemlich, warm sehr leicht; Alkohol kochend äusserst leicht, kalt ziemlich schwierig. 0.1152 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 723.5 mm).

$C_{13}H_{11}N_3O_2$ . Ber. N 17.42. Gef. N 17.35.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

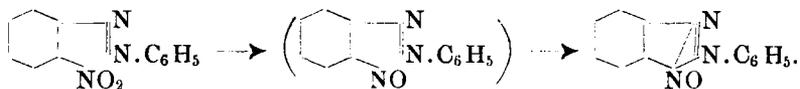
#### 644. Eug. Bamberger und R. Hübner: Reduction von *o*-Nitroazokörpern.

[Auszug aus der Dissertation von R. Hübner, Zürich 1902.]

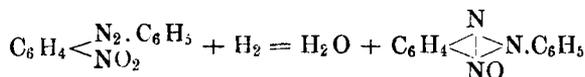
(Eingegangen am 5. November 1903.)

Die erste Reduktionsstufe der Nitrokörper sind bekanntlich<sup>1)</sup> die Nitrosoverbindungen; dieselben lassen sich indess bei der Einwirkung reducirender Mittel auf Nitrokörper — wenigstens bei Anwendung rein chemischer Methoden — in Folge ihrer leichten Reducirbarkeit günstigsten Falls nur in winzigen Mengen nachweisen.

Anders liegen die Verhältnisse nach unseren Beobachtungen bei den *o*-nitrierten Azokörpern; bei ihnen entzieht sich das gewiss auch hier zunächst entstehende Nitrosoderivat der weiteren Reduction, indem es sich spontan in das cyclische, gegen Reduktionsmittel bestimmter Art sehr widerstandsfähige System der »Azimidoxyde« umlagert:



Man kann die Reduction der *o*-Nitroazokörper zur Hauptsache bei dieser ersten Reactionsphase festhalten, wenn man sich einer wässrigen Schwefelnatriumlösung bedient; aus *o*-Nitroazobenzol beispielsweise werden bei Anwendung dieses Reduktionsmittels 84 pCt. der nach der Gleichung:



berechneten Menge Phenylazimidobenzoxyl erhalten. Weiterer Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1550 [1894]; 31, 1525 [1898] und besonders Haber, Zeitschr. für Elektrochemie 1898, Heft 22.