

Emil Fischerschen Indol-Synthese aus Phenylhydrazonen Diindyl hätte sein sollen, aber eine zinkhaltige Verbindung war, die vom Zink auf einfache Weise nicht getrennt werden konnte.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Sie soll sich einerseits auf eine genauere Untersuchung der Eigenschaften des Diindyls erstrecken, andererseits zur Gewinnung weiterer Indolderivate nach dem beschriebenen Verfahren dienen.

147. Otto N. Witt und Eduard Kopetschni: Studien über Abkömmlinge des Azobenzols.

(Eingegangen am 27. März 1912.)

Die nachstehenden Untersuchungen sind hervorgegangen aus einer Nachprüfung der vorhandenen Methoden zur Herstellung des Diamino-azobenzols oder »Diphenins«, welches zu anderen Versuchen bestimmt war.

Als geeignete Methode zur Gewinnung der genannten Base wurde die Reduktion von Dinitro-azobenzol erkannt, welches letztere durch Oxydation von *p*-Nitranilin mit verschiedenen Oxydationsmitteln erhalten werden kann, von denen wir dem Ammoniumpersulfat den Vorzug gaben. Wir verfahren in folgender Weise:

50 g *p*-Nitranilin werden in einem Gemisch von 125 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 550 ccm Wasser gelöst. In diese Lösung werden bei einer Temperatur von 40--45° allmählich 175 g Ammoniumpersulfat eingetragen. Es scheidet sich ein bräunlich-gelber Niederschlag aus, welcher nach 24 Stunden abfiltriert wird. Er wird dann zweckmäßig mit Wasserdampf behandelt, wobei 5--6 g eines weißen Körpers übergehen. Derselbe erwies sich als *p*-Dinitrobenzol.

Seine Menge kann durch Anwendung höherer Temperatur und einer größeren Menge Schwefelsäure gesteigert werden. Ja, man kann es sogar zu dem Hauptprodukt der Reaktion (75--77% der Theorie) machen, wenn man entweder eine Lösung von *p*-Nitranilin in konzentrierter Schwefelsäure zu einer erwärmten Lösung von Ammoniumpersulfat hinzutropfen läßt oder, unter Beibehaltung der oben gegebenen Vorschrift, bei schwacher Erhöhung der Persulfatmenge 0.3 g Silbernitrat als Katalysator zusetzt. Für uns hatte die Gewinnung dieses Körpers nur ein nebensächliches Interesse, das Verfahren (welches in gleicher Weise auch für die Herstellung von *o*-Dinitrobenzol aus *o*-Nitranilin anwendbar ist) ist aber zweifellos viel bequemer als die Abscheidung der Isomeren des *m*-Dinitrobenzols aus den Mutterlauge der direkten Darstellung dieses letzteren und wohl auch einfacher, als die

von Bamberger¹⁾ ausgearbeitete Oxydation des Nitroso-nitro-benzols mit Hilfe von Salpetersäure.

Der nach dem Abtreiben des Dinitrobenzols verbleibende Rückstand (43—44 g) kann ohne weiteres der Reduktion zu Diaminoazobenzol unterworfen werden.

Allerdings ist das in der beschriebenen Weise erhaltene Produkt nicht einheitlich. Es besteht aus einem Gemisch von Dinitroazobenzol und Dinitro-azoxybenzol im Verhältnis von etwa 1:3. Diese Tatsache hat an sich nichts auffallendes, denn die Oxydation des *p*-Nitranilins ist in ihren Einzelheiten bereits durch Bamberger erforscht worden, welcher allerdings nicht Persulfat in schwefelsaurer Lösung, sondern das Carosche Reagens, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfate entstehende Sulfomono-persäure, benutzte. Neben dem bei unserer Arbeitsweise nicht entstehenden *p*-Nitroso-nitro-benzol erhielt er *p*-Dinitro-benzol in geringen Mengen und als Hauptprodukt Dinitro-azoxybenzol. Bei unserer Arbeitsweise tritt an Stelle der fehlenden Nitrosoverbindung das aus ihr durch die Einwirkung auf noch unverändertes *p*-Nitroanilin entstehende Dinitro-azobenzol.

Die Trennung des Azo- und des Azoxy-Körpers durch Krystallisation aus Lösungsmitteln ist äußerst schwierig, da die beiden Komponenten des Rohprodukts Mischkrystalle zu bilden scheinen. Immerhin führt die Krystallisationsmethode bei einiger Geduld zum Ziel. Es ist uns gelungen, bei Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel sowohl das Dinitro-azobenzol als auch das Dinitro-azoxybenzol in reinem Zustande zu gewinnen. Das erstere bildet scharlachrote Nadeln von genau dem Aussehen des sublimierten Alizarins und vom Schmp. 222°. Das Dinitro-azoxybenzol stellt citronengelbe Krystalle vom Schmp. 193° dar. Das ursprüngliche Gemisch schmolz bei 196°.

Zur genaueren Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung eines derartigen Gemisches ist die Krystallisations-Methode nicht geeignet. Dagegen gelingt die Feststellung des Mengenverhältnisses der Komponenten dadurch, daß man das ursprüngliche Gemisch mit der 10—15-fachen Menge wasserfreier Schwefelsäure (dem sogenannten Monohydrat H_2SO_4) etwa 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei bleibt das Dinitro-azobenzol unverändert, während das Dinitro-azoxybenzol durch Umlagerung in eine Oxyazo-Verbindung verwandelt, zum Teil wohl auch weiter angegriffen wird. Beim Eingießen der roten Lösung in Wasser wird ein rotbrauner Niederschlag erhalten, aus dem verdünnte Natronlauge die Umsetzungsprodukte des

¹⁾ B. 36, 3810 [1903].

Dinitro-azoxybenzols mit roter Farbe herauslöst, während das Dinitro-azobenzol zurückbleibt und nach sorgfältigem Auswaschen getrocknet und zur Wägung gebracht werden kann. Auf solche Weise haben wir das oben angegebene Verhältnis der Komponenten unseres Rohmaterials für die Herstellung von Diamino-azobenzol festgestellt.

Zur Darstellung von reinem Dinitro-azobenzol in größeren Mengen dürfte dieses Verfahren wohl nicht das günstigste sein. Dagegen kann unser gemischtes Rohprodukt sehr wohl zur Herstellung von reinem Dinitro-azoxybenzol benutzt werden, für welchen Zweck man es, wie schon Werner gefunden hat¹⁾, bloß mit rauchender Salpetersäure zu behandeln braucht. Diese oxydiert die vorhandene Azo-Verbindung zu dem Azoxy-Körper.

Wenn das beschriebene Gemisch dazu dienen soll, Diamino-azobenzol — die von Laurent und Gerhardt²⁾ entdeckte und von ihnen als »Diphenin« beschriebene, farbenprächtige Base — darzustellen, so ist die vereinheitlichende Vorbehandlung mit Salpetersäure überflüssig, denn beide Komponenten werden durch milde Reduktionsmittel gleichmäßig in das genannte Produkt verwandelt. Als weitaus das beste Mittel dieser Art erwies sich uns das Natriumsulphydrat.

30 g des Gemisches werden in einer Mischung aus 50 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser suspendiert und mit 70 ccm einer Natriumsulphydratlauge von 44 %o versetzt. Die Mischung färbt sich vorübergehend tiefblau, später schwarz und gerät durch Selbsterwärmung ins Sieden. Zum Schluß wird auf dem Wasserbade erwärmt, die Farbe wird orange, und es scheidet sich das gebildete Diamino-azobenzol in Krystallen aus, welche durch Zusatz von Wasser vermehrt werden. Das abfiltrierte Produkt wird in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei etwa 1 g einer braunschwarzen Substanz zurückbleibt, von welcher weiter unten noch die Rede sein wird. Die salzsaure Lösung wird am besten durch Zusatz starker Salzsäure gefällt und liefert dabei das Chlorhydrat des Diamino-azobenzols in schimmernden, rot-violetten Krystallen. Ausbeute 25 g.

Aus diesem Salz kann die Base freigemacht werden. Sie krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in orangegelben großen Prismen mit blauem Flächenschiller, welche den Krystallen des Monoamino-azobenzols sehr ähnlich sind. Schmp. 250—251°.

0.2072 g Sbst.: 0.5148 g CO₂, 0.1085 g H₂O.

C₁₂H₁₂N₄. Ber. C 67.88, H 5.70.

Gef. » 67.76, » 5.86.

¹⁾ B. 32, 3256 [1889]. ²⁾ A. 75, 75.

Bekanntlich bildet diese Base zwei Reihen von Salzen, von welchen die einsäurigen in Lösung smaragdgrün, die zweisäurigen rosenrot gefärbt sind. Nur die letzteren haben wir in fester Form krystallisiert in Händen gehabt. Für das Chlorhydrat findet sich in der Literatur die Angabe, daß seine Krystalle grün schillernd seien, was aber auf der Gegenwart einer geringen Verunreinigung beruht; im reinen Zustande ist dieses Salz violett. Dagegen bildet das Sulfat ganz blaß rosarote, fast weiße, feine Krystalle. Es zeichnet sich durch große Schwerlöslichkeit aus, welche der des Benzidinsulfats nahekommen dürfte.

Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid liefert die Diacetylverbindung, welche aus Eisessig in schönen, orangegelben Prismen krystallisiert. Diese enthalten 2 Mol. Krystall-Essigsäure, welche bei 140° entweicht, wobei die Krystalle glanzlos und fahlgelb werden. Sie schmelzen dann bei 295—296°.

0.5552 g der Essigsäure-Verbindung verloren bei 140° 0.1605 g = 28.91 %.
Ber. für $2C_9H_4O_2$: 28.84 %.

0.2096 g Stbst. (bei 140° getr.): 0.4970 g CO_2 , 0.1054 g H_2O .

$C_{16}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 64.83, H 5.44.

Gef. » 64.67, » 5.62.

Bei der Reduktion mit alkoholischer Zinnchlorürlösung erleidet diese Acetylverbindung keine Semidin-Umlagerung, sondern sie zerfällt glatt in Acetyl-*p*-phenyldiamin.

Bei der Darstellung des Diamino-azobenzols tritt, wie oben erwähnt, zunächst eine tiefblaue Färbung auf, welche später wieder verschwindet. Die Substanz, welche als Zwischenprodukt entsteht und diese Färbung verursacht, ist bekannt. Sie ist nämlich der zuerst von Fr. J. Lermontoff¹⁾ beobachtete und von ihr als Dinitro-hydrazobenzol angesprochene Körper, welcher später von vielen Forschern aufs neue bearbeitet und in der verschiedensten Weise interpretiert worden ist, bis endlich Werner und Stiasny²⁾ die vielen widersprechenden Angaben über diesen Körper kritisch sichteten und die Lermontoffsche Annahme endgültig als richtig erwiesen. Die Substanz ist im freien Zustande eigelb, in alkalischer Lösung aber prachtvoll blau gefärbt und durch diese Farbenerscheinung ungemein auffallend. Da sie sowohl aus dem Dinitro-azobenzol, als auch aus dem Dinitro-azoxybenzol bei gelinder Reduktion entsteht, so wird mit ihrem Auftreten das ursprünglich in Arbeit genommene Gemisch einheitlich, und das schließlich erhaltene Diamino-azobenzol ist nur das Ergebnis einer weiteren Umwandlung des bereits einheitlich vorhandenen Zwischenprodukts.

Wenn auch heute keine Gründe mehr vorhanden sind, an der Richtigkeit der Auffassung des erwähnten Zwischenprodukts als

¹⁾ B. 5, 234 [1872]. ²⁾ B. 32, 3264 [1889].

Dinitro-hydrazobenzol zu zweifeln, so erscheint es doch bei einiger Überlegung als auffallend und fast paradox, daß bei der Weiterwirkung eines Reduktionsmittels auf einen nitrierten Hydrazokörper als schließliches Endprodukt ein amidierter Azokörper entsteht. Es schien uns von Interesse, die Gründe, welche hierfür maßgebend sind, näher zu erforschen, und dies war die Veranlassung zu der vorliegenden Untersuchung, welche uns schließlich zu Ergebnissen geführt hat, die wir in keiner Weise voraussehen konnten. Unsere Arbeit war vollständig abgeschlossen, und wir waren lediglich mit der Nachprüfung einzelner Punkte für die beabsichtigte Veröffentlichung beschäftigt, als wir auf die Arbeit von Green und Beard¹⁾ aufmerksam wurden, welche ein dem unserigen nahe verwandtes Thema behandelt und in einigen der mitgeteilten Resultate mit unseren Ergebnissen sich deckt; wir werden dies an den betreffenden Stellen hervorheben.

Die aus dem angeführten Grunde unternommene genauere Untersuchung des Dinitro-hydrazobenzols hat uns gezeigt, daß dieser Körper, wenn auch im reinen Zustande beständig, doch zweifellos als eine Substanz von überaus labilem Gleichgewicht bezeichnet werden muß, welche ein Bestreben zu einer Umgruppierung der einzelnen Teile ihres Moleküls besitzt, wie es wohl selten in gleich hohem Maße vorkommen dürfte. Diese Substanz ist daher geneigt, mit den verschiedensten Reagenzien in Wechselwirkung zu treten, wobei immer neue Konstellationen entstehen, von denen diejenigen, welche wir näher untersucht haben, im Nachfolgenden geschildert werden sollen.

Für unsere Untersuchungen gebrauchten wir größere Mengen dieses Dinitro-hydrazobenzols; es sei daher zunächst das von uns etwas vereinfachte, in seinen Grundzügen schon früher bekannte Verfahren zu seiner Darstellung kurz beschrieben.

Bei unseren vielfach wiederholten Darstellungen sind wir teilweise von reinem Dinitro-azoxybenzol, teilweise auch von dem ursprünglichen Gemisch desselben mit Dinitro-azobenzol ausgegangen.

Das Verfahren ist für beide Rohmaterialien ganz genau dasselbe.

100 g des einen oder des anderen Ausgangsmaterials werden in 750 ccm Aceton suspendiert und mit einer Lösung von 80 g festem Ammoniumhydrosulfid in 250 ccm Wasser versetzt. Unter stürmischer Reaktion bildet sich Dinitro-hydrazobenzol, welches sich in Form seiner bereits von den früheren Autoren beschriebenen Aceton-Verbindung grobkrySTALLINISCH ausscheidet. Die Krystalle werden ab-

¹⁾ Soc. 1911, 1960.

filtriert, eine weitere Menge des Produktes kann aus der Acetonlösung durch Wasserzusatz erhalten werden. Die abfiltrierte und mit Alkohol nachgewaschene Substanz wird bei 100° getrocknet, wobei das Aceton, welches übrigens zum Teil schon durch die Alkoholwaschung abgespalten worden war, entweicht. Der Rückstand ist das gesuchte Dinitro-hydrazobenzol, welches, wie schon von Janowsky¹⁾ empfohlen wurde, zur Beseitigung geringer Mengen hartnäckig anhaftenden Schwefels zweckmäßig nochmals mit wenig Aceton ausgekocht und abermals getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt etwa 98% der Theorie.

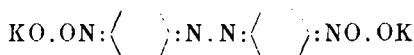
Das Natriumhydrosulfid, welches wir für die Gewinnung von Diaminoazobenzol als das bequemste Reduktionsmittel erkannt haben, ist für die Herstellung des Hydrazokörpers nicht verwendbar, weil es denselben sofort weiter umwandelt. Aus diesem Grunde muß es durch das viel milder wirkende Ammoniumhydrosulfid ersetzt werden.

Das Dinitro-hydrazobenzol bildet in der Form seiner Aceton-Verbindung schimmernde, blaßgelbe, unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erkennbare Krystalle, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich einen Teil, bei 100° rasch ihren Gesamtgehalt an Aceton verlieren; die Verbindung erscheint dann immer noch krystallinisch, aber ihre Farbe wird tief reingelb. Der unstabile Charakter der Substanz läßt ein häufiges Umkrystallisieren bedenklich erscheinen und ist wohl auch der Grund, weshalb der Schmelzpunkt von verschiedenen Beobachtern innerhalb erheblicher Grenzen wechselnd gefunden worden ist. Unser Präparat schmolz gewöhnlich bei 239° unter lebhafter Zersetzung. Erhitzt man bei Bestimmung des Schmelzpunktes sehr langsam, so tritt eine gewisse Zersetzung schon vor dem Schmelzen ein, und der Schmelzpunkt wird niedriger gefunden. Den Schmelzpunkt der bereits bekannten Acetylverbindung, welcher in der Literatur zu 189° angegeben wird, fanden wir bei 192°.

Die auffallendste Eigenschaft des Dinitro-hydrazobenzols besteht in seiner Fähigkeit, sich in den Lösungen von Alkalien mit prachtvoll tiefblauer, freilich an der Luft durch Oxydation bald verschwindender Farbe zu lösen. Es hat so ausgesprochene saure Eigenschaften, daß sich seine Salze sogar in fester Form als schwarze Krystalle erhalten lassen, wie schon Werner beobachtet hat. Über die Ursache dieser Salzbildung und die Stellung der durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome finden sich in der Literatur sehr verschiedene Anschauungen. Während Werner, dessen Ansicht wir teilen, die Substanz als normale Hydrazo-Verbindung auffaßt, deren Imdwasserstoff-Atome durch die Gegenwart von Nitrogruppen sauren

¹⁾ M. 6, 16.

Charakter erlangt haben, wie dies auch bei anderen Iminbasen, z. B. den nitrierten Diphenylaminen, beobachtet worden ist, glauben andere Forscher die Fähigkeit der Salzbildung nur durch Annahme einer besonderen Konstitution für die Substanz erklären zu können. Die von Janowski¹⁾ für diesen Körper eigens geschaffene Klasse der »Azonitrolsäuren« kann, nach Untersuchungen von Werner und Stiasny²⁾ nicht aufrecht erhalten werden. Auch die in neuerer Zeit von Freundler und Béranger³⁾ vorgeschlagene, von Green⁴⁾ adoptierte und von Grandmougin⁵⁾ für einen analogen Körper befürwortete chinoide Konstitutionsformel:



ist, wie wir auf Grund unserer Beobachtungen sogleich zeigen werden, unhaltbar, obwohl diese auf den ersten Blick das Verhalten bei der Reduktion zu Diamino-azobenzol besser zu erklären scheint, als die Formel eines Dinitro-hydrazobenzols es tut.

Von den vielen verschiedenen Umsetzungen des Dinitro-hydrazobenzols, welche wir im Verlaufe dieser Untersuchung studiert haben, ist für die Entscheidung der Frage nach seiner Konstitution keine so instruktiv, wie die

Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols,

welche wir daher zuerst besprechen wollen.

Auf Grund einiger Vorversuche wurde für die Methylierung das nachfolgende Verfahren ausgearbeitet:

5 g Dinitro-hydrazobenzol werden in einem Gemisch aus 50 ccm Aceton, 40 ccm Wasser und 10 ccm 50-prozentiger Kalilauge gelöst, mit 12 ccm Dimethylsulfat versetzt und auf dem Wasserbade mäßig erwärmt. Die blaue Farbe der Flüssigkeit schlägt rasch in rot um. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und zunächst mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen. Das erhaltene Produkt (5.2 g) bildet rote Krystalle, welche aber nicht einheitlich sind. Für die Trennung kann die Tatsache ausgenutzt werden, daß ein Teil des Produktes basische Eigenschaften besitzt. Das Ergebnis des Versuches wird daher mit 50 ccm Aceton übergossen, auf dem Wasserbad erwärmt und nun mit 50 ccm Salzsäure ($D = 1.13$) versetzt. Die entstandene rote Lösung wird nach dem Erkalten von dem Rückstand abgesaugt, welcher das Hauptprodukt der Reaktion (4.08 g) (Verarbeitung s. u.) bildet.

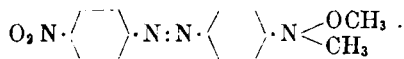
¹⁾ M. 6, 160 [1885]. ²⁾ B. 32, 3264 [1889].

³⁾ C. r. 134, 1219 [1902]. ⁴⁾ Soc. 1963 [1911].

⁵⁾ B. 41, 1295 [1908].

Die salzsaure Lösung liefert beim Übersättigen mit Ammoniak 0.97 g eines ziegelroten Niederschlages, welcher durch Krystallisation aus Alkohol und aus Essigäther in zwei Bestandteile zerlegt werden konnte. Von diesen konnte nur der eine in analysenreinem Zustande erhalten werden, während der andere durch seine Derivate und auf synthetischem Wege identifiziert werden mußte.

Der erste dieser Körper bildet granatrote, schimmernde Nadeln mit blauvioletttem Flächenschiller, welche bei 186.5° schmelzen. Er löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe, in konzentrierter Schwefelsäure mit schwärzlich violetter Färbung, in verdünnter wäßriger Salzsäure unter Salzbildung mit fuchsinroter Nuance. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen für die Annahme, daß wir es hier mit einem Körper zu tun haben, der sich vom Dinitro-azobenzol durch Reduktion einer Nitrogruppe zum Hydroxylamin-Rest und nachfolgende vollständige Methylierung ableitet:



0.1976 g Subst.: 0.4232 g CO₂. 0.0914 g H₂O. — 0.1954 g Subst.: 0.4170 g CO₂, 0.0864 g H₂O.

C₁₄H₁₄N₄O₃. Ber. C 58.69, H 4.92.
Gef. » 58.41, 58.20, » 5.17, 4.95.

Diese Substanz enthält, wenn die angenommene Konstitution richtig ist, noch eine Nitrogruppe, welche reduzierbar sein muß. Der Versuch bestätigt diese Erwartung, denn bei der Reduktion mit Natriumsulphhydrat wird eine in Alkohol schwerlösliche, gelbe Krystalle bildende Base erhalten, welche sich in verdünnter Salzsäure mit indigoblauer Farbe löst. Beim Erwärmen wird diese Lösung dauernd rot. Analysiert haben wir diese Base nicht, da die erhaltenen Mengen zu gering waren.

Die zweite, in dem salzsauren Auszug des Methylierungsproduktes enthaltene Base findet sich in den Mutterlaugen der ersten, konnte aber in der Form, in der sie vorlag, nicht zuverlässig rein erhalten werden. Wir haben sie daher ohne weiteres der Acetylierung unterworfen, wobei die anhaltenden Reste der ersten Base, welche durch Essigsäureanhydrid nicht angegriffen wird, in die sauren Waschwässer übergehen.

Das erhaltene Acetylderivat bildet schimmernde, orangerote Nadeln vom Schmp. 194—195°. Die durch Verseifung mit methylalkoholischem Kali aus dem Acetylderivat im reinen Zustande zurückgewonnene Base stellt rotbraune, metallisch glänzende, blättrige Krystalle vom Schmp. 206—207° dar. Sie ist ebenso, wie die erste Base, reduzierbar und liefert dabei eine neue Base, welche in

orange gelben, blauschillernden Prismen krystallisiert und nicht nur in dieser äußeren Erscheinung, sondern auch darin dem Diaminoazobenzol sehr ähnlich ist, daß sie zwei Reihen von Salzen, grüne einsäurige und rote zweisäurige, zu liefern vermag. Sie unterscheidet sich von dem bei 250—251° schmelzenden Diaminoazobenzol durch ihren bei 175° liegenden Schmelzpunkt.

Analysen dieser Substanzen, von denen wir nur sehr geringe Mengen erhalten haben, konnten nicht ausgeführt werden, waren aber auch überflüssig, da es gelang, dieselben auf synthetischem Wege zu identifizieren. Die naheliegende Vermutung nämlich, daß wir es in der ursprünglich in der Lösung enthaltenen Base mit einem Monomethyl-Derivat des Nitro-amino-azobenzols und in den durch Acetylierung und Reduktion erhaltenen Umsetzungsprodukten mit den natürlichen Abkömmlingen eines solchen zu tun hätten, bestätigte sich, als wir den entsprechenden Azofarbstoff durch die Einwirkung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf Monomethyl-anilin herstellten. Es geschieht dies am besten in der Weise, daß die Lösung der Diazonium-Verbindung unter kräftigem Rühren in Wasser eingetragen wird, welches mit der entsprechenden Menge Monomethyl-anilin und soviel Natriumacetat versetzt ist, als dem Säuregehalt der diazotierten Flüssigkeit entspricht. Es scheiden sich scharlachrote Krystalle einer Substanz ab, welche wir als Diazoamino-Verbindung erkannten und durch Erhitzen mit Monomethyl-anilin und Essigsäure in die Aminoazo-Verbindung umlagerten. Diese letztere wird am besten aus Alkohol, Eisessig oder auch aus Benzol umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt liegt genau so wie der des oben erwähnten Produktes bei 206—207°. In kochender, verdünnter Salzsäure löst sie sich ohne Stickstoffentwicklung mit rosenroter Farbe, und beim Erkalten krystallisiert das schwerlösliche Chlorhydrat. Aus Eisessig und auch aus Alkohol krystallisiert sie in granatroten Blättern, welche auf den breiten Flächen kupferroten Glanz zeigen, während die schmalen Flächen tief stahlblau schimmern. Bei der Krystallisation aus Benzol werden die blau glänzenden Flächen vorwiegend ausgebildet und die Substanz erscheint dann in der Form stahlblauer, dünner Prismen und Nadeln.

0.1947 g Sbst.: 0.4342 g CO₂, 0.0850 g H₂O.

C₁₃H₁₇N₄O₂. Ber. C 60.87, H 4.71.

Gef. » 60.82, » 4.88.

Das aus dieser Substanz hergestellte Acetyl-Derivat und das Reduktionsprodukt sind in allen Stücken mit den oben erwähnten entsprechenden Derivaten des zufällig erhaltenen Körpers identisch.

Wenn somit die vorstehend beschriebenen Versuche uns selbst Gewißheit über die Natur der zufällig erhaltenen Substanz brachten,

so konnten wir uns doch nicht verhehlen, daß sie im Widerspruch mit dem stehen, was die Literatur über hierher gehörige Verbindungen verzeichnet.

Die Einwirkung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf Monomethyl-anilin ist zuerst von E. Nölting und Felix Binder¹⁾ studiert worden. Diese erhielten aber nur die scharlachrote Verbindung vom Schmp. 134°, welche sich beim Zusammenbringen der Komponenten in wäßriger Lösung ausscheidet. Sie hielten dieselbe für den Aminoazokörper und beschrieben sie als solchen. Bamberger²⁾, welcher sich später mehrfach mit diesen Substanzen beschäftigt hat, bestätigte die Beobachtungen von Nölting und Binder und teilte ihre Ansicht, daß es sich um einen Aminoazo-Körper handle, obgleich er ganz richtig hervorhob, daß man unter den obwaltenden Bedingungen die Bildung einer Diazoamino-Verbindung hätte erwarten müssen. Er glaubte zwei isomere Modifikationen beobachtet zu haben, eine gelbe und eine rote. fand aber später, daß die rote durch genügendes Umkrystallisieren schließlich gelb erhalten werden konnte. Als er dann auf diesen Körper in essigsaurer Lösung α -Naphthylamin einwirken ließ und dabei die Entstehung eines violetten Azo-Farbstoffes beobachtete, zog er daraus nicht den naheliegenden Schluß, daß die ursprüngliche Substanz eine Diazoamino-Verbindung sei, sondern er betrachtete sie als Repräsentanten einer neuen Gruppe von Azo-Farbstoffen, welche befähigt sind, ihre Komponenten gegen andere auszutauschen³⁾. Weder die ersten Entdecker noch Bamberger haben das Verhalten der Substanz bei der Reduktion erforscht. E. Nölting hat indessen (einer uns jetzt gemachten Privatmitteilung zufolge) schon im Jahre 1905 sich die Frage vorgelegt, ob dieses Derivat des Monomethyl-anilins nicht doch vielleicht eine Diazoamino-Verbindung sei. Er fand dies durch Versuche bestätigt, verschob aber eine Berichtigung seiner früheren Angaben bis zur Durchführung der Umlagerung seiner Substanz, welche ihm zunächst nicht gelingen wollte.

Wir haben in Unkenntnis dieser nicht publizierten Versuche von Nölting gleich von vornherein festgestellt, daß das Produkt der direkten Einwirkung eine Diazoamino-Verbindung ist. Der etwas variable Schmelzpunkt der Präparate aus verschiedenen Darstellungen rechtfertigte den Schluß, daß die Substanz nicht ganz einheitlich sei. In der Tat kann man, wenn man eine ätherische Lösung ruhig verdunsten läßt, meist neben den gelben Krystallen der Diazoamino-Verbindung blauschillernde, granatrote eines anderen Körpers beobachten. Es ist aber nicht leicht, ein solches gemischtes Produkt zu zerlegen. Der rote Körper bildet sich meist und in wechselnden Mengen schon bei der ersten Darstellung des Präparates, und demgemäß schwanken die Schmelzpunkte des erzielten Produktes. Gewöhnlich liegt der Schmelzpunkt zwischen 130° und 140°. Im ganz reinen Zustande ist die Diazoaminoverbindung, wie schon Bamberger

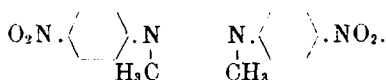
¹⁾ B. 20, 3017 [1887]. ²⁾ B. 28, 844 [1895]. ³⁾ B. 28, 1893 [1895].

ger gefunden hat, goldgelb und ihr Schmelzpunkt liegt scharf bei 134°. Durch Essigsäureanhydrid wird die Diazoamino-Verbindung nicht verändert, ein Beweis für die Abwesenheit ersetzbaren Wasserstoffes. Beim Erwärmen mit α -Naphthol in essigsaurer Lösung entsteht der uns seit langer Zeit bekannte Farbstoff *p*-Nitranilin-azo- α -naphthol, der die charakteristische Eigenschaft hat, in mit Alkohol versetzter Alkalilauge mit prachtvoll himmelblauer Farbe sich zu lösen. Am deutlichsten aber gibt sich die wahre Natur der Substanz bei der Behandlung mit Natriumsulphydrat zu erkennen, welches in einem Aminoazo-Körper nur die Nitrogruppe unter Bildung eines neuen Azo-Farbstoffes hätte angreifen dürfen, den Körper vom Schmp. 134° aber sofort in ungefärbte Reduktionsprodukte, unter denen das Monomethyl-anilin erkannt werden konnte, zerlegt.

Für die Umlagerung des Diazoamino- in den Aminoazo-Körper unterlassen wir die Angabe einer bestimmten Vorschrift, sie vollzieht sich schon bei Wasserbadtemperatur und ist rasch beendet, um so rascher, je mehr Monomethyl-anilin dem Gemisch zugegeben wird, eine Maßregel, die man freilich mit Rücksicht auf den höheren Wert dieser Base auf das nötigste beschränken wird. Die Menge des Monomethyl-anilins kann auf einen Bruchteil der angewandten Diazoamino-Verbindung herabgesetzt werden, die Reaktion verlangt dann aber etwas längeres und stärkeres Erhitzen. In der Leichtigkeit, mit welcher der erhaltene neue Farbstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl-Derivat liefert, liegt der beste Beweis dafür, daß erst in dem jetzt von uns beschriebenen Körper vom Schmp. 206—207° eine Umlagerung sich vollzogen hat und nun aus der Diazoamino- eine Aminoazo-Verbindung entstanden ist. Wenn die früheren Autoren den Diazoamino-Körper für den gesuchten Aminoazo-Farbstoff gehalten haben, so sind sie dazu durch die relativ große Beständigkeit der Substanz und durch ihre intensive Farbe verleitet worden, welche aber wohl mehr auf die Gegenwart der zweiten chromophoren Gruppen —NO₂ zurückzuführen sein dürfte.

Wie bereits erwähnt, besteht das Produkt der Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols zu etwa vier Fünfteln aus einer in alkoholischer Salzsäure nicht löslichen Substanz. Auch diese erwies sich als ein Gemisch aus zwei verschiedenen Verbindungen, welche sich durch einfache Krystallisation nicht trennen ließen. Es zeigte sich aber, daß durch Auskochen mit einem Gemisch aus 3 Tln. Pyridin, 2 Tln. Alkohol und 5 Tln. Wasser der eine Bestandteil herausgelöst werden konnte, während der andere unlöslich zurückblieb. Dieser letztere (1.5 g von 4.08 g des Rückstandes der sauren Behandlung) erwies sich als Dinitro-azobenzol, welches somit bei der Methylierung des Hydrazokörpers zurückgebildet worden sein mußte.

Der in das verdünnte Pyridin übergegangene Anteil krystallisiert beim Erkalten der Lösung zum Teil freiwillig aus, der Rest kann durch Wasser oder verdünnte Salzsäure gefällt werden. Seine Gesamtmenge beträgt 2.5 g, er ist also das Hauptprodukt der Reaktion. Er kann durch Krystallisation aus Eisessig, in dem er schwer, oder aus Essigsäureanhydrid, in welchem er ohne Veränderung leichter löslich ist, gereinigt werden. Er bildet dann citronengelbe, kleine Krystalle vom Schmp. 177°, welche in Alkohol und Benzol schwer, in Äther unlöslich sind. Dieser Körper ist, wie wir durch die Analyse und die Umsetzungen desselben beweisen konnten, diejenige Verbindung, welche wir bei unserem Methylierungsversuch zu erhalten erwarten mußten, nämlich das Dimethyl-Derivat des Dinitrohydrazobenzols:



0.2153 g Sbst.: 0.4400 g CO₂, 0.0935 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 27.2 ccm N (17°, 777 mm).

C₁₄H₁₄N₄O₄. Ber. C 55.58, H 4.68, N 18.58.
Gef. » 55.74, » 4.86, » 18.40.

Kocht man diese Substanz einige Zeit mit einer Lösung von Natriumsulphydrat unter Zusatz von Alkohol, so tritt eine glatte Aufspaltung in Monomethyl-*p*-nitranilin ein, welches wir durch seinen bei 152° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch sein bei 101° schmelzendes Nitroso-derivat mit dem bereits bekannten, von Bamberger¹⁾ beschriebenen Monomethyl-*p*-nitranilin identifizierten. Da uns bekannt war, daß *p*-Nitranilin und viele seiner Abkömmlinge von Natriumsulphydrat nicht angegriffen werden, so konnte uns die Entstehung des genannten Körpers in einer dieses Salz enthaltenden Flüssigkeit nicht wundernehmen.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Dimethyl-dinitro-hydrazobenzol beim Übergießen mit 60—70-prozentiger Schwefelsäure. Dabei löst es sich zunächst mit smaragdgrüner Färbung, welche aber rasch wieder verschwindet unter gleichzeitiger Ausscheidung orangerot gefärbter Krystalle. Gleichzeitig tritt ein intensiver Geruch nach Formaldehyd auf. Die von den Krystallen abfiltrierte Lösung enthält das Sulfat einer Base, welche sich als das oben beschriebene Monomethyl-*p*-nitranilin erwies. Die roten Krystalle sind Dinitro-azobenzol. Diese komplexe Umsetzung läuft somit darauf hinaus, daß die methylierte Hydrazo-Verbindung unter dem Einfluß der starken Säure (gegen welche ja alle

¹⁾ B. 27, 370 [1894].

Hydrazoverbindungen empfindlich sind) zu einem Teil der Reduktion anheimgefallen ist und dabei energisch oxydierend auf einen anderen Teil eingewirkt hat, so energisch, daß sogar die Methylgruppen angegriffen werden konnten.

So kompliziert auch die Vorgänge bei der im Vorstehenden beschriebenen Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols in ihrer Gesamtheit sind, so deuten sie doch alle, und ganz besonders tut dies die Natur des als Hauptprodukt erhaltenen Dimethyl-derivates, in einer Richtung. Sie beweisen, daß das Ausgangsmaterial genau, wie es die Entdeckerin angenommen und Werner weiter belegt hat, eine typische Hydrazo-Verbindung ist, deren Wasserstoffatome durch die Gegenwart der beiden Nitro-gruppen durch Metalle und sogar durch Alkyle ersetzbar geworden sind. Damit verschwindet der letzte Schein einer Berechtigung für die oben erwähnte, von Freundler und Bérenger vorgeschlagene, chinoide Konstitutionsformel dieser Substanz, durch welche dieselbe aus der Klasse der Hydrazo-Verbindungen, in welche sie unzweifelhaft gehört, entfernt und analogielos isoliert werden würde.

Insofern ist allerdings das Verhalten dieser merkwürdigen Substanz nicht typisch, als sie die ihr als Hydrazo-Verbindung inwohnende intramolekulare Spannung meist in ganz anderer Weise betätigt, als dies die gewöhnlichen Hydrazo-Verbindungen tun. Zu den bei diesen so vielfach beobachteten Benzidin- und Semidin-Umlagerungen ist sie nicht befähigt. Zu den ersteren deshalb nicht, weil in ihr die *para*-Stellungen zur Hydrazo-gruppe besetzt sind, zu den letzteren wahrscheinlich deshalb nicht, weil die Besetzung dieser Stellen durch die stark elektronegativen Nitro-gruppen stattgefunden hat, durch welche notorisch eine starke Beeinflussung der Substitutionsverhältnisse des ganzen Systems erfolgt.

Daß durch eine solche Sachlage die Hydrazo-Verbindung gezwungen wird, ihre einmal vorhandene Reaktionsfähigkeit in der eigenartigsten Weise geltend zu machen, das wird auch durch unsere noch zu beschreibenden weiteren Beobachtungen bewiesen.

Verhalten des Dinitro-hydrazobenzols bei höherer Temperatur.

Wiederholt hatten wir die Beobachtung gemacht, daß das Dinitro-hydrazobenzol bei andauerndem Kochen seiner alkoholischen Lösung eine gewisse Zersetzung zu erleiden schien. Um diesen Vorgang etwas näher zu studieren, haben wir derartige Lösungen im Druckrohr auf höhere Temperaturen erhitzt. Zur Vorsicht wurde aus den Röhren vor dem Zuschmelzen die vorhandene Luft durch reinen Stickstoff verdrängt.

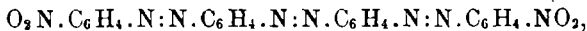
Es mag sogleich gesagt werden, daß die bei diesen Versuchen beobachteten Vorgänge sich als Umsetzungen des Hydrazo-körpers unter dem Einfluß der erhöhten Temperatur erwiesen. Der Alkohol beteiligt sich in keiner Weise an den chemischen Prozessen und wirkt lediglich als Lösungsmittel.

Es wurden jeweilig 10 g Dinitro-hydrazobenzol mit 50 ccm absolutem Alkohol übergossen und 7 Stunden lang unter langsamem Ansteigen der Temperatur bis auf 170° erhitzt. Die Rohre öffneten sich nach dem Erkalten ohne Druck, und ihr Inhalt bestand aus einer orangegelben Flüssigkeit, in welcher ziemlich große Krystalle von dunkelvioletter Farbe abgeschieden waren.

Die abfiltrierten und mit reinem Alkohol ausgekochten Krystalle (7.85 g aus 10 g) wurden mit einer reichlichen Menge (etwa 1 l) Benzol ausgekocht, wobei der größte Teil (6.05 g) in Lösung ging. Dieser erwies sich als Dinitro-azobenzol.

Der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Rückstand läßt sich durch Krystallisation aus Xylol oder besser Nitrobenzol rein gewinnen und bildet dann granatrote, sehr glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 294° gefunden wurde. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, welche bei vorsichtigem Verdünnen in braungelb übergeht.

Diese Substanz wurde durch die Analyse und die noch zu besprechenden Umsetzungen als Dinitro-trisazobenzol:



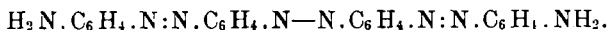
erkannt.

0.1956 g Subst.: 0.4322 g CO₂, 0.0644 g H₂O.

C₂₄H₁₆N₈O₄. Ber. C 59.95, H 3.36.

Gef. » 60.26, » 3.68.

Beim Kochen mit Alkohol und Natriumsulphhydratlauge erleidet diese Substanz, wie zu erwarten war, eine Reduktion. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst tiefrot, dann scheiden sich musivgoldartige, schimmernde Blättchen aus, welche aus Toluol umkrystallisiert werden können und einer sehr leicht oxydierbaren, ein schwer lösliches, violettes Chlorhydrat bildenden Base angehören, deren Analyse und Umsetzungen sie als einen Körper kennzeichnen, den man als Hydrazo-aminoazobenzol (*symm.* Di-[*p*-amino-azobenzol]-hydrazin) bezeichnen kann, weil in ihm zwei Moleküle Amino-azobenzol durch die Hydrazo-gruppe mit einander verkettet sind, genau so wie es mit zwei Molekülen Benzol im Hydrazobenzol der Fall ist:



H H

0.1971 g Sbst.: 0.4927 g CO₂, 0.0924 g H₂O.

C₂₄H₂₂N₈. Ber. C 68.17, H 5.25.

Gef. » 68.17, » 5.34.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Base, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Bei andauerndem Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumsulfhydrat wird sie glatt zu Diamino-azobenzol aufgespalten. Durch Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit gefälltem Quecksilberoxyd wird sie mit größter Leichtigkeit in das noch zu beschreibende Diamino-trisazobenzol verwandelt. Diese Reaktionen rechtfertigen zweifellos die oben gemachte Annahme über die Konstitution dieser eigentümlichen Substanz.

Das oben beschriebene Dinitro-trisazobenzol ist vor kurzem, als wir dasselbe schon seit längerer Zeit in Händen hatten, wie bereits erwähnt, auch von Green und Bearder beobachtet worden. Diese Forscher beschreiben ihr Produkt als sehr kleine, orangerote Krystalle vom Schmp. 285–286°. Unser Präparat schmolz scharf bei 294°, war gröber krystallisiert und vermutlich deshalb dunkler in der Farbe.

Bei der Herstellung des Dinitro-trisazobenzols war, wie oben angegeben, eine alkoholische Mutterlauge erhalten worden, welche ebenfalls untersucht werden mußte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verblieben 1.55 g eines rotbraunen Rückstandes mit eingesprengten gelben Nadeln. Diese letzteren erwiesen sich als *p*-Nitranilin. Die rotbraune Sustanz war eine Base, welche durch Überführung in das Chlorhydrat, Wiederabscheidung und Krystallisation aus Toluol rein erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 216°, mit Essigsäureanhydrid liefert sie ein in wolligen, orangeroten Nadeln anschließendes Acetyl-derivat vom Schmp. 245–246°. Durch Reduktion mit NaHS entsteht Diamino-azobenzol. Durch diese Daten ist sie charakterisiert als das bereits bekannte *p*-Nitroaminoazobenzol, welches von Nölting und Binder¹⁾ zuerst durch Umlagerung der aus Nitro-benzoldiazoniumchlorid und Anilin gewonnenen Diazoamino-Verbindung hergestellt wurde. Es kann auch nach dem Verfahren des D. R.-P. 88013 durch Nitrierung des Acetyl-amino-azobenzols gewonnen werden. Nach diesem Verfahren haben wir zum Vergleich ein Präparat hergestellt, welches sich mit dem aus Dinitro-hydrazobenzol gewonnenen als vollkommen identisch erwies. Zu allem Überfluß haben wir auch die Analyse ausgeführt.

¹⁾ B. 20, 3015 [1887].

0.2009 g Subst.: 0.4371 g CO₂, 0.0766 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₄N₂. Ber. C 59.45, H 4.16.

Gef. » 59.34, » 4.27.

Überblickt man die vorstehend geschilderten Resultate der Einwirkung einer höheren Temperatur auf Dinitro-hydrazobenzol, so zeigt sich auch hier wieder das Wesen des Vorganges als ein Zerfall unter gleichzeitiger Bildung von Oxydations- und Reduktionsprodukten der Muttersubstanz. Als ersteres tritt Dinitro-azobenzol uns entgegen, als Reduktionsprodukt finden wir *p*-Nitranilin in allerdings geringer Menge. Als Ergebnis einer Oxydation (der Hydrazogruppe) und Reduktion (einer der Nitrogruppen) müssen das Dinitro-trisazobenzol und Nitro-amino-azobenzol aufgefaßt werden. Das letztere ist besonders interessant dadurch, daß es die Übergangsstufe vom Dinitro-hydrazobenzol zum Diamino-azobenzol darstellt und durch sein Auftreten die am Eingang dieser Arbeit aufgeworfene Frage beantworten hilft, auf welche Weise wohl durch Reduktion eines Hydrazo-körpers eine Azoverbindung sich bilden könne? Die Möglichkeit dafür ist gegeben durch die außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Wasserstoffatome der Hydrazo-gruppe sich intramolekular verschieben und unter Rückbildung der Azogruppe zu Reduktionswirkungen verwenden lassen. Das Grundgesetz dieser Erscheinungen tritt schon beim Prototyp der ganzen Körperklasse, dem Hydrazobenzol, zutage, welches lediglich durch Erhitzen in Anilin und Azobenzol zerfällt. Hier muß aber in einem Teile des Hydrazobenzols die verkettende —N₂-Gruppe zerrissen werden, um den aus dem anderen Teil auswandernden Wasserstoff unterzubringen, während er bei den von uns studierten Vorgängen an nitrierten Hydrazo-verbindungen intramolekular zu Reduktionswirkungen an den Nitro-gruppen verwendet werden kann. Daß dies aber nicht immer zu geschehen braucht, das ergeben unsere Beobachtungen über das

Verhalten des Dinitro-hydrazobenzols gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Übergießt man Dinitro-hydrazobenzol mit etwa der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, so findet Erwärmung statt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wird bald vollständige Lösung erzielt. Man verdünnt die gelbe Lösung mit Wasser, wobei ein orangeroter Niederschlag sich ausscheidet. Abfiltriert, mit Salzsäure nachgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert, erweist sich derselbe als reines Dinitro-azobenzol, dessen Gewicht genau die Hälfte des Ausgangsmaterials beträgt.

Die andere Hälfte findet sich in der wäßrigen Lösung, aus welcher durch Ammoniak gelbe Flocken ausgefällt werden, die

ausschließlich aus *p*-Nitranilin bestehen. Irgend welche Nebenprodukte treten bei dem Vorgang nicht auf.

Hier begegnen wir also einer Zersetzung des Hydrazokörpers, welche der oben erwähnten Spaltung des typischen Hydrazobenzols streng analog ist. Genau die Hälfte des Hydrazokörpers verliert ihren Wasserstoff, und dieser wird verwendet, um die andere Hälfte unter Sprengung der Stickstoffkette zu reduzieren.

Dieser glatte Zerfall ist aber geknüpft an die Bedingung der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure, also an die Abwesenheit von Wasser. Ist dieses zugegen, so stellen sich wieder kompliziertere Vorgänge ein.

Verhalten gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure.

Das Benehmen des Dinitrohydrazobenzols gegen wasserhaltige Säuren wurde hauptsächlich unter Verwendung von Salzsäure studiert. Die Versuchsbedingungen können innerhalb weiter Grenzen variiert werden. Man kann das Ausgangsmaterial mit Alkohol und konzentrierter Salzsäure im Druckrohr etwa 5 Stunden auf 105° erhitzen oder dieselbe Mischung etwa dieselbe Zeit am Rückflußkühler kochen, man kann die Mengenverhältnisse stark verändern — der Vorgang ist immer derselbe: das Dinitrohydrazobenzol löst sich allmählich auf, dabei entsteht eine Rotfärbung, welche immer intensiver wird, und es beginnt eine Ausscheidung von Krystallen, durch welche die Mischung schließlich in einen dicken Brei sich verwandelt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und wäscht die gesammelten Krystalle aus. In der abfiltrierten Flüssigkeit ist irgend etwas Wesentliches nicht enthalten.

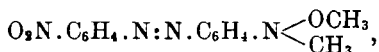
Die gewonnenen Krystalle sind nicht einheitlich, sie werden durch Behandlung mit verdünnter Kalilauge in einen in Alkalien löslichen und einen unlöslichen Anteil zerlegt. Der letztere (1.7 g aus 3 g Ausgangsmaterial) besteht, wie zu erwarten war, aus dem bei allen diesen Zersetzungen unseres Hydrazokörpers wiederkehrenden einen Reaktionsprodukt, nämlich Dinitro-azobenzol. Dagegen ist der alkalilösliche Teil von den bisher beschriebenen Körpern verschieden.

Die alkalische Lösung ist blau mit einem Stich ins Violette. Sie unterscheidet sich dadurch von den alkalischen Lösungen des Dinitrohydrazobenzols, welche eine reinblaue Färbung zeigen. Die letztere ist ein sogenanntes Nachtblau, welches auch bei künstlicher Beleuchtung blau bleibt, während die alkalische Lösung der neuen Verbindung im Licht einer Glühlampe vollkommen rot-violett wird.

Diese alkalische Lösung ist recht zersetzlich, sie muß daher so rasch wie möglich durch Essigsäure gefällt werden, wobei die neue

Substanz als amorpher, sehr voluminöser, roter Niederschlag ausfällt. Die Reindarstellung zum Zweck der Analyse ist uns infolge der großen Zersetzlichkeit nicht gelungen. Die Substanz ist leicht in Aceton mit rotgelber Farbe löslich. Durch Zusatz von verdünnter Kalilauge und Dimethylsulfat zu einer solchen Lösung gelang es uns, ein beständiges Methylierungs-Produkt zu erhalten, welches Rückschlüsse auf die Konstitution seiner Muttersubstanz gestattet.

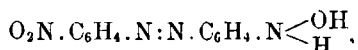
Dieses Methylderivat scheidet sich als ziegelroter, krystallinischer Niederschlag aus und wurde durch mehrfache Krystallisation aus Essigäther gereinigt. Es entpuppte sich dann als derselbe Körper, den wir schon bei der Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols erhalten und als ein [Dimethyl-hydroxylamino]-nitro-azobenzol,



erkannt hatten. Es erübrigt sich daher, hier nochmals nähere Angaben über diese Substanz und ihre Reduktion zu der zugehörigen Aminoverbindung, die wir auch mit dem auf diese Weise hergestellten Produkt als Identitätsnachweis vorgenommen haben, zu machen.

In den Mutterlauge dieser bei 186° schmelzenden Base fanden wir noch eine zweite, höchst ähnliche, deren vollkommene Reindarstellung uns aber nicht gelungen ist. Ihr Schmelzpunkt liegt unscharf bei 140—145°, und wir vermuten, daß dies die analoge, aber um eine Methylgruppe ärmere Substanz ist.

Die alkalilösliche Muttersubstanz dieser Basen betrachten wir auf Grund dieses Methylierungsversuches als Hydroxylamino-nitro-azobenzol,



für welches man ja wohl eine gewisse Zersetzlichkeit, aber auch die Fähigkeit, sich in Säuren sowohl wie in Alkalien mit intensiven Färbungen zu lösen, wird voraussetzen dürfen.

Außer der Methylierung dieses Körpers haben wir auch seine Reduktion (mit $\text{NH}_4\text{.SH}$) vorgenommen und dabei, wie erwartet, Diamino-azobenzol erhalten.

Aus der Tatsache, daß wir bei der im Anfang dieses Berichtes beschriebenen Methylierung des Dinitro-hydrazobenzols dieselbe Base erhalten haben, wie bei der Methylierung des Zersetzungsproduktes durch Salzsäure, berechtigt zu dem Schlusse, daß letztere intermediär auch dort entstanden war und somit auch in alkalischen Flüssigkeiten sich zu bilden vermag. In der Tat haben Green und Bearder in ihrer bereits zitierten, vor kurzem erschienenen Abhandlung ein Produkt von ganz ähnlichen Eigenschaften beschrieben, welches sie durch Einwirkung auf Alkali auf Dinitro-hydrazobenzol erhielten, für welches

sie jedoch eine andere Konstitution in Anspruch nehmen, deren Diskussion indessen uns nicht erforderlich scheint, so lange ein Beweis für die Identität beider Produkte fehlt.

Diamino-trisazobenzol.

Bei der Beschreibung der Darstellung des Diamino-azobenzols haben wir erwähnt, daß aus dem Rohprodukt des dort angegebenen Verfahrens beim Auflösen desselben in verdünnter Salzsäure eine braunschwarze Substanz zurückbleibt. Dieselbe erwies sich als das Chlorhydrat einer Base. Ihre Menge ist wechselnd, aber bei Einhaltung der gegebenen Vorschrift immer nur gering, doch bemerkten wir, daß dieselbe in einem gewissen Verhältnis zu dem im käuflichen Natriumsulphydrat nie ganz fehlenden Gehalt an Natriumsulfid zu stehen schien. Wir haben daher auch dieses Reagens auf Dinitrohydrazobenzol einwirken lassen und dabei die erwähnte Substanz als Hauptprodukt erhalten, während gleichzeitig die Ausbeute an Diamino-azobenzol entsprechend zurückging. Allerdings muß man, um dieses Ziel zu erreichen, gleichzeitig auch in stärker alkoholischer Lösung arbeiten.

10 g Dinitro-hydrazobenzol werden in 50 ccm 90-proz. Alkohol suspendiert und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nun fügt man portionsweise im Verlaufe von etwa 2 Stunden eine Lösung von 30 g krystallisiertem Natriumsulfid in 150 ccm 90-proz. Alkohol hinzu.

Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag (7.5 g) wird abgesaugt und zur Entfernung des vorhandenen Diamino-azobenzols mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Ammoniak in die freie Base verwandelt und diese aus Xylol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 5.6 g. Granatrote, feine Krystalle, welche bei etwa 280° schwarz werden und bei 294° schmelzen. Löslich in Xylol, Aceton, Pyridin mit orange- bis scharlachroter Farbe, in Schwefelsäure (Monohydrat) mit violetter Färbung, welche bei vorsichtigem Verdünnen durch Violett in grünliches Indigoblau übergeht. Bei der Reduktion mit Natriumsulphydrat liefert sie die bereits beschriebenen musivgoldartigen Schüppchen des Hydrazo-aminoazobenzols (*sym.*-Di-[*p*-amino-azobenzol]-hydrazin), welche durch geeignete Oxydationsmittel und langsam schon durch den Luftsauerstoff in die eben beschriebene Substanz zurück verwandelt werden.

0.1946 g Sbst.: 0.4882 g CO₂, 0.0872 g H₂O.

C₂₄H₂₀N₈. Ber. C 68.49, H 4.80.

Gef. » 68.40, » 5.01.

Mit Essigsäureanhydrid liefert die Base ihr in fast allen Lösungsmitteln höchst schwerlösliches Acetylderivat, dessen schimmernde, orange-

rote Blättchen bei 361° schmolzen und ohne weitere Rekrystallisation analysiert wurden.

0.1857 g Subst.: 0.4516 g CO₂, 0.0835 g H₂O.

C₂₈H₂₄N₈O₂. Ber. C 66.60, H 4.79.

Gef. » 66.33, » 5.03.

In Schwefelsäure löst sich die Acetylverbindung mit tief violetter Farbe, welche beim Verdünnen (wobei Verseifung eintritt) blau wird.

Die analytischen Daten in Verbindung mit der Bildungsweise und den Umsetzungen berechtigen uns, der hier beschriebenen Substanz die Konstitution eines Diamino-trisazobenzols:



zuzuschreiben. Eine weitere Bildungsweise des Körpers, welche wir aufgefunden haben, deutet im gleichen Sinne. Man kann ihn nämlich in reichlichen Mengen erhalten, wenn man das nach irgend einem der bekannt gewordenen Verfahren dargestellte *p*-Nitro-aminoazobenzol in der oben angegebenen Weise in alkoholischer Lösung mit Natriumsulfid reduziert.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit den durch die verschiedensten Hilfsmittel herbeiführbaren Umsetzungen des Dinitro-hydrazobenzols, welches durch dieselben als ein Körper von überaus labilem Gleichgewicht charakterisiert wird, der eine starke Tendenz zu einer intra- oder extramolekularen Umgruppierung seiner Bestandteile erkennen läßt. Die Vorgänge sind, je nach der gewählten Versuchsanordnung, sehr mannigfaltig, und es werden dabei verschiedene Substanzen erhalten, welche teils als Zerfalls-, teils auch als Kondensationsprodukte des Dinitro-hydrazobenzols aufgefaßt werden können.

Alle beobachteten Vorgänge lassen sich am ungezwungensten unter der Annahme deuten, daß das Dinitro-hydrazobenzol die ihm schon von Lermontoff und von Werner zugeschriebene Konstitution einer typischen Hydrazo-Verbindung besitzt, so daß die von anderen Forschern für diese Substanz in Vorschlag gebrachten sonstigen Konstitutionsformeln sich erübrigen.

Trotz seiner Natur als typische Hydrazo-Verbindung ist das Dinitro-hydrazobenzol infolge der in ihm enthaltenen Nitro-Gruppen und infolge ihrer Anordnung in den beiden *para*-Stellungen zur Hydrazo-Gruppe zu den sonst bei Hydrazo-Körpern auftretenden Benzidin- und Semidin-Umlagerungen nicht befähigt. Dagegen macht sich in ihm das labile Gleichgewicht durch die starke Tendenz zu einer Verschiebung der in der Hydrazo-Gruppe vorhandenen Wasserstoffatome bemerkbar, welche entweder zur Herbeiführung von Reduktionsvorgängen an den Nitro-Gruppen verwendet werden oder zur Spaltung der Hydrazo-Gruppe selbst in einem Teil des angewandten Materials. Der andere, den Wasserstoff abgebende Anteil wird dabei regelmäßig in das bei allen diesen Zersetzungen auftretende Dinitro-azobenzol verwandelt.

Auf diese Weise wird es erklärlich, daß bei der Einwirkung milder Reduktionsmittel auf Dinitro-hydrazobenzol als ausschließliches Produkt eine Azoverbindung, nämlich Diamino-azobenzol erhalten wird.

Charlottenburg, Technisch - chemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule, März 1912.

148. Wilhelm Manchot: Über die Verflüchtigung von Vanadinsäure durch Flußsäure.

(Eingegangen am 23. März 1912.)

Kürzlich haben die HHrn. Prandtl und Manz¹⁾ in diesen Berichten eine Mitteilung über die Einwirkung von Calciumfluorid auf Vanadinpentoxyd publiziert, welche zum Gegenstand den Nachweis hat, daß Vanadinpentoxyd mit Flußsäuredämpfen flüchtig ist. Diese Beobachtung, welche für die Analyse von Vanadinverbindungen natürlich von Bedeutung sein kann, ist richtig. Den Verfassern ist jedoch entgangen, daß sie bereits von meinem Mitarbeiter H. Fischer und mir in den »Annalen«²⁾ vor einigen Jahren publiziert worden ist, gelegentlich der Analyse von Vanadin-Silicium-Verbindungen, die wir dargestellt hatten. Auch haben wir bereits angegeben, wie man diesen, bei der Analyse sehr störenden Übelstand verhindern kann. Wir schrieben damals wörtlich S. 133:

»... bemerken wir, daß es notwendig ist, vor dem Glühen die Flußsäure völlig zu vertreiben. Im anderen Falle verflüchtigt sich Vanadinsäure. Wir fanden sie beim Abdampfen mit Flußsäure als dicken Beschlag auf dem Deckel der Platinschale. Wenn dagegen die Flußsäure vor dem Glühen durch Abdampfen mit Schwefelsäure völlig verjagt war, stimmte bei Kontrollversuchen mit bekannten Mengen das Gewicht des verbleibenden V_2O_5 genau mit dem angewandten überein.«

¹⁾ B. 44, 2582 [1911].

²⁾ A. 357, 133 [1907].