

Über die Reductionsproducte der Nitroazokörper und über Azonitrolsäuren.

(Zweite Folge.)

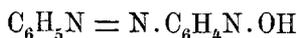
Von Prof. J. V. Janovsky.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1885.)

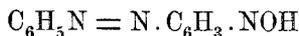
In der ersten Arbeit über die Azonitrolsäuren beschrieb ich eine durch theilweisen Abbau der Nitrogruppe im Paranitroazobenzol erhaltene Nitrolsäure, deren Formel noch offen blieb, da ich nicht genügendes Analysenmaterial in der dazu gehörigen Reinheit besass. Die Fortsetzung der Arbeit, welche ich mit Herrn Leopold Erb durchführte, ergab, dass die Säure thatsächlich nur eine N.OH-Gruppe besitzt; die Analyse der Säure ist:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	67·90	67·92
Wasserstoff	4·42	4·71

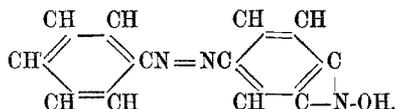
Die letztere Formel ist berechnet auf $C_{12}H_{10}.N_3.O$. Es ist aber die Formel $C_{12}H_9N_3.O$ nicht ausgeschlossen, die 68·19 Kohlenstoff und 4·26 Wasserstoff erfordern würde; über die Constitution der Nitrolsäure können wir bislang nicht ein entscheidendes Urtheil abgeben; der ersten Formel nach würde die Nitrolsäure (wie wir auch schon in der früheren Abhandlung angenommen):



sein, nach der zweiten Formel:



also eine den Hydroxamsäuren sich nähernde Constitution besitzen



Wir behalten uns vor, die in dieser Richtung angestellten Versuche seinerzeit zu veröffentlichen.

Die Stellungenfrage der Säure ist durch die Genesis erledigt, da im Nitroazobenzol die Stellung der Nitrogruppe zur Azo-Gruppe 4 : 1 ist.

Durch totalen Abbau der Seitenkette zur Amidogruppe stellten wir ein Amidoazobenzol dar, welches auch G. Schmidt¹ aus Nitroazobenzol erhielt, jedoch nicht näher beschrieb; es erschien uns die Untersuchung umso wichtiger, als gerade in der Abhandlung Schmidts die Schmelzpunkte als verschieden angegeben wurden und das Rothwerden mit Säuren doch nicht charakteristisch genug ist, da es ja allen Amidoazokörpern eigen ist. Wir stellten sehr viele Salze dar und versuchten auch durch andere Reactionen das erhaltene Amidoazobenzol mit dem zu vergleichen, welches aus Diazoamidobenzol durch Umlagerung, beziehungsweise aus Amidobenzol mit salpetriger Säure entsteht. Bei der Vergleichung ergaben sich nun folgende Resultate:

Amidoazobenzol aus <i>p</i> -Nitroazobenzol	Amidoazobenzol aus Diazoamidobenzol
krystallisirt in goldgelben bis orange gelben Nadeln aus Petroleumäther oder auch verdünntem Alkohol	ebenso
der Schmelzpunkt ist 123° C.	123° C. ²⁾
das Hydrochlorat bildet rothe Nadeln mit bläulichem Schimmer unter dem Mikros- kope blassroth	purpurroth mit blauem Reflex, unter dem Mikroskope roth

¹ Berl. Berichte 5, p. 480.

² In der ersten Abhandlung ist bemerkt, dass die Schmelzpunkte verschieden gefunden wurden — das reine vielfach umkrystallisirte Product zeigt aber den Schmelzpunkt 123 corrigirt.

Amidoazobenzol aus
p-Nitroazobenzol

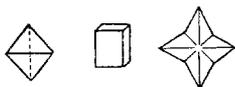
Amidoazobenzol aus
Diazoamidobenzol

das Sulfat sehr kleine rothe
Nadeln

deutliche purpurrothe Nadeln

das Nitrat krystallisirt in gold-
glänzenden Plättchen unter
dem Mikroskope

gelbe Plättchen unter dem Mi-
kroskope



das Oxalat rothgelbe glän-
zende Blätter

goldgelbe Blätter (monoklin),
aber leichter löslich als das
erste

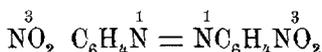
die Weinsäuren, Bernsteinsäuren, Benzoësauren Salze sind gleich. Silberlösung fällt das erste braun und reducirt — das zweite goldbraun in charakteristischen Plättchen.

Kaliumbichromat und Schwefelsäure liefert mit beiden Chinon. Es ist wohl ausser Zweifel, dass beide Amidoazobenzole identisch sind; wenn auch die Nitrates und Oxalates verschieden von uns gefunden wurden, so ist dies allein nicht ausschlaggebend, da ja bekanntlich oft geringe Mengen von Verunreinigungen die Krystallform ändern können und die Reindarstellung des Nitroazobenzol, wegen der ihm anhaftenden Öle (Metadinitroazobenzol) äusserst schwierig ist. Das Amidoazobenzol (*b*) wurde von uns chemisch rein in prachtvollen Krystallen erzeugt und verwendet.

Das von uns in der ersten Abhandlung erwähnte rothe Öl, welches als Nebenproduct bei der Nitrirung von Azobenzol auftritt, erwies sich bei eingehendem Abbau der Nitrogruppe als ein Dimetadinitroazobenzol, es gab wie schon früher bemerkt nur Metaphenylendianin (Schmelzpunkt 63° C.) und bei der Elementaranalyse

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	52·91	52·94%
Wasserstoff	2·95	2·94

welche Resultate fast absolut der Formel $C_{12}H_8N_2 \cdot (NO_2)^2$ entsprechen. Das rothe Öl entspricht somit der Structur

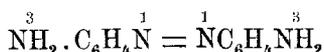


Dieses Öl erstarrt bei längerem Stehen zu einer breiigen Masse, die aber selbst unter dem Mikroskope keine Krystalle erkennen lässt. Durch theilweise Reduction des Metadinitroazobenzols erhielten wir eine halbfeste Nitrolsäure, die sich in Alkalien in der Wärme mit prächtig violettblauer Farbe löst. Die Analyse erwies ebenfalls nur eine Nitrolgruppe.

Wird die alkoholische, siedende Lösung mit Amonhydro-sulfid so lange reducirt, bis Alkalien nicht mehr eine Blaufärbung, sondern eine intensiv chromgrüne Färbung geben, so hat die Lösung ohne Alkalizusatz eine goldbraune Farbe.

Die Reduction der beiden Nitrogruppen zu Amidogruppen ist beendet, wenn Alkalien eine graubraune Färbung erzeugen. Wird in diesem Moment die Lösung mit Salzsäure gefällt und zwar nur mit der zur Neutralisation nöthigen Menge, so fällt das Amidoprodukt gelbroth heraus.

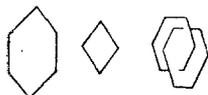
Dasselbe, welches seiner Genesis nach das Metadiamidoazobenzol



ist, wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Krystallen erhalten, die unter dem Mikroskop sich als breite Nadeln zeigen, die lebhaft mit grünlichem Reflex schimmern; aus Petroleumäther krystallisirt dasselbe in Blättchen.

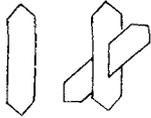
Aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser die Base in Nadeln. Salzsäure löst mit prächtig rother Farbe. Sämmtliche Salze des Metadiamidoazobenzols wurden durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit den betreffenden Säuren dargestellt.

Das Hydrochlorat krystallisirt aus wässriger Lösung, wie aus sehr verdünntem Alkohol in rhombischen Blättchen, die mikroskopisch wie beistehende Figur aussehen. Das Sulfat ist in Wasser sehr



schwer löslich und gelatiniren heiss concentrirte Lösungen beim

Erkalten; die Krystalle sind Nadeln von blassrother Farbe. Das Nitrat krystallisirt in grossen sechseckigen Tafeln, welche gelb-



roth sind, und eine Combination von $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty$ und $\bar{P} \infty$ sind. Das Oxalat krystallisirt aus heisser Lösung in langen, glänzenden Nadeln, welche sternförmig durchwachsen sind.



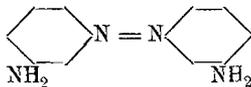
Das Acetat ist sehr charakteristisch, dasselbe krystallisirt in gekrümmten, sehr dünnen, sichelförmigen rothen Nadeln.

Salpetersaures Silber fällt einen röthlich braunen Niederschlag, der in heissem Wasser löslich und beim Erkalten in metallglänzenden grossen grauen Blättern sich abscheidet.

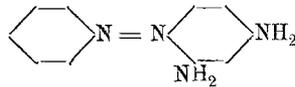
Ferrichlorid färbt zuerst roth und giebt beim Kochen eine braune, nach und nach dunkel werdende Trübung.

Kaliumbichromat färbt in der Kälte dunkler, bei Zusatz von Schwefelsäure färbt sich die Flüssigkeit braun. Kaliumnitrit und Essigsäure wirkt diazotirend.

Das vorhin beschriebene Diamidoazobenzol ist also ein symmetrisches Isomer des bekannten Chrysoïdins, welches durch Condensation von Diazobenzolchlorid mit Metaphenylendiamin erhalten wird, wie aus folgenden Formeln ersichtlich:

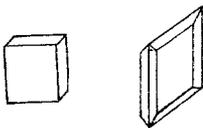


Meta-diamidoazobenzol,

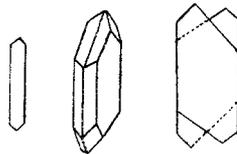


Chrysoïdin (wie dessen Formel angenommen wird)

Dieses Diamidoderivat färbt Wolle und Seide schön gelb. Beim Nitriren des rothen Öls mit überschüssiger rauchender Salpetersäure in der Kälte entstehen zwei Nitroderivate, die fest sind, wovon eines in Eisessig schwer, das andere leichter löslich ist. Die Krystalle haben beifolgende Form:



Schwer lösliches Nitroderivat.

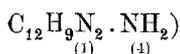


Leichter lösliches rothes Nitroderivat.

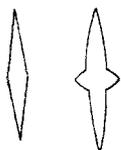
Die Krystalle des gelben Nitroderivates sind in Alkohol und Aceton sehr schwer (selbst in der Hitze) löslich und geben mit Schwefelammonium und Kaliumhydroxyd keine Blaufärbung, sondern eine smaragdgrüne Färbung, welche beim andauernden Kochen in Braun übergeht.

Das aus der Mutterlauge des gelben Nitroderivates krystallisirende zweite Product ist orangeroth und krystallisirt aus Eisessig in prächtigen brillantglänzenden monoklinen Prismen. Mit alkoholischer Kalilösung, sowie auch Amonhydrosulfid reducirt es sich sofort — mit ersterem Reagenz zu einem blauen Alkalisalz einer Nitrolsäure, mit letzterem zu einem Amidodderivat. Die Analysen dieser Substanzen, deren Stellung von uns noch nicht bestimmt wurde, folgen bald.

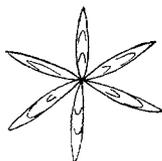
Durch theilweisen Abbau des *p*-Dinitroazobenzol entsteht eine schon früher von uns beschriebene Nitro-Nitrolsäure, durch fortgesetzte Reduction ein dem Chrysoidin ebenfalls isomeres Diparadiamidoazobenzol, welches früher nicht erhalten werden konnte. Dieses entsteht dann, wenn Amonhydrosulfid in die heisse alkoholische Lösung (die mit etwas Aceton versetzt ist) des Dinitroazobenzols eingetragen wird und dann solange gekocht wird, bis die Blaufärbung mit Alkalien verschwindet. Setzt man nun zur Neutralisation Salzsäure zu, ohne aber dass eine Lösung des entstandenen gelben Niederschlages eintritt, so fällt das Diamidoazobenzol heraus. Dasselbe ist nicht identisch mit dem so genannten Diphenin (Diparamidohydroazobenzol). Bei Überschuss der Salzsäure löst sich der Körper zu dem Hydrochlorat ($C_{12}H_8N_2 \cdot [NH_2]^2 \cdot 2HCl$), welches aber von dem gebildeten Amonchlorid nur durch absoluten Alkohol sich trennen lässt. Das durch Ausfällung mit Salzsäure dargestellte Diamidoazobenzol fällt als gelbes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung scheidet Wasser das Amidoproduct in verfilzten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt wurde bestimmt zu $142^\circ C$. Aus Alkohol krystallisirt es in mikroskopischen Blättchen, bei langsamem Erkalten einer heiss gesättigten Lösung in goldglänzenden flachen Nadeln. Aus siedendem Petroleumäther ebenfalls in orange gelben Nadeln, die dem gewöhnlichen Amidoazobenzol



ähnlich sind. Das Hydrochlorat krystallisirt in schönen dunkelrothen Plättchen mit grünem Reflex. Das Sulfat, welches in Wasser schwer löslich ist, krystallisirt in undeutlichen Warzen, das Nitrat sehr charakteristisch in flachen Nadeln und Durchwachsungsgestalten — bei langsamem Erkalten schiessen grosse Blätter an.



Das Oxalat bildet sternförmig durchwachsen, mit sphärischen Kanten versehene Nadeln, welche roth sind und unter dem Mikroskope lebhaft polarisiren.



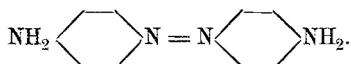
Das Acetat in sehr feinen, rothen, durchwachsenen Nadeln. Salpetersaures Silber erzeugt einen goldbraunen Niederschlag, der beim Erhitzen in Wasser löslich ist und dann beim Er-

kalten in sehr langen, biegsamen, dünnen Nadeln krystallisirt.

Diese Silberreaction scheint allen Amidoazobenzolen eigen zu sein; bekanntlich giebt das Amidoazobenzol, welches aus Anilin dargestellt wird, ebenfalls mit Silbernitrat einen goldgelben, blätterigen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt in der Kälte roth, beim Erhitzen wird die Lösung braunschwarz. Kaliumbichromat und Schwefelsäure färbt intensiv weinroth (bordeauxroth) und entwickelt reichlich Chinon.

Acetylchlorid liefert ein in gelben Krystallen sich abscheidendes Acetylderivat. Die Constitution des Diamidoazobenzols, da es aus Diparadinitroazobenzol entsteht, ist:



Der Körper färbt Seide prächtig gelb und ist das zweite symmetrische Isomer des Chrysoïdins.

Behandelt man das Mononitroazobenzol mit kalter rauchender Salpetersäure, so entsteht nicht, wie zu erwarten war, Dinitroazobenzol, sondern ein Trinitroproduct, welches auch bei der Behandlung von Azobenzol mit warmer Salpetersäure gebildet wird. Dasselbe Product erhält man glatt aus dem *p*-Dinitroazobenzol, wenn man es mit mässigen Überschuss von rauchender Salpetersäure (von 1.51 Vol. Gew.) bis zum Siedepunkt der letzten erwärmt. Es löst sich das Dinitroazobenzol zu einer

dunkelrothen Flüssigkeit in der Salpetersäure und scheidet sich nachher (wahrscheinlich durch Absorption von Wasserdämpfen aus der Luft) das Trinitroproduct in schwefelgelben Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt völlig rein erhalten werden können; der Schmelzpunkt derselben wurde von uns (uncorrigirt) zu 180° C. gefunden.

Bei der Elementaranalyse fanden wir:

	<u>Gefunden</u>	<u>Berechnet</u>
Kohlenstoff	45·41	45·42
Wasserstoff	2·97	2·21

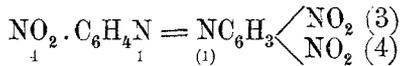
woraus sich die Formel $C_{12}H_7N_2 \cdot (NO_2)^3$ berechnet.

Durch Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure auf *p*-Dinitroazobenzol entsteht nach längerem Stehen ein von dem oberen verschiedenes Nitroproduct, dessen Schmelzpunkt 169° C. ist und welches in Alkohol leichter löslich ist; nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das Nitroderivat in gelben, langen, seideglänzenden Nadeln aus, die beim Erwärmen auf 170° C. zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen und dann bei weiterem Erhitzen sehr heftig detoniren. Die Analyse derselben ist wegen der leichten Explodirbarkeit schwierig und konnten wir selbst bei sehr vorsichtig ausgeführten Analyse und Vorlegung zweier Kalirohre nur folgende Zahlen erhalten:

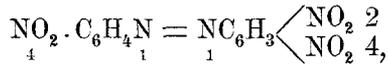
Kohlenstoff	44·2
Wasserstoff	3·6

was von der Formel eines Trinitroazobenzol $C = 45·42$ $H = 2·21$ abweicht, wiewohl die Analyse jedenfalls auf ein Trinitroazobenzol hindeutet. Die geringere Menge Kohlenstoff, welche bei allen Analysen von uns gefunden wurde, erhellt daraus, dass sich die Substanz wegen der leichten Explodirbarkeit nicht gehörig trocknen lässt.

Da sowohl die erste als zweite Substanz ein Trinitroazoderivat ist und beide aus dem *p*-Dinitroazobenzol entstehen, so kann die Stellung der Nitrogruppen nur eine asymmetrische sein und zwar für eine Verbindung

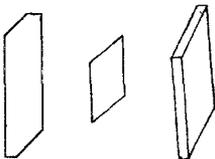


für die andere



beide liefern beim völligen Abbau Paraphenylendiamin und das früher von einem von uns¹ beschriebene Triamidobenzol 1, 2, 4. Die Trinitroderivate sind nicht identisch mit dem von Petriew bei 112° C. erhaltenen Trinitroazobenzol, noch mit dem von E. Fischer durch Condensation von Phenylhydrazin mit Chlornitrobenzol dargestellten und bei 143° C. schmelzenden Trinitroazobenzol.

Durch Reduction des, in der Kälte durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *p*-Dinitroazobenzol entstehenden Trinitroazobenzol (welches wir mit α bezeichnen wollen) erhielten wir eine Nitrolsäure, die in gelben schönen Krystallen aus Aceton oder einem Gemisch von Aceton und Alkohol krystallisirt. Man erhält sie leicht, wenn man die alkoholische siedend heisse Lösung des α -Trinitroazobenzols mit einem mässigen Überschuss von Ammoniumsulfid versetzt und die Einwirkung so lange fortsetzt, bis der aus einer Probe der Flüssigkeit durch Wasser ausgefüllte gelbe Körper in Alkalien (und zwar concentrirter Kalilauge) sich mit schöner blauer Farbe vollständig löst. Wenn die Reduction der Seitenkette beendet ist, so fällt die Nitrolsäure mit Salzsäure rein gelb; hat die Reduction zu lange gedauert, so färbt sich die Flüssigkeit bei Zusatz von Salzsäure scharlachroth, in Folge der Bildung eines Amidoderivates. Die durch Alkohol vom Schwefel befreite Nitrolsäure krystallisirt beim Erkalten der heissge-



sättigten alkoholischen Lösung in Krystallen beistehender Form.² Ob die Bildung der Nitrolsäuren über eine Nitrogruppe geht, d. h. ob auch zwei Nitrogruppen in Nitrolgruppen verwandelt werden, konnte bis jetzt nicht entschieden werden; alle von uns aus Bi-

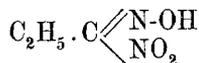
und Trinitroazobenzolen dargestellten Nitrolsäuren, welche voll-

¹ Die Berichte 1884, p. 640.

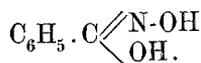
² Die Analyse derselben führt zu der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot (\text{NOH})$.

kommen isolirt werden konnten, erwiesen sich als Körper, die nur eine N-OH besitzen. Das Dinitroazobenzol giebt zwar bei der Reduction eine Nitrolsäure, welche bei tieferer Reduction ein Product liefert, das verschieden ist von der Nitrolsäure und von dem Diparadiamidoazobenzol, jedoch konnte dasselbe noch nicht in der zur Analyse gehörigen Reinheit erhalten werden. Für die Constitution der Nitrolsäuren ist diese Frage von besonderer Wichtigkeit und könnte besonders die aus dem Trinitroazobenzol entstehende Nitrolsäure, beziehungsweise Nitrolsäuren einen Aufschluss geben. Aus diesem Grunde haben wir ein eingehendes Studium der letzten Körper unternommen und werden wohl bald in der Lage sein, endgiltige Formeln der Säuren aufzustellen.

Schon in der ersten Arbeit, so wie in der in den Berliner Berichten 1885 p. 1133 veröffentlichten, haben wir ausgesprochen, dass eigentlich diese Säuren wesentlich von den Nitrolsäuren der aliphatischen Reihe verschieden sind, auch die Hydroxamsäuren und Hydroximsäuren (wie die Phenylhydroxamsäure) die durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen, besitzen eine wesentlich andere Constitution und haben wir den Namen Nitrolsäuren nur deshalb gewählt, weil die Gruppe N-OH in denselben vorkommt, wie sowohl aus der Analyse, als auch aus dem Verhalten der Säuren gegen Alkali, Oxydationsmittel etc. hervorgeht, und weil die von uns zuerst aus Dinitroazobenzol erhaltene Nitrolsäure neben der N-OH noch die NO₂-Gruppe führt wie die Nitrolsäuren der aliphatischen Reihe. Die Nitrolsäuren der Fettreihe und die Hydroxamsäuren der aromatischen Reihe enthalten die Nitrolgruppe in dem Methylrest und ist, wie neuere Untersuchungen nachgewiesen haben, der Stickstoff der Nitrolgruppe mit zwei Affinitäten an einem Kohlenstoff gelagert, so bei der Propylnitrolsäure

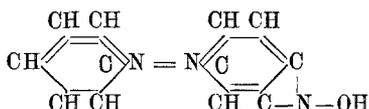


und bei der Phenylhydroxamsäure

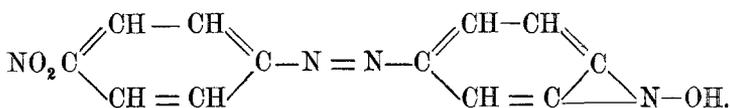


Dieselbe Anlagerung findet bekanntlich bei den Condensations-

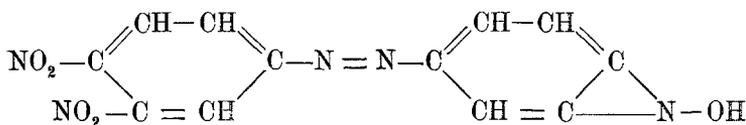
producten der Aldehyde mit Hydroxylamin, den Aldoxymen, statt. Aus den oben angeführten und auch früher publicirten Analysen der Mononitrolsäure des Azobenzols, der Nitronitrolsäure und Dinitronitrolsäure, welche sämmtlich einen niedrigeren Wasserstoffgehalt zeigen, als die Theorie verlangt, würde eher die Formel wahrscheinlich sein, bei welcher der Stickstoff mit zwei Affinitäten an zwei Kohlenstoffatomen hängt, also für die Mononitrolsäure



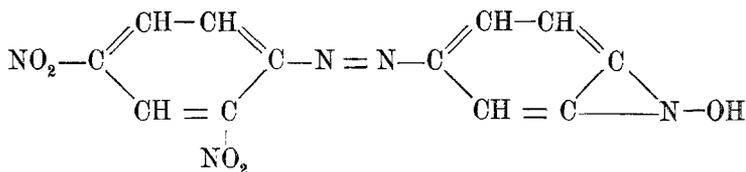
die Nitrolsäure aus Dipar-dinitroazobenzol



Die Dinitronitrolsäure aus Trinitroazobenzol:



beziehungsweise



und erscheint uns nach dem Laufe der Untersuchungen, wie nach den sehr präzise ausgeführten Wasserstoffbestimmungen, die in bedeutender Anzahl gemacht wurden und welche durchweg niedriger sind, als der Theorie entsprechen würde,¹ diese Formel wahrscheinlicher, als die früher von uns angegebene. Alkalisches Ferricyankalium oxydirt die Nitrolsäuren in die entsprechenden

¹ Während sonst die Wasserstoffbestimmungen allemal eher höher als niedriger ausfallen.

Nitroproducte. Alkalische Reductionsmittel geben nach längerer Einwirkung Amidoderivate.

Beim Erhitzen entwickeln sie NO, reduciren Silberlösung, und werden durch andauerndes Kochen mit Kalilauge zersetzt. In Alkalien lösen sich alle mit blauer Farbe, durch Kohlensäure werden die Kalisalze zerlegt. Saure Reductionsmittel verwandeln sie in die Amidoderivate des Benzols, so liefert z. B. die Mononitrolsäure Anilin und Paraphenylendiamin, die Nitronitrolsäure nur Paraphenylendiamin, die Dinitronitrolsäure Triamidobenzol und Paraphenylendiamin.

Das durch völligen Abbau der Seitenstellen aus dem asymmetrischen Trinitroazobenzol erhaltene Triamidoazobenzol (ein Isomer des Phenylenbrauns) ist gelb und löst sich in Salzsäure mit prächtig rother Farbe — das Hydrochlorat krystallisirt in dunkeln metallisch grün glänzenden Blättern. Wir behalten uns vor, die Fortsetzung unserer Arbeiten über Nitroderivate der Azokörper zu veröffentlichen.
