

## Über directe Substitutionsproducte des Azobenzols und ein asymmetrisches Triamidobenzol.

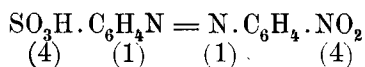
Von Prof. J. V. Janovsky.

(Mit 7 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. April 1884.)

In meiner im Jahre 1882 (s. d. Berichte) veröffentlichten Arbeit: „Über die Nitroderivate der Azobenzolparasulfosäure“ habe ich nachgewiesen, dass durch Nitrirung der Parasulfosäure des Azobenzols zwei Mononitrosäuren und durch fortgesetztes Nitriren eine Dinitrosäure gebildet wird. Die Stellungfrage dieser Dinitrosäure musste damals offen bleiben, weil bei der bedeutenden Anzahl der Dinitrosulfosäuren des Azobenzols (es gibt 64 Ortsisomerien) die Stellung erst dann bestimmt werden konnte, wenn die Stellung der Mononitrosäuren gekannt waren.

Die Stellung der Mononitrosäuren wurde von mir in der Abhandlung über Nitro- und Amidoderivate des Azobenzols (s. d. Berichte Jahrg. 1883, p. 714) festgestellt und nachgewiesen, dass beim Nitriren mit einer Salpetersäure von 1,40 V. G. vorwiegend eine Nitrosäure entsteht, die beim Abbau in Sulfanilsäure und Paraphenylendiamin zerfällt, somit der Formel



entspricht.

Da nun eine Bestimmung der Stellung einer Dinitrosulfosäure, welche bei directer Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure resultirt, wegen der vielen Isomerien unmöglich war, so studirte ich erst den Einfluss der Salpetersäure auf die oben erwähnte Paranitroparasulfosäure, bei welcher die Anzahl der Isomerien bedeutend geringer war (4), um dieselbe dann mit der durch directe Nitrirung erhaltenen zu vergleichen.

Um Jeden der Mühe zu überheben, sich die vielen Isomerien berechnen zu müssen, seien dieselben in Folgendem aufgezählt:

In erster Reihe ist zu berücksichtigen, dass die Monosulfosäure des Azobenzols drei Isomerien besitzt, von denen eine (1,4) bekannt. Durch Eintritt eines Elementes oder einer von der Sulfogruppe verschiedenen Gruppe wächst die Anzahl der Isomerien auf 18.

Bezeichnen wir die Kerne mit I und II und nehmen an, dass die Sulfogruppe in I steht, die Nitro- (oder andere) Gruppe in II, so resultiren für die Ortho-, Meta- und Parasulfosäure je drei Isomerien im Kerne II, also zusammen 9 Isomerien. Tritt die substituierende Gruppe neben der Sulfogruppe in den Kern I, so erhalten wir für die Sulfogruppe in der Orthostellung die Isomerien: 1,2,3 — 1,2,4 — 1,2,5 — 1,2,6, wobei die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in 2 zu denken ist; für die Sulfogruppe in 3 (also Meta-stellung) die Isomerien: 1,3—2, 1,3—4, 1,3,—5, endlich wenn die Sulfogruppe in der Parastellung steht die Isomerien: 1,4—2 (identisch mit 1,4—6) und 1,4—3 (identisch mit 1,4,—5) — zusammen also 18 Isomerien.

Die Dinitrosulfosäuren besitzen 64 Isomerien; die erste Art derselben entsteht, wenn die Sulfogruppe im Kern I, die Nitrogruppen im Kern II sind, und zwar für die Sulfogruppe in der Orthostellung sind im zweiten Kerne 6 Isomerien möglich, somit für drei Stellungen der Sulfogruppe 18 Isomerien, die zweite Art der Isomerien entsteht, wenn eine Nitrogruppe im Kern II, die andere aber neben der Sulfogruppe im Kern I sich befindet. Die Stellung der Sulfogruppe und Nitrogruppe zur Azogruppe ist dann:

für die Sulfogruppe in der Orthostellung ( $\text{N}=\text{N}$  in

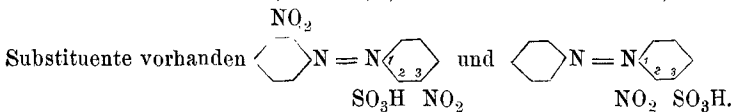
der Stellung 1) gedacht = 1,2,3 — 1,2,4 —

1,2,5, — 1,2,6 . . . . . = 4 Isomere,

für die Sulfogruppe in der Metastellung = 1,3,2<sup>1</sup>

— 1,3,4, — 1,3,5 — 1,3—6 . . . . . = 4 Isomere,

<sup>1</sup> Die Stellungen 1, 2, 3 und 1, 3, 2 sind hier nicht identisch, weil drei

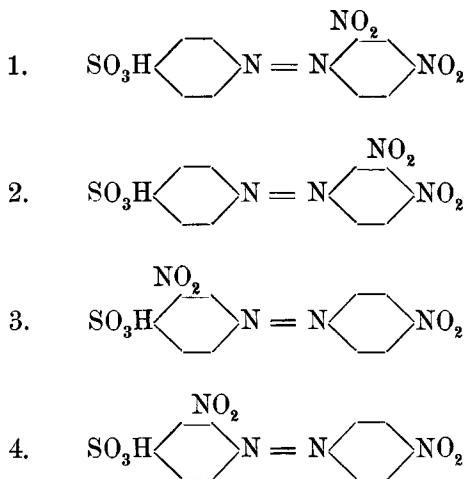


schliesslich für die Sulfogruppe in der Parastellung  
 = 1, 4, 2 (identisch mit 1, 4—6) und 1, 4, 3  
 (identisch mit 1, 4—5) . . . . . = 2 Isomere,  
Summe 10 Isomere.

Da nun ebenfalls die Nitrogruppe im Kerne II in drei Stellungen möglich ist, so ist die Zahl der Isomeren = 30.

Die dritte Art der Isomerie entsteht dann, wenn beide Nitrogruppen neben die Sulfogruppe in den Kern I treten; es sind, wie leicht verständlich, 16 Isomeren denkbar, und zwar 6 für die Orthostellung, 6 für die Metastellung und 4 für die Parastellung der Sulfogruppe. Die Anzahl der möglichen Isomeren ist somit  $18 + 30 + 16 = 64$ .

Wie oben erwähnt, beschränkt sich die Anzahl wesentlich im vorliegenden Falle dadurch, dass ich von der Parasulfosäure und für die Dinitroproducte von der Parasulfoparanitrosäure ausging. Aus der letzteren sind nur folgende vier Isomeren möglicherweise zu erhalten.



Die Dinitrosäure erhält man durch Erhitzen<sup>1</sup> der Paranitrosulfosäure mit der  $4\frac{1}{2}$ fachen Menge einer Salpetersäure von 1,48 — 1,50 V. Gewicht; wird die Lösung nachher mit Wasser gemischt, circa 2 Volume, so erstarrt das Ganze zu einem Magma

<sup>1</sup> Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, bis das Kalisalz (unter dem Mikroskope) nicht mehr tafelförmig, sondern in Nadeln krystallisirt.

von Krystallen; durch Umkrystallisiren und starkes Einengen (unter stetigem Wasserzusatz, um die Salpetersäure möglichst zu entfernen) wird die Säure gereinigt. Ihre Formel durch Analysen festgestellt ist,  $C_{12}H_7(NO_2)^2 \cdot N_2SO_3H$ . Das Wasser konnte nicht bestimmt werden.

Der Schwefelgehalt der Säure wurde = 9,06 statt 9,09,  
 der Stickstoffgehalt = 12,22 „ 11,93  
 gefunden.

Die Salze der Säure sind sehr schwer im Wasser löslich und krystallisiren nur in mikroskopischen Krystallen.

Das Kaliumsalz fällt in gelben Krystallen, ebenso das Natronsalz und wäre die Säure als Reagenz auf Alkalien der Pikrinsäure jedenfalls vorzuziehen. Versuche zu diesem Zwecke über die Löslichkeit sind im Gange und werde ich die Resultate später veröffentlichen.

Die Säure krystallisirt sich in Formen wie beistehende Figur 1 entweder in abgerundeten Nadeln, oder, wenn die wässrige Lösung stark eingengt, oder aber, wenn man die ausgebrei-

Fig. 1.

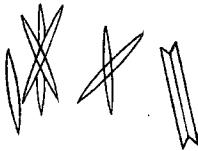
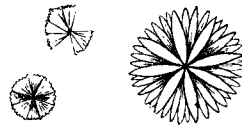


Fig. 2.



tete concentrirte Lösung stehen lässt, in strahligen Krystallen (Fig. 2), welche im polarisirten Lichte lebhaft gefärbt erscheinen.

Das Kaliumsalz fällt in Form eines fein krystallinischen perlmutterglänzenden gelben Niederschlages heraus; an der Luft getrocknet verliert es 5,28—5,40 Procent Wasser beim Erhitzen auf 140° C.

Die Kaliumbestimmung ergab im Mittel 10,02 (und zwar 9,80 bis 10,24 Procent) = statt 10,00 Procent.

Die Wassermenge ist grösser als 1 Molekül Wasser, entspricht = (theor. 4,46).

Die Formel =  $C_{12}H_7(NO_2)^2 \cdot N_2 \cdot SO_3Ka + aq$ .

Unter dem Mikroskope zeigt es feine, im polarisirten Lichte ungefärbte Nadeln.

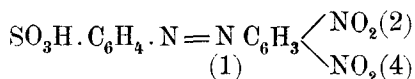
Das Bariumsalz ist ein gelber Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich und nur schwierig aus heissem Wasser unkrystallisirbar ist. Dasselbe liefert bei der Analyse: 16,28 Baryum statt 16,33; es krystallisirt unter dem Mikroskope in warzenförmigen Krystallen.

Die Formel ist  $(C_{12}H_7(NO_2)^2 \cdot N_2 \cdot SO_3)_2Ba$ .

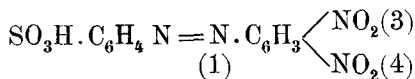
Das Natronsalz krystallisirt mikroskopisch in feinen platten Nadeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Wird die Dinitrosäure reservirt abgebaut, so liefert sie ein stark gelb färbendes Product, dessen Untersuchung ich mir vorbehalte.

Bei völligem Abbau liefert die Säure Sulfanilsäure, somit sind nur zwei Isomerien möglich, und zwar die auf pag. 3 mit 1. und 2. bezeichneten; der Abbau war mir aber besonders darum wichtig, weil ich zu einem asymmetrischen Triamidobenzol auf diesem Wege gelangen konnte, einem Triamidobenzol, dessen Stellung a priori bekannt und zwar 1, 2, 4 (mit 1, 3, 4 identisch), gleichgiltig ob ich die Säure



oder die Säure



reducirte.

Mit Sicherheit ist bislang nur das benachbarte Triamidobenzol 1, 2, 3 von Hr. Salkowski (Ann. d. Ch. 163, p. 23) dargestellt worden, durch Erhitzen der Triamidobenzoësäure. Über das asymmetrische ist nur bekannt, dass es aus  $\alpha$ -Dinitranilin entsteht, die Reactionen jedoch sind in der Abhandlung nicht angeführt.

A. W. Hofmann hat dasselbe nicht durch Reduction des Dinitranilins (1, 3, 4) erhalten können, sondern nachgewiesen, dass Dinitranilin beim Abbau Phenylendiamin (para) liefert.

Durch Abbau der Dinitroazobenzolparasulfosäure entsteht jedoch ein Triamidobenzol. Der Abbau wurde mit Zinn und Salzsäure ausgeführt, die Masse unter den üblichen Cautelen ein-

gedampft und zuerst mit wenig Wasser behandelt, wobei die Hauptmenge der Sulfanilsäure zurückblieb, die umkrystallisirt und bestimmt wurde. Dieselbe ist übrigens mikroskopisch nicht zu verwechseln, wie auch sich ihr Verhalten gegen Bromwasser gut charakterisirt.<sup>1</sup>

Die Salzsäure-Base wurde mit Kaliumcarbonat frei gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten in das Hydrochlorat überführt; dasselbe krystallisirt in schönen sich leicht roth färbenden Nadeln. Durch Destillation des reinen Hydrochlorates mit Kaliumcarbonat lässt sich die Base rein darstellen. Dieselbe erstarrt in der Vorlage zu strahligen Krystallen, die sich leicht verfärben. Der Schmelzpunkt wurde zu 132—133° C. gefunden.

Die Base (aus dem Hydrochlorat rein dargestellt) gab bei der Verbrennung einen niedrigeren Stickstoffgehalt 33,08 (statt 34,14), da ich bis jetzt nicht genügende Quantitäten hatte, um sie durch Umkrystallisiren zu reinigen. Die Reactionen der Base sind sehr charakteristisch. Rein ist sie vollkommen weiss, verfärbt sich leicht und wird röthlich.

Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid und Kaliumchromat färben die reine (destillirte) Base grün (smaragdfarbig). Diese Reaction ist höchst empfindlich und gelingt mit 1 Mgr. Base in 10 CC. Wasser; die unreine Base wie auch das Hydrochlorat färben Oxydationsmittel zuerst violett dann grün. Platinchlorid fällt bei Zusatz von Alkohol ein krystallinisches gelbrothes Pulver.

Das Hydrochlorat krystallisirt in langen Nadeln oder auch aus concentrirter Lösung in concentrisch gruppirten feinen Nadeln; es färbt sich an der Luft braunroth.

Aus der Synthese geht hervor, dass die Base die Stellung 1, 2, 4<sup>2</sup> hat, also ein asymmetrisches Triamidobenzol ist.

Von dem in den Ann. d. Chemie Bd. 163, p. 23, von Herrn Salkowski beschriebenen Triamidobenzol unterscheidet es sich wohl durch die oben angeführten Reactionen<sup>3</sup> und Schmelzpunkt

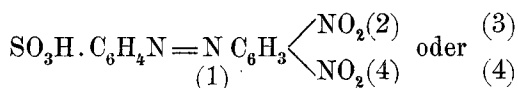
<sup>1</sup> Sie liefert Tribromanilin mit Bromwasser, Schm. p. 119.

<sup>2</sup> Dieses Triamidobenzol müsste identisch sein mit dem aus den Chrisoidin dargestellten, Jahresb. 1877, p. 490, über dessen Reactionen die Abhandlung keinen Aufschluss gibt.

<sup>3</sup> Das benachbarte Triamidobenzol wird mit Ferichlorid violett, dann braun und Nitroschwefelsäure dunkelblau. Schmelzp. = 103° C.

wesentlich — über das zweite Triamidobenzol, welches Herr Salkowski aus Dinitranilin erhielt, gibt er in der Abhandlung (Annal. d. Chemie, Bd. 174, p. 266) nichts Näheres an und hat weder den Schmelzpunkt noch irgend welche Reactionen dort erwähnt. Das von mir erhaltene asymmetrische Triamidobenzol entspricht dem von den Herren Barth und Schreder erhaltenen Oxyhydrochinon 1, 2, 4. — Über die weiteren Reactionen der Base behalte ich mir vor, später zu berichten.

Aus Obigem erhellt, dass nur noch zwei Formeln für die Dinitrosulfosäure möglich sind, entweder die Formel



da beide beim Abbau dasselbe Triamidobenzol geben müssen.

Die zweite Formel erscheint mir wahrscheinlicher nach dem Verhalten der Azoverbindungen gegen Salpetersäure. Ich habe nachgewiesen, dass bei der Nitrirung der Azobenzolparasulfosäure vorwiegend Paranitroparasulfosäure neben Metanitrosulfosäure entsteht.

Durch directes Nitriren der Azobenzolsulfosäure mit 1,48<sup>er</sup> Säure entsteht die von mir oben beschriebene Dinitrosäure fast ausschliesslich (Ausbeute 97 Procent), so dass anzunehmen ist, dass die Para- und Metanitrosäure dieselbe Dinitrosäure geben, deren Stellung im zweiten Kerne desshalb 1, 3, 4 (N in 1.) sein müsste. Sicher kann dies aber nur durch reservirten Abbau festgestellt werden und sind diesbezügliche Versuche im Gange.

Um übrigens den Verlauf der Reactionen und den Eintritt der Nitrogruppen in Azoverbindungen zu studiren, habe ich das von Laurent und Gerhardt beschriebene Nitro- und Dinitroazobenzid dargestellt. Man erhält es am besten durch vorsichtiges Nitriren des Azobenzols mit einer Säure von 1,51 V. G. Die Trennung des Mono- und Dinitroproductes gelingt leicht mit Essigsäure oder besser Aceton, letzteres löst das Mononitroazobenzol schon in der Kälte, während Dinitroazobenzol fast ganz ungelöst bleibt. Letzteres krystallisirt auch in siedendem Aceton in prachtvollen orangerothen Nadeln. Das Mononitroproduct aus kaltem Aceton und Alkohol in gelben Nadeln.

Durch Sulfirung des Mononitroazobenzols glaubte ich die Paranitrosäure des Azobenzols zu erhalten, es entstehen aber andere Producte, mit deren Untersuchung ich eben beschäftigt bin; jedenfalls ist es nicht gleichgiltig für die Stellung, welche Säure zuerst reagirt. Diestellungsfrage des Nitroazobenzols muss ebenfalls zuerst sichergestellt werden und gedenke ich in nächster Zeit darüber zu berichten.

### Monobromparasulfosäure des Azobenzols.

Die directen Substitutionsproducte des Azobenzols mit Brom hat Werigo<sup>1</sup> eingehend untersucht und unter anderen auch eine Dibromazobenzolsulfosäure beschrieben. Monosubstitutionsproducte sind nicht bekannt.

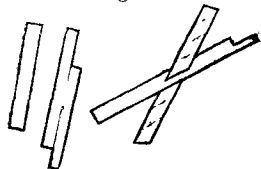
Da durch Einwirkung von Brom und Hallogenen überhaupt nur symmetrische Disubstitutionsproducte entstehen und auch auf anderem Wege, wie durch Oxydation substituierter Amine und Reduction substituierter Nitrokörper nur solche gebildet werden können, ging ich von der Azobenzolparasulfosäure aus. Durch Bromiren der Azobenzolparasulfosäure unter Wasser mit 1 Molekül Brom entsteht eine, beim Verdünnen herauskrystallisirende Säure, die äusserlich eine grosse Ähnlichkeit mit der Parasulfosäure besitzt; bei langsamer Krystallisation aber scheidet sie sich in feinen Nadeln ab, während die Parasulfosäure in sechsseitigen Blättern krystallisirt.

Fig. 3. Unter dem Mikroskope sind die Säuren ganz



verschieden, die Azobenzolparasulfosäure wie Fig. 3, die Bromazobenzolparasulfosäure wie Fig. 4. Die Säure ist, getrocknet, goldgelb, glänzend und in heissem Wasser leicht löslich.

Fig. 4.



Die Analyse der bei 130° C. getrockneten Säure ergab Brom = 24,06 statt 23,46 — und erklärt sich der höhere Bromgehalt dadurch, dass die Säure leicht Bromwasserstoff zurtückhält. Der Schwefelgehalt war = 8,88 statt 9,39. Die lufttrockene Säure gab Wasser (direct bestimmt)

<sup>1</sup> S. A. 135. p. 178, 165, p. 189.



= 13,448 statt 13,670 für 3 aq. und ergibt sich daraus die Formel:  $C_{12}H_8BrN_2 \cdot SO_3H + 3 aq.$

Dampft man die Lösung der Säure ein, ohne dass früher der bei der Darstellung entstehende Bromwasserstoff entfernt wurde, so färbt sich die Lösung braun und setzt eine lachsfarbige in Wasser kaum lösliche Bromhydrazosulfosäure ab.

Die Salze der Monobromazobenzolparasulfosäure krystallisiren sehr gut, sind in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Das Kaliumzalz scheidet sich beim Neutralisiren der Säure als seideglänzender Niederschlag aus, der orangegelb

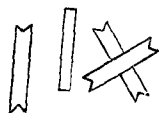
Fig. 5.



gefärbt ist. Beim Umkrystallisiren erhält man sehr gut ausgebildete Blättchen beistehender Form, Fig. 5.

Der Kaliumgehalt ist 10,26 (th. 10,30), der Wassergehalt 0,12 gefunden worden; das Salz krystallisirt wasserfrei und besitzt die Formel:  $C_{12}H_8BrN_2 \cdot SO_3Ka.$

Fig. 6.



Das Natronsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden orangegelben Nadeln wasserfrei und enthält Natrium = 6,06 (statt 6,32), es entsteht selbst in verdünnten Lösungen von Natriumsalzen als feiner Niederschlag.

Das Baryt und Calciumsalz sind in Wasser, selbst in kochendem, nur sehr schwer löslich und krystallisiren mikro-

Fig. 7.



skopisch in feinen Nadeln, die zu Warzen gruppirt sind; sehr charakteristisch sind das Zinksalz und Bleisalz, ersteres krystallisirt in Blättern, die in heissem Wasser leicht löslich sind; die Form ist wie in beistehender Figur 7.

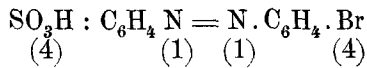
Die Löslichkeitsbestimmungen konnten bislang wegen Mangel an Materiale nicht ausgeführt werden.

Die Bromazobenzolparasulfosäure ist eine sehr starke Säure und deplacirt Salzsäure und Salpetersäure aus den Alkaliverbindungen derselben leicht in der Kälte — in der Wärme werden aber ihre Salze zersetzt.

Bei völligem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert die Säure Sulfanilsäure und ein Bromamidobenzol. Behufs Reindarstellung

des letzteren wurde der von Salzsäure möglichst befreite Rückstand mit Kalilauge übersättigt und mit Wasserdampf überdestillirt. Das Bromamidobenzol geht milchig über, erstarrt aber zu weissen Nadeln, die sich an der Luft röthen. Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Productes war: 63,5 — 64,0 ° C., somit ist das Bromamidobenzol in der Stellung 1, 4.<sup>1</sup>

Die Bromsulfosäure des Azobenzols, die durch directe Bromirung entsteht, entspricht somit der Formel



Schliesslich fühle ich mich verpflichtet Herrn Assistenten K. Tollich und Herrn R. Ch. Centner für die bereitwillige Hilfe bei dieser Arbeit meinen Dank auszusprechen.

---

<sup>1</sup> Siehe Beilstein p. 878. Ortho. Schmp. = 31—51·5° C.  
 Meta        „        = 18—18·5° C.  
 Para        „        =        63·5° C.

---