

Über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Mit 3 Holzschnitten.)

Vorgelegt in der Sitzung am 1. April 1886.

In den zwei letzten Arbeiten,¹ die ich gemeinschaftlich mit Herrn Leopold Erb ausführte, wurden die durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol erhaltenen Nitroproducte beschrieben und gelangten wir nach vielen Versuchen zu dem Resultate, dass bei Einwirkung einer Salpetersäure vom V.G. 1·51 (96 $\frac{0}{10}$) vorerst die schon von Gerhardt und Laurent entdeckten Nitroderivate entstehen, deren Stellung nach unseren Untersuchungen zu: Paranitroazobenzol und Diparadinitroazobenzol gefunden wurde. Ausserdem entsteht in grosser Menge bei der Nitrirung ein rothes öliges Product, welches ein Dimetadinitroazobenzol ist.

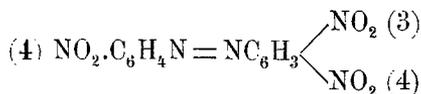
Da Petriew bei der Einwirkung von heisser rauchender Salpetersäure oder auch Schwefel- und Salpetersäure vorwiegend Azoxyderivate und nur in unbedeutender Menge ein bei 112° C. schmelzendes Trinitroazobenzol erhielt, da ferner die Stellungen der aus Azobenzol gebildeten Producte, schon wegen der mannigfachen Isomerien und sehr ähnlichen Eigenschaften, ungleich schwieriger analytisch festgestellt werden können, als wenn man von bekannten und in der Stellung bestimmten Producten auf synthetischem Wege ausgeht, so versuchten wir über die grosse Anzahl Isomerien der Nitroderivate in der Art Aufschluss zu erlangen, dass wir die zuerst von uns völlig rein dargestellten oben angeführten drei Nitrokörper als Ausgangsmateriale benützten.

In der oben citirten Abhandlung (erste und zweite Folge) beschrieben wir ferner zwei Trinitroazobenzole, die mit heisser

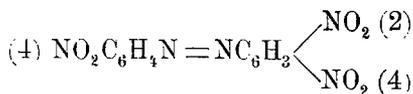
¹ Bericht der k. Akademie, XCI. 210, Jahrg. 1885. Bericht der Berliner Gesellschaft, XVIII. Heft 7, p. 1134.

und kalter Salpetersäure aus Diparadinitroazobenzol entstehen und die einander sehr ähnlich sind, aber durch die Schmelzpunkte als wesentlich von einander verschieden erkannt wurden; das schwer lösliche zeigt einen Schmelzpunkt von ca. 180° C. (da das Product zuerst weich wird, ist derselbe nicht genau zu bestimmen), das zweite einen Schmelzpunkt von 160° C. (uncorr.)¹ Beide lösen sich in Alkohol, Äther schwer, Aceton leicht. Das zweite Product ist in heissem Alkohol leichter löslich als das erste. Die alkoholischen Lösungen geben mit Natriumhydroxyd und wässrigem Schwefelammonium gekocht, die für die Nitroverbindungen des Azobenzols charakteristische, von uns angeführte Blaufärbung, eine Reaction, die äusserst empfindlich ist und besonders durch die Farbenänderung, welche nach dem Kochen eintritt, auch einen Schluss auf die Stellung der Nitrogruppen gestattet. Diese Blaufärbung rührt von der Bildung eines Productes her, welches die Gruppe N.OH enthält und einen sauren Charakter besitzt. Diese Körper, die wir als Nitro-Nitrolsäuren bezeichnet, entstehen als Zwischenproducte der Reduction von Nitroazobenzolen zu Amidoazobenzolen.

Da beide Nitroderivate aus Diparadinitroazobenzol entstehen und auch beim Abbau Paraphenylendiamin neben asymmetrischem Triamidobenzol geben, so müssen sie den Formeln



und



entsprechen.

In derselben Abhandlung haben wir auch erwähnt, dass durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Paranitroazobenzol ($\text{C}_6\text{H}_3\text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$)⁴ ein dem bei 160° C. schmelzenden Trinitroazobenzol ähnliches Product entsteht; die neuen eingehenden Untersuchungen ergaben jedoch, dass das

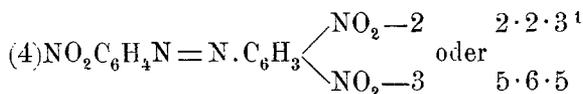
¹ Der Schmelzpunkt des Letzteren wurde in der vorigen Abhandlung irrtümlich mit 169° angegeben.

aus Paranitroazobenzol erhaltene Product aus zwei Nitroderivaten besteht, die durch heissen Alkohol oder Aceton getrennt werden können.

Das leichter lösliche Derivat, dessen Schmelzpunkt 112°C . (uncorr.) ist, krystallisirt in mikroskopischen ocker-gelben Nadeln, die rhombisch sind. Die Elementaranalyse weist einen durchwegshöheren Kohlenstoffgehalt auf, als der Theorie entspricht:

	Th.
C = 46.38	45.42
H = 3.10	3.15

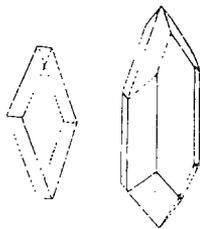
und dürfte dies von Spuren des Mononitroderivates, das in seinen Löslichkeitsverhältnissen diesem Producte ähnlich ist, seinen Grund haben. Offenbar ist dieses aus Paranitroazobenzol entstehende Trinitroderivat identisch mit dem von Petriew durch directe Nitrirung von Azobenzol erhaltenen Product; da dasselbe beim Abbau Paraphenyldiamin liefert, so ist es ein Nitroproduct



Die zweite dabei resultirende Base, die entweder ein symmetrisches (neues) oder asymmetrisches Triamidobenzol ist, konnte bislang nicht in zur Analyse genügender Reinheit erhalten werden.

Auch dieses Derivat zeigt mit Natronlauge und Ammonhydrosulfid eine charakteristische Farbenänderung, doch nicht in's Blaue, sondern es wird die alkoholische Lösung mit Natriumhydroxyd (einigen Tropfen) vorübergehend violett, bei Zusatz von Ammonhydrosulfid dagegen olivengrün.

Das in Alkohol schwer lösliche zweite Product, welches jedoch in bedeutend geringerer Menge entsteht, ist schwefelgelb, krystallisirt aus Eisessig,



¹ Die Stellung der zwei Nitrogruppen 2—1, 3—4 ist nicht möglich, da diese Producte, aus dem Diparadinitroazobenzol erhalten, verschieden sind.

sowie heissem Aceton in brillantglänzenden Tafeln, die rhombisch sind und eine Combination von $\bar{P}\infty$ mit $\infty\bar{P}\infty$ oder $P, \infty P, \infty\bar{P}\infty$ darstellen.

Schmelzpunkt = 170° C.

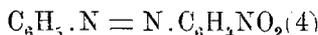
Die alkoholische Lösung gibt mit Natriumhydroxyd und Ammonhydroxyd eine olivbraune Färbung.

Die Analyse ergab:

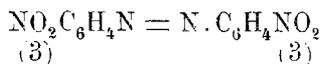
$$\begin{array}{rcl} C = 45.79 & 45.88 \text{ theor.} & 45.42 \\ H = 2.77 & 2.91 \text{ „} & 3.15 \end{array}$$

die auf ein Trinitroazobenzol deutet.

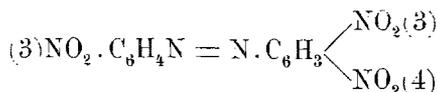
Wie spätere, unten zu besprechende Versuche gezeigt, ist das Trinitroazobenzol identisch mit dem von uns durch Nitrierung des Dimetadinitroazobenzols erhaltenenen Producte. Da es sowohl aus



wie auch aus



entsteht, so muss die Stellung desselben:



sein.

Sowohl das bei 112° C. als auch das bei 170° schmelzende Trinitroazobenzol geben bei reservirtem Abbau der Nitrogruppen Triamidoazobenzole, die intensiv gelb färben und deren ausführliche Beschreibung in nächster Zeit von uns veröffentlicht wird.

Ein Dinitroazobenzol konnten wir bislang aus dem Paranitroazobenzol nicht erhalten; selbst verdünnte Salpetersäure 1.42 liefert ein von dem Dinitro-(di-*p*-)azobenzol verschiedenes Product, das in baumartig verwachsenen gelben Nadeln krystallisirt, deren Schmelzpunkt unter dem des bei 160° C. schmelzenden Trinitroazobenzols liegt.

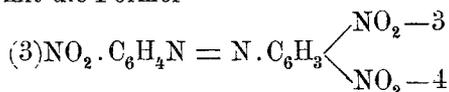
Durch Nitrierung von Dimetadinitroazobenzol mit Salpetersäure von 1.51 entstehen ebenfalls zwei Trinitroproducte, welche am besten mit heissem Aceton getrennt werden können.

Das schwer lösliche Product, welches der Hauptmenge nach entsteht, ist gelb, krystallisirt in brillantglänzenden rhombischen Tafeln und zeigt einen Schmelzpunkt von 170° C. Dasselbe liefert bei der Analyse:

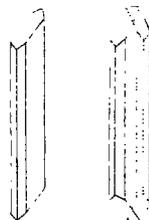
$$C = 45.80$$

$$H = 3.21$$

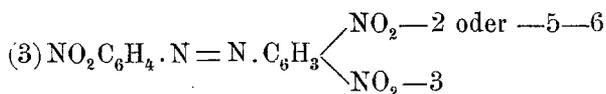
und gibt mit alkalischem Ammonhydrosulfid keine Blaufärbung, sondern eine Grünfärbung. Nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es identisch mit dem schwer löslichen, aus Paranitroazobenzol erhaltenen Trinitroazobenzol und besitzt somit die Formel



Das in Aceton oder Eisessig leicht lösliche Product, ebenfalls ein Trinitroazobenzol, krystallisirt in satt orangegelben Prismen, die in Alkohol schwer löslich sind und mit Ammonhydrosulfid und Alkalien ebenfalls eine grünblaue Färbung geben, die indess jedoch leicht in braungrün übergeht. Aceton und Natronlauge liefern eine violette Färbung, die später violettroth wird.



Da dasselbe aus einem Dimetadinitroazobenzol entsteht, so sind nur folgende Stellungen denkbar:



Die Stellung 3—4 ist ausgeschlossen, da diese das schwerlösliche Trinitroazobenzol, Schmelzpunkt 170° C., besitzt.

Über ein zweites Mononitroazobenzol.

Da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzol vorwiegend Dinitroproducte entstehen und die Ausbeute an Mononitroazobenzol sehr gering ist (ca. 12—15%) und eine verdünntere Säure unter 1.45 nicht in der Kälte reagirt, beim Erwärmen aber Azooxynitroverbindungen gebildet werden, ver-

suchten wir die Nitrirung in Eisessig vorzunehmen. Löst man Azobenzol in überschüssigem Eisessig¹ und trägt in die auf ca. 40—50° C. erwärmte Lösung eine die theoretische Menge reiner Salpetersäure (1·52) etwas übersteigende Quantität ein, so beginnt eine stürmische Reaction und scheidet sich dann das gebildete Nitroproduct in rothen Nadeln aus. Wäscht man dasselbe mit Wasser und löst in Alkohol oder Aceton warm, so erhält man das neue Nitroazobenzol in orangerothern Nadeln, die wesentlich von denen des Paranitroazobenzols verschieden sind.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften und Reactionen zeigt folgende Unterschiede:

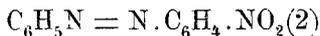
Paranitroazobenzol.	Neues Nitroazobenzol.
Schmelzpunkt 137° C. (corr. 140·3°)	Schmelzpunkt 127° C. (corr. 129·9°)
In Alkohol mit blassgelber Farbe löslich. — 100 Theile lösen 0·185 Theile.	mit satt-orangerother Farbe löslich. — 100 Theile lösen 0·380.
Aceton leicht löslich. — 100 Theile = 4·164.	ebenfalls = 4·411.
Äther schwer löslich (gelb).	leicht löslich (orange).
Krystallisirt in blassgelben Nadeln.	in orangerothern Nadeln.
Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit Natronlauge, so färbt sie sich blau.	ebenso behandelt: grün (olive).
Setzt man zu der alkalisch gemachten Lösung NH ₄ SH (wässrig), so färbt sich die Lösung schön blau.	ebenso chromgrün.
Die mit Schwefelammon und Alkali behandelte Lösung bleibt durch mehrere Stunden blau.	dieselbe Lösung nach einiger Zeit olivengrün, dann rothgelb (wie gelöstes Chrysoidin).
Die acetonale Lösung mit einigen Tropfen NaOH (wässrig) geschüttelt wird bordeauxroth.	ebenso behandelt braunroth.

Die Analyse des Nitroazobenzols vom Schmelzpunkte 127° C. (corr. 129·9°) gibt:

C = 62·84	theor. 63·43
H = 4·10	3·97

¹ Beim Auflösen des Azobenzols in Eisessig in der Kälte tritt ein Moment ein, bei welchem freiwillig (ohne Temperaturerniedrigung) die Flüssigkeit sich mit brillant glänzenden monoklinen Blättern füllt, welche aber nach Zusatz von mehr Eisessig wieder in Lösung gehen. Wahrscheinlich bildet sich ein Additionsproduct des Azobenzols.

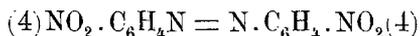
Dieses Nitroazobenzol liefert bei reservirtem Abbau ein Amidoazobenzol, welches nicht so intensiv gelb färbt wie das *p*-Amidoazobenzol und dessen Hydrochlorat in rubinrothen Prismen krystallisirt, die einen azurblauen Metallglanz zeigen. Bei freiwilligem Verdunsten einer verdünnten Lösung scheiden sich grauviolette Blätter aus. Bei vollständigem Abbau mit Zinn und Salzsäure liefert es Anilin und ein Phenylendiamin, deren Hydrochlorate mit Alkohol getrennt und mit K_2CO_3 destillirt wurden. Das schwerer lösliche Phenylendiaminhydrochlorat liefert Orthophenylendiamin (Schmelzpunkt $101\text{--}103^\circ \text{C.}$) und ist somit das neue Nitroazobenzol ein Orthoderivat von der Formel:



Gegen verdünnte, sowie auch concentrirte Salpetersäure verhält sich das Orthonitroazobenzol wesentlich anders als das Paranitroazobenzol. Mit concentrirter Salpetersäure (1.51) entsteht ein in seideglänzenden langen gelben Nadeln krystallisirendes Nitroproduct, das bei 157°C. schmilzt und in Alkohol und Aceton in der Wärme löslich ist. Da wir bislang nur geringe Quantitäten dieses Körpers erhielten, so konnten wir nur eine Analyse desselben machen, die jedoch keine genauen Resultate ergab. Dem Kohlenstoffgehalte nach wäre es ein Azooxyderivat. Von den oben beschriebenen, aus Mononitroazobenzol erhaltenen Producten, die bei 112 beziehungsweise 170°C. schmelzen, unterscheidet es sich auch durch die Schwefelammonreduction, es liefert dabei eine blaue Lösung, die bald rothviolett wird, während die oben beschriebenen Trinitroazobenzole grüne Färbungen geben. Verdünnte Salpetersäure von 1.4 V.G. erzeugt mit Orthonitroazobenzol ein Dinitroazobenzol, welches asymmetrisch ist.

Über drei neue Dinitroazobenzole.

Von Dinitroazobenzolen waren nur bislang das von Gerhardt und Laurent dargestellte Dinitroazobenzol bekannt, welches durch die Untersuchungen von Lermontow, sowie auch durch von uns angestellten Abbau sich als symmetrisches Diparadinitroazobenzol:



erwies. Ferner wurde die Stellung des ölartigen Nitroproductes (v. Gerh. und Laur.) von uns als eines Dimetadinitroazobenzols:



erkannt. Wir versuchten nun auch das analytisch gefundene Resultat durch synthetische Versuche zu bestätigen, da es sich uns darum handelte, absolute Gewissheit über die Stellung zu erlangen. Uns erschien die Frage von um so grösserer Wichtigkeit, als wir zu den noch unbekanntem Triamidoazobenzolen und durch Abbau zu Triamidobenzolen gelangen müssten, deren Stellung dann von vorneherein sichergestellt wäre. Die synthetischen Versuche aus dem Paranitroazobenzol Dinitroazobenzole zu gewinnen schlugen bislang, wie oben erwähnt, fehl, und erhielten wir immer entweder gleich Trinitroazobenzole oder durch verdünnte Säure, ein Product, das noch nicht näher untersucht, jedoch keinesfalls das bekannte Diparadinitroazobenzol ist.

Wir gelangten aber zu Dinitroazobenzolen, bei welchen die Nitrogruppen asymmetrisch angelagert sind durch Nitriren von Orthonitroazobenzol und Paranitrosulfosäure des Azobenzols. Diese so erhaltenen zwei Producte zeigen äusserlich grosse Ähnlichkeit mit dem Diparadinitroazobenzol, unterscheiden sich aber durch höchst charakteristische Reactionen.

Behandelt man Orthonitroazobenzol (Schmelzpunkt 127° C.) mit gewöhnlicher Salpetersäure (1·3 V.G.) und fügt nachher rauchende Salpetersäure (1·51) zu, bis die Krystallnadeln verschwunden, so setzt sich nach wenigen Stunden aus der salpetersauren Lösung das Nitroderivat in orangerothern langen Nadeln ab; nach dem Waschen in siedendem Aceton gelöst, schießt das Derivat in perlmutterglänzenden flachen nadelförmigen Krystallen an. Die Farbe ist orangeroth. Das Product ist in heissem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Aceton.¹

¹ 100 Aceton lösen bei 16° C. 0·190 Theile.

Die quantitative Analyse ergab:

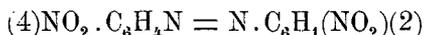
C = 52.96	53.01	theor. 52.94
H = 3.03	3.20	2.94

was zweifellos auf ein Dinitroazobenzol deutet.

Unter dem Mikroskope zeigt das Dinitroazobenzol Gestalten wie in beifolgender Figur; auch bei langsamem Erkalten der heissen acetonalen Lösung resultiren völlig dünne, wenn auch grosse Blättchen, die lebhaft irisiren. Durch alkoholische Natronlauge färbt sich das Product blaugrün und mit Ammonhydrosulfid und Alkali wird es blau, die Färbung bleibt mehrere Stunden und nimmt dann einen violettblauen Ton an. Das aus demselben durch reservirten Abbau erhaltene Diamidoazobenzol weicht ebenfalls wesentlich von dem aus Diparanitroazobenzol erhaltenen ab. Der völlige Abbau mit Zinn und Salzsäure gibt zwei Hydrochlorate, davon in concentrirter Salzsäure eines schwerer löslich; dasselbe gibt mit $Ka_2Cr_2O_7$, Chinon und ist demnach Paraphenylendiamin, das zweite konnten wir noch nicht genügend rein erhalten; es dürfte da das Nitroproduct, aus Ortho-nitroazobenzol entstanden, wohl Orthophenylendiamin sein.



Die Formel des Productes ist somit wohl:



also Orthoparadinitroazobenzol.

Wird die acetonale Lösung mit Natriumhydroxyd versetzt, so färbt sie sich sofort rothviolett und übergeht die Farbe nach und nach in bordeauxroth. Der Schmelzpunkt ist $208^\circ C.$ (corr. $214^\circ C.$) Das Dinitroazobenzol schmilzt zu einer blutrothen Flüssigkeit zusammen, welche beim Erkalten in Nadeln erstarrt.

Ein von dem früheren verschiedenes Product, welches auch asymmetrisch ist, erhielt einer von uns als Nebenproduct bei der Nitrirung der Parasulfosäure, dasselbe wurde in der Abhandlung vom 6. Juli 1882 (Bd. LXXXVI, p. 241) erwähnt und als ein dem Dinitroazobenzol ähnliches Product hingestellt. Nitriert man die Parasulfosäure des Azobenzols mit Salpetersäure und verdünnt nachher mit Wasser, dampft die salpetersaure Lösung im Wasserbade ab, so scheidet sich ein pulveriger harzartiger

Körper ab, der im Wasser ganz unlöslich, von heissem Alkohol und Aceton (von letzterem besonders leicht) gelöst wird. Derselbe entsteht in um so grösserer Menge, je länger das Eindampfen dauert und dürfte wohl derart gebildet werden, dass die verdünnte Salpetersäure nach und nach die Sulfogruppe eliminiert, wie dies ja für einige Sulfosäuren Limpricht¹ nachgewiesen hat und Wasserstoff an die Stelle der Sulfogruppe tritt; bei längerem Eindampfen mag dann die Nitrogruppe in den zweiten Kern treten. Dass die Nitrogruppe an Stelle der Sulfogruppe tritt, ist nicht anzunehmen, da die Dinitrosulfosäure aus Paranitrosulfosäure entsteht und somit ein Dinitroazobenzol entstehen müsste, welches mit dem gewöhnlichen Diparadinitroazobenzol identisch wäre; der Schmelzpunkt, sowie die anderen Eigenschaften des entstehenden Dinitroazobenzols sind aber wesentlich von jenem verschieden.² Wird der oben erwähnte harzartige Körper aus siedendem Aceton umkrystallirt, so erhält man schöne orangerothe Blätter, die undeutliche Endflächen haben und rosettenartig verwachsen sind. Die Gestalten sind linsenförmig, sehen unter dem Mikroskope wie Blutkörperchen aus und nur bei freiwilligem Verdunsten der acetonalen Lösung erhält man dünne platte Nadeln, die Rechtecke bilden, also Combinationen von Pinakoiden wahrscheinlich darstellen.

Die Analyse derselben ergab:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 52.97 \quad 52.44 \\ \text{H} = 3.22 \quad 3.50 \end{array}$$

Auch diese Verbindung ist somit ein Dinitroazobenzol, dessen Stellung sich aus Obigem ebenfalls als asymmetrisch ergibt.

Die Genesis dieser Verbindung deutet darauf hin, dass die eine Gruppe sich in der Parastellung befindet, weil die Verbindung aus Paranitrosulfosäure entsteht, und thatsächlich

¹ Die Limpricht'sche Reaction der Überführung von Sulfosäuren in Kohlenwasserstoffe wurde von ihm mit Salzsäure ausgeführt.

² 100 CC. Alkohol lösen bei 20° C.:

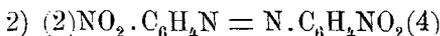
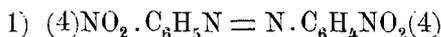
Diparadinitroazobenzol 0.040 Grm. Aceton = 0.215

Orthoparadinitroazobenzol 0.050 Grm. Aceton = 0.190

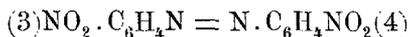
Meta-*p*-Dinitroazobenzol 0.080 Grm. Aceton = 0.275.

spaltet sie sich mit Zinn und Salzsäure in zwei Diamine, von denen das Paraphenylendiamin, da es ein in Salzsäure schwer lösliches Hydrochlorat gibt, leicht rein zu gewinnen ist, während das zweite nicht in derartiger Reinheit erlangt wurde (wir verfügten nur über einige Gramme des Nitroproductes), dass die Stellung ausser allem Zweifel wäre. Doch ergibt sich die Stellung aus folgenden Reflexionen.

Das durch Nitriren von Azobenzol resultirende Nitroderivat gibt nur Paraphenylendiamin. Das aus Orthonitroazobenzol erhaltene gibt Paraphenylendiamin neben Orthophenylendiamin; das letztere entsteht aus Paranitroparasulfosäure und gibt auch Paraphenylendiamin, somit hat es da 1) die Stellung:



besitzt wohl die Stellung:



Eine andere Isomerie ist nicht denkbar, wenn ein Kern die Nitrogruppe in der Parastellung enthält.

Dieses Nitroproduct liefert mit alkalischem Ammonhydro-sulfid ebenfalls eine blaue Lösung, die auch nach acht Stunden blau bleibt.

Alle drei Dinitroazobenzole zeigen in der Kälte mit NH_4SH und NaOH behandelt ein verschiedenes Verhalten; während Diparadinitroazobenzol mit einigen Tropfen NH_4SH eine Blaufärbung gibt, tritt dieselbe bei den zwei anderen erst mit grossem Überschusse auf.

Alkoholische Natronlauge verändert nicht und die acetonale Lösung wird mit Alkalien violettroth. Der Schmelzpunkt ist (uncorr.) 205° (corr. 211°C).

Schliesslich erhielten wir bei der heissen Nitrirung von Azobenzol einen Körper, der sich der Analyse nach ebenfalls als Dinitroazobenzol erwies.¹ Derselbe ist beschrieben in dem Berichte der k. Akademie, Bd. XCI (Jahrg. 1885), p. 217. Dieser Körper zeigt von den angeführten vier Dinitroazobenzolen ver-

¹ C = 52.2 52.10
H = 4.6 4.20

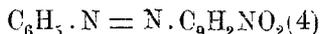
schiedene Eigenschaften, und zwar krystallisirt er in seidenglänzenden, asbestähnlichen, blassschwefelgelben Nadeln, die zu Büscheln gruppirt sind, ist in Aceton leicht und in Alkohol schwer löslich und gibt mit Ammonhydrosulfid und Natriumhydroxyd eine Blaufärbung, die aber leicht in braun übergeht. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 180° (corr. 185°) bestimmt.

Die Stellung der Nitrogruppen ist bislang von uns nicht festgestellt und gedenken wir später darüber zu berichten. Die Ammonhydrosulfidreaction, welche, wie wir seinerzeit nachwiesen, auf der Bildung von Nitrolsäuren beruht, ist für alle Nitroazobenzole charakteristisch und wird diese Reaction von uns weiter verfolgt. Auch behalten wir uns vor, über die Amidoazobenzole aus den erwähnten Nitroproducten in nächster Zeit zu berichten.

Der Übersicht halber folgen nun die bislang bekannten Nitroderivate der Azokörper, die durch directe Nitrirung des Azobenzols entstanden, mit den vergleichenden Reactionen und specifischen Unterschieden:

Mononitroazobenzole.

1. Paranitroazobenzol



von Gerhardt und Laurent, erhalten durch kaltes Nitriren von Azobenzol. Schmelzpunkt 137° C. (corr. 140.3°). Blassgelb. Mit NH_4SH und NaOH in alkalischer Lösung schön blau gefärbt. Die Färbung bleibt blau.

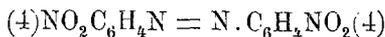
2. Orthonitroazobenzol:



durch Nitriren von Azobenzol in Eisessig gewonnen. Orangegeb. Schmelzpunkt 127° C. (corr. 130°). Mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ grün, wird nach einiger Zeit braungelb.

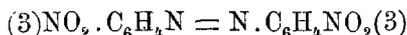
Dinitroazobenzole.

1. Dinitroazobenzol von Gerhardt und Laurent, erhalten durch Nitriren von Azobenzol. Schmelzpunkt 201° C. (corr. 206°). Stellung:



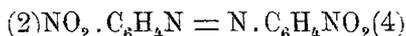
mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ eine Blaufärbung, die nach längerem Stehen purpurfarbig wird. Orangerothe Nadeln. (Diparadinitroazobenzol.)

2. Dinitroazobenzol als öliges Nebenproduct bei der Gewinnung des ersten. Stellung:



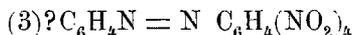
Dimetadinitroazobenzol. Mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ blauviolett gefärbt, ist zähflüssig.

3. Dinitroazobenzol aus dem bei 127°C . schmelzenden Orthonitroazobenzol erhalten; orangerothe Blättchen. Schmelzpunkt 208°C . (corr. 214°). Mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ blau gefärbt, die Lösung bleibt blauviolett. Die Stellung ist:



also Orthoparadinitroazobenzol.

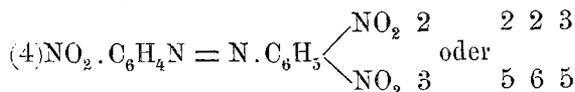
4. Dinitroazobenzol aus Paranitrosulfosäure. Orangerothe Blätter. Schmelzpunkt 205°C . (corr. 211°C .) Mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ eine Nitrolreaction. Blaufärbung, die auch nach längerem Stehen ungeändert bleibt. Stellung:



5. Dinitroazobenzol, durch warme Nitrirung von Azobenzol erhalten. Blassgelbe asbestähnliche Nadeln. Schmelzpunkt 180°C . (corr. 185°). Die Stellung ist noch unbekannt. Mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ eine Blaufärbung, die bald aber in eine braune übergeht.

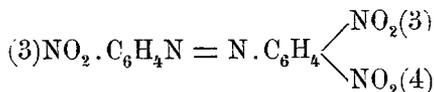
Trinitroazobenzole.¹

1. Trinitroazobenzol von Petriew, erhalten durch Einwirkung von heisser Salpetersäure auf Azobenzol, von uns erhalten durch Nitriren des Paranitroazobenzols mit kalter Salpetersäure. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 112°C . (corr. 114.3°). Mit $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NaOH}$ eine Grünfärbung, die nachher ins olivenbraune übergeht. Stellung:



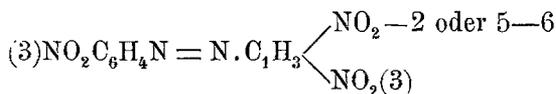
¹ Der Vollständigkeit halber ist das von E. Fischer aus Nitrochlorbenzol und Phenylhydracïn erhaltene, bei 142° schmelzende, zu erwähnen. Dasselbe enthält, da es Anilin gibt, wohl alle Nitrogruppen in einem Kern.

2. Trinitroazobenzol aus Paramononitroazobenzol, ferner aus Dimetadinitroazobenzol erhalten bei der Nitrirung mit rauchender Salpetersäure. In Alkohol und Aceton schwerer löslich. Gelbe brillantglänzende Tafeln. Schmelzpunkt 170° C. (corr. 176° C.) Mit NH₄SH+NaOH olivengrün, dann braungelb werdend. Stellung:



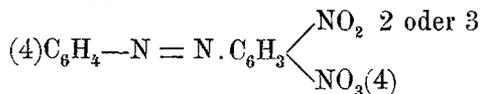
Dimetaparatrinitroazobenzol.

3. Trinitroazobenzol aus Metadinitroazobenzol, leichter lösliches Product in hellgelben glänzenden Prismen. Schmelzpunkt 124° C. (corr. 126·8° C.), gibt, mit NH₄SH+NaOH eine grüne (smaragdgrüne) Färbung, die später gelbroth wird. Stellung:



4. Trinitroazobenzol aus Diparadinitroazobenzol. Gelbe Nadeln. Schmelzpunkt 160° C. (corr. 165°). Mit NH₄SH+NaOH eine Grünfärbung, die später ins Blaue übergeht und dann blau bleibt.

5. Ein ebensolches Product mit heisser Salpetersäure aus Diparadinitroazobenzol. Schmelzpunkt 185°. Diese beiden können nur die Structur



besitzen.

Die durch theilweisen Abbau erhaltenen Nitrolsäuren, sowie die Amidoderivate haben wir einer Untersuchung unterzogen und werden die gewonnenen Resultate nächstens publiciren.

Über ein Monobromazobenzol.

Da wir durch Nitriren von Azobenzol in Eisessig glatt Ortho-nitroazobenzol erhielten, so lag es nahe, auch andere Monoderivate in essigsaurer Lösung darzustellen. Von Bromderivaten des Azobenzols sind bis jetzt nur die symmetrischen Dibrom-(meta-)azobenzol¹ und Dibrom-(para-)azobenzol sowie ein von

² Gabriel, Bd. IX (Berl. Berichte) 1407.

Werigo¹ dargestelltes Tetrabromazobenzol bekannt. Die ersteren sind durch Reduction der Nitrobromazobenzole erhalten. Das Dipara entsteht aber auch bei der Bromirung von Azobenzol und ebenso das Tetrabromazobenzol.

Löst man Azobenzol in Eisessig und fügt etwas mehr als die theoretische Menge Brom zu (auf 182 Azobenzol 182 Brom), so bildet sich das Bromderivat in der Kälte nach 8—10 Tagen; rascher gelangt man zum Ziele, wenn man kurze Zeit im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Bei letzterer Darstellungsweise muss die Beobachtung ununterbrochen fortgesetzt werden, weil bei längerer Einwirkung ein Bromhydroazobenzol, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, resultirt. Offenbar entsteht dieses aus dem gebildeten Bromazobenzol mit der als Nebenproduct auftretenden Bromwasserstoffsäure.

Unterbricht man die Einwirkung des Broms jedoch, so lange die Flüssigkeit braunroth gefärbt ist, und fällt mit Wasser, so erhält man zwei Bromazobenzole, die durch siedenden Alkohol getrennt werden können.

Das leichter lösliche Bromazobenzol krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, brillantglänzenden flachen Nadeln, die rhombisch sind und einen Schmelzpunkt von 85° C. (uncorr.) besitzen.

Die Elementaranalyse ergab:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 55.45 \qquad 55.17 \\ \text{H} = 3.62 \qquad 3.45 \end{array}$$

Die Brombestimmung 30.11 statt 30.65 und entspricht dies einem Monobromazobenzol.

Die Stellung wurde bislang nicht bestimmt. Das zweite schwer lösliche Product krystallisirt aus heissem Alkohol in satt gelben Blättchen, welche den Habitus von, aus heissem Wasser krystallisirtem Jodblei besitzen. Der Schmelzpunkt desselben ist 187° C. Dieses Product, wie auch das bei Behandlung mit Bromwasserstoff daraus resultirende Hydroazobenzol wird von uns untersucht und nächstens beschrieben werden.

¹ Ch. Annal. 135 (178), 165 (199).