

## Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen.

Von Prof. J. V. Janovsky.

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1887.)

In der Abhandlung über Nitroazokörper und Bromsubstitutionsproducte des Azobenzols<sup>1</sup> habe ich nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Brom (1 Molekül) auf in Eisessig gelöstes Azobenzol (1 Molekül), zwei Bromazobenzole entstehen, von denen eines, nach einer Analyse meines Assistenten Herrn L. Erb, sich als Monobromazobenzol erwies.

Die weiteren Untersuchungen über die Bromirung von Azokörpern, welche ich in einer kurzen Abhandlung im 13. Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin<sup>2</sup> mit Herrn Erb veröffentlichte, ergaben, dass neben diesem Monobromazobenzol, noch zwei andere Monobromide und eventuell ein Dibromid entstehen.

Bekanntlich ist es früher nicht gelungen Monohalogen-derivate des Azobenzols, weder durch directe Substitution darzustellen, noch selbe durch Condensation mit Diazoverbindungen zu erhalten. Die von uns dargestellten Monobromazobenzole waren überhaupt die ersten Monohalogenazoverbindungen.

Wenige Monate nach Veröffentlichung unserer Arbeit in diesen Sitzungsberichten, hat Herr Heumann in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft aus Diazokörpern (*p*-) Monochlorazobenzol erhalten und ist ihm auch gelungen, auf diesem Wege das Nitril der Azobenzolmonocarbonsäure, welches ich aus der Parasulfosäure des Azobenzols im Jahre 1882 darstellte,<sup>3</sup> zu erhalten.

<sup>1</sup> Berichte der kais. Akademie d. Wissenschaften. Jahrg. 1886, p. 623.

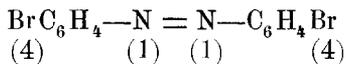
<sup>2</sup> Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1886, p. 2155.

<sup>3</sup> Siehe diese Berichte 1882, p. 762.

Wir haben nun die Untersuchung der directen Substitutionsproducte der Azokörper, welche uns für diestellungsfrage wichtig erscheint, fortgesetzt und kamen zu folgenden Resultaten.

### Monobromsubstitutionsproducte.

Die Darstellung der Bromazobenzole durch directe Einwirkung von Brom hat bekanntlich Werigo zuerst versucht und nachgewiesen, dass Dibrom und Tetrabromazobenzid (Azobenzol) dabei entsteht. Ersteres wurde auch durch Reduction des *p*-Bromnitrobenzols mit alkoholischer Kalilauge erhalten, und ist somit ein symmetrisches Diparadibromazobenzol



Dasselbe schmilzt bei 205° (uncorr.) und bildet gelbe Nadeln.

Das Tetrabromazobenzol krystallisirt in feinen, fast farblosen Nadeln, die bei 302° schmelzen. Dieses Product erhielt Werigo durch Bromiren in alkoholischer Lösung.

Die Darstellung der Monobromazobenzole gelingt in essigsaurer Lösung, wie ja von vornherein zu erwarten war. Da jedoch diese Substitutionsproducte leicht Hydrazoverbindungen, wie auch Additionsproducte liefern, so ist ein genaues Einhalten der Verhältnisse, wie auch der Temperatur von Wichtigkeit. Löst man 10 Grm. Azobenzol in 50 Cc. Eisessig, erwärmt auf 50—60° C. und trägt 9 Grm. (theor. 8.89) Brom ein, so findet eine langsame Einwirkung statt; lässt man nun, nachdem man 4 Stunden bei obiger Temperatur behandelt, erkalten, so erstarrt der Kolbeninhalt zu langen, orangerothern Krystallen, welche aus den Bromazobenzolen bestehen.

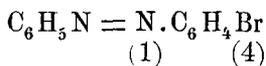
Die Hauptmasse ist ein leicht lösliches Product und besteht, wie wir nachgewiesen, aus Meta-, Para- und in kleiner Menge (3—5%) Orthobromazobenzol neben *o*-Dibromazobenzol.

Durch successives Behandeln mit Spiritus von 80% und absolutem Alkohol lassen sich das Para- und Metabromid vom Orthobromide abscheiden, schliesslich bleibt ein in goldglänzenden Blättchen schwer lösliches Dibromid zurück, welches einen Schmelzpunkt von 187° C. hat und irrthümlich als Monobromid

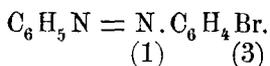
in der Abhandlung, die in den Berliner Berichten erschien, von uns beschrieben wurde.

Das Meta- und Parabromid können nur durch fractionirte Krystallisation aus Spiritus getrennt werden.

Der Abbau derselben, der mit Zinn und Salzsäure ausgeführt wurde, gab aus dem bei 53—55° C. schmelzenden Bromide ein flüssiges Monobromanilin — also Metabromanilin — das bei 82° C. schmelzende Bromid gab Parabromanilin (63° C.) und das Dibromazobenzol ein Orthobromanilin (29—30° C.). Somit ist das bei 82° C. schmelzende Product

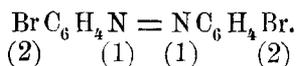


das bei 55—56° schmelzende Bromid



Das Orthomonobromid konnte nicht rein abgeschieden werden, da es in geringster Menge entsteht.

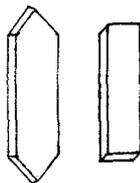
Das Dibromid 187° C. (Schmelzpunkt) ist



### Parabromazobenzol.

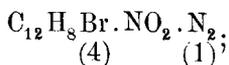
Das bei 82° C. schmelzende *p*-Bromazobenzol ist unzersetzt flüchtig und krystallisirt in orangerothern, brillant glänzenden Tafeln, die unter dem Mikroskope die Combination  $P\infty$ ,  $\infty\bar{P}\infty$ ,  $\infty P\infty$ , respective  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ ,  $OP$  zeigen.

Bei raschem Verdunsten scheiden sich Durchwachsungszwillinge ab, deren Endflächen nicht ausgebildet sind, sowie auch Vierlinge. Alkohol löst es in der Kälte schwer, beim Kochen sehr leicht auf. Aus Petroleumäther, Äther, in welchen das Bromid leicht löslich ist, krystallisirt es in eben solchen Krystallen. Von Salpetersäure wird es leicht nitriert. Schwefelsäure löst es so wie Azobenzol. Beim Kochen mit Reductionsmitteln wird es nur schwer abgebaut, am leichtesten mit Zink und Salzsäure, oder Zinn und Salzsäure. Schwefel-



ammonium bei andauerndem Kochen färbt es dunkler. Eine alkalische Zinnchloridlösung lässt das Bromid ungeändert — eine saure Lösung scheidet bald ein in blassgelben Tafeln krystallisirendes Bromhydrazobenzol ab.

Durch Einwirkung von Salpetersäure in Eisessiglösung entstehen gleichzeitig zwei Producte und zwar ein in Alkohol, Aceton, Äther leicht lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Product, dessen Schmelzpunkt  $107-108^{\circ}$  C. (uncorr.) ist; dieses gab bei der Brombestimmung 26.33 Brom statt 26.15 und ist somit ein Monobromnitroazobenzol



bei andauerndem Kochen mit Amonhydrosulfid färbt es sich grün (in alkoholischer Lösung), dann gelb und fällt beim Erkalten ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Amidobromazobenzol heraus.

Das zweite bei der Nitrirung in Eisessig entstehende Product ist roth, krystallisirt in wolligen Nadeln, löst sich schwer in Alkohol, leichter in Aceton und gar nicht in Petroleumäther. Der Schmelzpunkt ist  $190^{\circ}$  C.

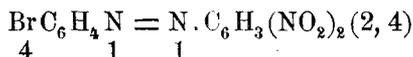
Die Analyse desselben ergab:

	th.
C = 41.55	41.05
H = 2.04	1.98
Br = 23.04	22.08

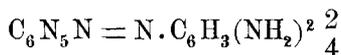
und ist dieses Product somit ein *p*-Bromdinitroazobenzol. Beim Reduciren mit Amonhydrosulfid färbt es sich braun und liefert ein Reductionsproduct, welches die Lösungen stark tingirt, durch Säuren roth gefärbt wird und den Reactionen nach wahrscheinlich ein *p*-Bromdiamidoazobenzol ist.

Dieses letztere krystallisirt in goldgelben Tafeln aus alkoholischer Lösung und färbt Wolle substantiv wie Chrysoidine.

Über die Stellung der Nitrogruppen können wir endgiltig erst nach völligem Abbau urtheilen, doch ist die wahrscheinliche Stellung nach den früher gewonnen Resultaten folgende:



Bei der Sulfrung der Paraderivate des Azobenzols (Nitro- und Bromderivat) entstehen symmetrische Para-, Nitro-, *p*-Sulfosäuren, beziehungsweise *p*-Bromparasulfosäuren. Bei der Bromirung der *p*-Sulfosäure entsteht *p*-Brom-*p*-Sulfosäure. Somit erscheint es als höchst wahrscheinlich, dass bei der Nitrirung von *p*-Bromazobenzol *p*-Brom-, *p*-Nitrozobenzol entsteht. Durch Dinitrirung von Diparaderivaten (*p*-Nitro-, *p*-Sulfosäure) und Diparadinitrozobenzol entstehen immer assymmetrische Dinitroproducte und wird dies in obigem Falle wahrscheinlich auch der Fall sein. Das Bromid wäre somit das Chrysoïdinbromid, da dem Chrysoïdin die Formel



gegeben wird.

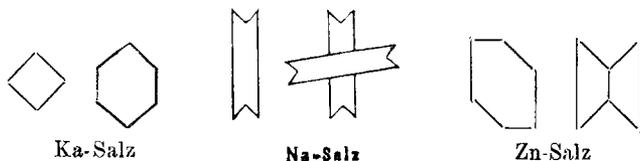
Um die Identität oder Verschiedenheit festzustellen, sind Versuche mit Chrysoïdin im Gange.

Beim Behandeln des *p*-Bromazobenzols mit rauchender Schwefelsäure (14%  $\text{SO}_3$ ), und zwar auf 1 Theil Bromid 5 Theile Schwefelsäure, erhält man eine Bromazobenzolmonosulfosäure, welche beim Verdünnen mit Wasser in orangebraunen, goldschimmernden Blättern krystallisirt, die Säure gab bei der Analyse:

	theoretisch
Brom . . . . . 24·02	23·50
Wasser . . . . . 13·48	13·67
Schwefel . . . . . 9·21	9·39

woraus sich die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + 3\text{aq}$  berechnet.

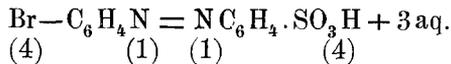
Aus wässriger Lösung krystallisirt sie in sehr flachen Nadeln, das Kaliumsalz in rhombischen Tafeln, wasserfrei; das



Natriumsalz in seidglänzenden, gelben Nadeln, welche unter dem Mikroskope als Zwillinge sich zu erkennen geben. Das Zinksalz ist in der Form höchst charakteristisch. Die Schwer-

löslichkeit des Natronsalzes macht diese Säure geeignet als Reagens auf Natronsalze.

Nach sämtlichen Reactionen ist also die Säure identisch mit der aus Azobenzolparasulfosäure durch directe Bromirung erhaltenen Säure, die ich im Jahre 1884 in diesen Sitzungsberichten, pag. 647 (Bd. LXXXIX, Abth. II) beschrieb. Die Constitution ist somit



Beim Abbau liefert sie Bromanilin (Schmelzpunkt 63, 50° C.) und Sulfanilsäure.

### Metabromazobenzol.

Dasselbe entsteht in bedeutender Menge beim Bromiren des Azobenzols, es ist in vielen Eigenschaften, namentlich dem niedrigen Schmelzpunkt, der durch geringe Mengen von ihm beigemischem Parabromazobenzol von 53—63° schwanken kann, dem Azobenzol ähnlich und wurde ursprünglich von uns stets als unbromirtes Azobenzol angesehen, ehe die Analyse uns nachwies, dass der aus den Mutterlaugen des Parabromazobenzols krystallisirende, dem Azobenzol ähnliche Körper Metabromazobenzol ist. In reinem Zustande aus Petroleumäther krystallisirt, bildet das Metabromazobenzol gelbbraune Blätter, die bei 53—55° C schmelzen und sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Chloroform und Benzol leicht lösen. Das geschmolzene Product bleibt lange flüssig und erstarrt erst beim Umrühren. Es ist unzersetzt flüchtig.

Löst man dieses Product in Eisessig oder aber behandelt man es zuerst mit Salpetersäure (1, 4) und setzt nach und nach rauchende Salpetersäure hinzu, so erhält man ein Nitroproduct, welches beim Erkalten sich in orangerothen Nadeln ausscheidet; dasselbe gibt bei der Analyse einen Bromgehalt von 25·7 statt 26·16, ist also ein Mononitrometabromazobenzol; es schmilzt bei 123° C.

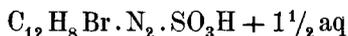
### Metabromazobenzolsulfosäure.

Löst man das bei 53—55° C. schmelzende Monobromazobenzol in rauchender Schwefelsäure und erwärmt auf 160—170° C.

so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser eine Sulfosäure aus, die der Gries'schen *p*-Sulfosäure des Azobenzols ähnlich sieht.

Der Wassergehalt der Säure = 9·8 statt 9·40  
 der Schwefelgehalt = 9·65 „ 9·64,

woraus die Formel



sich ableitet.

Die Säure verhält sich der *p*-Brom-*p*-Sulfosäure des Azobenzols ganz ähnlich und liefert ebenso schwer lösliche Alkalisalze wie jene. Mit Kaliumsalzen (Chlorkalium, Kaliumsulfat, Nitrat) liefert sie selbst in 1-procentigen Lösungen einen perlmutterglänzenden, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt die Form zeigt: ( $\infty P$ ,  $P\infty$ ,  $P$ ).

Das Natriumsalz fällt ebenfalls aus 1-procentigen Lösungen<sup>1</sup> von Natriumchlorid oder Sulfat in blassgelben, perlmutterglänzenden Blättern. Die Reaction ist ungemein empfindlich und empfiehlt sich die Metabromazobenzolsulfosäure als ein vorzügliches Reagens auf Natrium. Das Natronsalz krystallisirt aus heissem Wasser in grossen perlmutterglänzenden Tafeln.

Die Versuche, welche mit 1-procentigen Lösungen von Kalium- und Natriumsalzen gemacht, behufs Verwendung der Sulfosäure in der Analyse, ergaben sehr befriedigende Resultate, welche wir demnächst in einer kurzen Arbeit besprechen wollen.

Das neben dem Para- und Meta bromazobenzol entstehende Orthodibromazobenzol krystallisirt in goldglänzenden Schuppen, die bei 187° C. schmelzen und schwer flüchtig sind. Dieses Product, welches wir früher für ein Monobrom, respective für identisch mit dem *o*-Monobromazobenzol hielten, lässt sich durch heissen Alkohol rein darstellen. Es ist in Äther, Alkohol schwer, in Aceton leichter löslich, Benzol löst es ebenfalls. Die Lösungen des Dibromorthoazobenzols sind blassgelb gefärbt. Dieses Orthodibromazobenzol, das isomer ist mit dem bei 205° schmelzenden

<sup>1</sup> Natronsalze 1 Grm. in 1 Liter gelöst, geben nach längerem Stehen ebenfalls noch eine, wenn auch schwache Reaction.

Diparabromazobenzol und Dimetabromazobenzol vom Schmelzpunkt  $125\cdot5^{\circ}$  C., welche letztere durch Reduction der Nitrobrombenzole — beziehungsweise Oxydation der Hydrazobrombenzole erhalten wurden — zeigt, wie erwähnt, einen Schmelzpunkt von  $187^{\circ}$  C. und gibt beim Abbau Orthobromanilin ( $29\text{—}30^{\circ}$  Schmelzpunkt).

In eisessigsaurer Lösung nitriert sich das Dibromid sofort zu einem Nitroderivat, das beim Erkalten rothe, schwer lösliche Nadeln bildet, deren Analyse

Kohlenstoff =	30·08	30·32
Wasserstoff =	1·45	1·06
Brom =	33·71	33·26

gab. Daraus berechnet sich ein Trinitrodibromazobenzol. Der Schmelzpunkt desselben wurde zu  $135^{\circ}$  C. bestimmt.

### Substituirte Nitroazokörper und Verhalten der Nitroazokörper zu Reductionsmitteln.

Während die Darstellung der Nitrobromazobenzole durch Nitrierung der Bromide leicht vor sich geht, gelingt es nur schwer Brom oder andere Halogene in die Nitroazobenzole einzuführen. Es ist uns zum Beispiele nicht gelungen, durch Einwirkung von Brom in eisessigsaurer oder alkoholischer Lösung aus Paranitroazobenzol Bromide zu erhalten, ebenso wenig reagiert Diparadinitroazobenzol. Das von uns im Sommer vorigen Jahres dargestellte Orthonitroazobenzol, welches durch Nitrierung von Azobenzol in Eisessig erhalten wird,<sup>1</sup> reagiert mit Brom und gibt ein Substitutionsproduct.

Das

#### Orthonitroazobenzol

entsteht leicht, wenn man die Lösung des Azobenzols in Eisessig erwärmt (auf  $90\text{—}100^{\circ}$  C.), circa die gleiche Menge von rauchender Salpetersäure (auf 10 Grm. Azobenzol circa 10 Grm.) einträgt und nach stürmischer Reaction erkalten lässt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Dieses Nitroazobenzol wird mit Wasser

<sup>1</sup> Siehe auch diese Berichte der kais. Akademie, Bd. XCIII, II. Abth., p. 623.

abgeschieden, gewaschen und aus Spiritus umkrystallisirt. Es schmilzt bei  $125^{\circ}$ — $127^{\circ}$  C. (während das Paranitroazobenzol bei  $137^{\circ}$  schmilzt), ist in Alkohol, Äther, Aceton viel leichter löslich als das *P*-Nitroazobenzol. Die Lösungen haben eine satt-orangerothe Farbe.

Bromirt man das Nitroderivat in Eisessiglösung, so erhält man ein Monobromnitroazobenzol von blassgelber Farbe, das in Alkohol schwer löslich ist. (Schmelzpunkt =  $132^{\circ}$  C.)

Wesentlich verschieden von dem Paranitroazobenzol verhält sich das Orthonitroazobenzol gegen Reductionsmittel.

Reducirt man mit alkoholischer Kalilauge, oder Natriumamalgam oder alkalischer Zinnchlorürlösung, so verfärbt sich die Flüssigkeit schön smaragdgrün; diese Lösung entfärbt sich an der Luft, oder auch wenn man  $\text{CO}_2$  durch dieselbe leitet. Einen den früher beschriebenen Nitrolsäuren, die wir aus Mono- und Dinitroderivaten erhielten<sup>1</sup>, analogen Körper, dem die Gruppe = N—OH oder NO eigen wäre, haben wir nicht isoliren können. Wahrscheinlich bildet er sich bei den oben angeführten Reactionen vorübergehend.

Erhitzt man längere Zeit mit alkoholischem Kali, so fängt die Flüssigkeit plötzlich stark zu stossen an und scheidet sich ein gelber, seideglänzender Niederschlag in derselben aus. Setzt man auch Alkohol hinzu und kocht 1—2 Stunden, so tritt weiter keine Veränderung ein.

Dieser Niederschlag ist leicht rein zu erhalten, da er vom Nitroazobenzol, sowie Amidoazobenzol (ortho), welches letztere immer in geringer Menge nebenbei entsteht, durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig unterschieden ist.

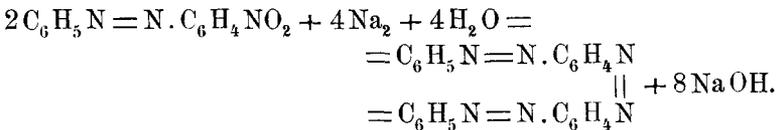
Benzol nimmt in der Siedehitze mehr von diesem Körper auf; am besten reinigt man ihn mit höher siedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen. Ein Gemisch von Xylol und Toluol löst ihn bei der Siedetemperatur; beim Erkalten fällt das Nitroproduct fast vollständig heraus. Lässt man die Lösung sehr langsam (im Wasserbade) erkalten, so scheidet sich dieses Product in orange gelben Schuppen aus. Seine auffallendste Reaction ist die, dass er von Schwefelsäure von  $66^{\circ}$  Bè mit kirschrother Farbe aufgenommen

<sup>1</sup> Siehe diese Berichte 1885, p. 207.

wird, von rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe. Wird die Lösung auf eine Glasplatte ausgebreitet, so färbt sie sich prächtig blau.

Denselben Körper erhielten wir noch bei der Reduction von *o*-Nitroazobenzol mit Natriumamalgam. Man löst das Nitroproduct in 90-procentigem Alkohol und trägt soviel flüssiges Natriumamalgam ein, als zur Azotirung nöthig ist (auf 1 Molekül Nitroazobenzol 2 Moleküle Natrium). Beim Eintragen des Natriumamalgams verfärbt sich die Flüssigkeit braun, dann olivengrün und schliesslich, wenn fast  $\frac{3}{4}$  des Amalgams eingetragen sind, prächtig smaragdgrün (etwa wie eine gesättigte Lösung von Chromsulfat) — trägt man das Amalgam vollständig ein, so schlägt die Farbe um und wird gelb, wobei sich ein flockiger Niederschlag abscheidet — 10 Grm. Nitroazobenzol geben bei obiger Behandlung circa 9 Grm. des Reductionsproductes.

Wir erwarteten auf diese Art zu einem Hexaazobenzol zu gelangen



Die Analysen haben aber diese Annahme nicht bestätigt. Wird noch überschüssiges Natriumamalgam zugesetzt, so tritt keine weitere Änderung ein. Fällt man das gebildete Product mit Wasser und Salzsäure heraus, so resultirt ein schwach geröthetes Filtrat, das beim Eindampfen sehr wenig grünschillernde Krystalle liefert. Der Niederschlag, der den Körper enthält, wird gewaschen, getrocknet und aus Xylol umkrystallisirt.

Die Analysen der getrockneten Substanz gaben:

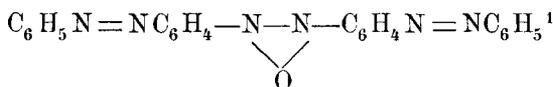
Kohlenstoff =	69·13	70·12
Wasserstoff =	5·51	5·07

Die theoretische Berechnung ist C = 70·93, H = 4·44. Da die Substanz beim Erhitzen zerfällt, erklärt sich die Differenz dadurch, dass nicht alles Wasser entfernt werden kann. Aus den Zahlen leitet sich die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$  ab.

Im reinem Zustande ist es ein orange gelbes, aus fettig sich anführenden, mikroskopischen Schuppen bestehendes Pulver,

welches bei 206° C. nicht unverändert schmilzt und sich unter theilweiser Zersetzung sublimiren lässt. Aus siedendem Eisessig krystallisirt es in Blättchen, die mikrokrySTALLINISCH sind, aus Xylol ebenfalls; in Anilinöl ist es leichter löslich und liefert die Lösung grosse Blätter, die Combinationen von  $\infty P$ ,  $oP$  oder  $\infty P$ ,  $P\infty$  darstellen. Die Blätter sind sternförmig verwachsen. Salzsäure reagirt auf den Körper nicht. Rauchende Salpetersäure löst ihn mit fuchsinrother Farbe; beim Erwärmen dieser Lösung tritt eine heftige Reaction ein und es scheidet sich nach dem Erkalten ein sattgelbes krystallinisches Nitroderivat aus. Auch in eisessigsaurer Lösung nitriert der Körper. Schwefelsäure (66° Bè), sowie Chlorsulfonsäure lösen den Körper mit kirschrother Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine rothe Lösung, die von Reductionsmitteln nur schwer angegriffen wird. Zink und Schwefelsäure in diese Lösung eingetragen, färbt gelbroth und erst nach langer Einwirkung wird die Lösung blassrosa gefärbt.

Irgend welche den Hydrazokörpern ähnliche Verbindungen konnten bislang nicht erhalten werden. Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte mit charakteristischer methylvioletter Farbe; auch diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser roth. Beim Stehen an der Luft verfärbt sie sich stahlblau. Dieses Verhalten, sowie das gegen Reductionsmittel (Zink und Essigsäure, Zinn und Salzsäure) sprechen nicht dafür, dass der Körper ein intermediäres Reductionsproduct zwischen  $C_6H_5N=N.C_6H_4NO_2$  und  $C_6H_5N=N.C_6H_4NH_2$  wäre — denen alle die von uns beschriebenen Nitrokörper der Azoreihe lassen sich zu Amidokörpern reduciren und lösen sich in Alkalien mit blauer Farbe auf. Dieses Product wird weder von wässerigem, noch alkoholischem Kali angegriffen und verhält sich ganz neutral gegen Alkalien, wie Säuren. Nur höchst concentrirte Säuren reagiren mit dem Körper. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit sprechen dafür, dass wir es hier mit einer complicirten Azoverbindung zu thun haben. Die Analysen stimmen am besten auf einen Körper, dessen Formel

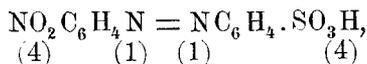


<sup>1</sup> Ein Hexaazobenzol erforderte  $C = 73.85$   
 $H = 4.61.$

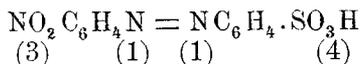
also ein Hexaazooxybenzol. Doch kann nur der Abbau und das Studium eingehender Reactionen die von uns angenommene, bislang hypothetische Formel rechtfertigen. Wir behalten uns vor, auf dieses interessante Reductionsproduct in der nächsten Abhandlung zurückzukommen.

### Mononitroazobenzolsulfosäure.

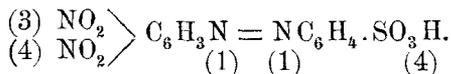
Die Mononitrosulfosäuren des Azobenzols habe ich in diesen Berichten (Jahrg. 1882, p. 238 — Jahrg. 1883, p. 714) beschrieben und nachgewiesen, dass beim Nitriren der Parasulfosäure des Azobenzols vorwiegend Paranitroparasulfosäure



und Metanitroparasulfosäure



gebildet werden, welche beide bei weiterem Nitriren in die Metaparanitroparasulfosäure übergehen.



Letztere liefert ein Triamidbenzol (1, 2, 4), dessen Reactionen ich damals ebenfalls angeführt.

Alle Versuche, um durch Einwirkung von Schwefelsäure auf die Nitroderivate (Paranitroderivate) des Azobenzols Nitrosulfosäuren darzustellen, bewiesen uns nur, dass das *P*-Mononitroazobenzol mit Krystallschwefelsäure eine rothe Sulfosäure gibt, die aber nicht genügend rein isolirt werden konnte.<sup>1</sup> Die rauchende Säure reagirt fast gar nicht und die Pyroschwefelsäure zerstört den grössten Theil des Nitroazobenzols. Dinitroazobenzol löst sich in rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfosäure auf, fällt aber mit Wasser unverändert wieder heraus. Das *O*-Nitroazobenzol reagirt aber auf Schwefelsäure viel leichter.

<sup>1</sup> Da die Säure roth und auch rothe Salze gibt, so kann sie nicht identisch sein mit der *p*-Nitro-*p*-Sulfosäure.

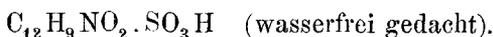
Trägt man das bei 127° C. schmelzende *O*-Nitroazobenzol (1 Theil) in (5 Theile) rauchende Schwefelsäure (14% activ SO<sub>3</sub>) ein, erwärmt einige Minuten auf 160°, so löst sich der Azokörper mit rothgelber Farbe auf, die Lösung bräunt sich dann und nimmt endlich eine grüne metallisch-glänzende Farbe an.

Verdünnt man dann sofort mit Wasser (2 Volume), so scheidet sich nach dem Erkalten die Säure in langen, rothen Nadeln aus, die sehr zerfliesslich sind und getrocknet einen Schwefelgehalt von 10·13% geben.

Die Analysen des Kaliumsalzes, Natriumsalzes und Silbersalzes geben die Zahlen

	theoretisch
Kalium . . . . . 10·80	11·30
Natrium . . . . . 7·22	6·99
Silbersalz . . . . . 25·74	26·02

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel der Nitrosulfosäure



Die Säure löst sich in Wasser mit dunkelrother Farbe.

Kaliumcarbonat fällt aus der Lösung einen purpurrothen wolligen Niederschlag; selbst verdünnte Lösungen werden gefällt.

Natriumcarbonat fällt nach einigen Stehen einen murexidähnlichen, krystallinischen Niederschlag. Beim Umkrystallisiren erhält man purpurrothe, metallisch-grün schimmernde, rhombische Täfelchen.

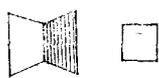
Die Stellung der Sulfogruppe wurde bislang nicht bestimmt.

### *O*-Amidoazobenzol. <sup>1</sup>

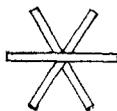
Entsteht am besten durch Reduction des *O*-Nitroazobenzols mit Amonhydrosulfid in der Wärme. Vorübergehend bildet sich eine Nitrosäure, die in wässrigen Alkalien mit violettblauer Farbe löslich. Beim Erkalten der genügend reducirten Lösung fällt das Orthoamidoazobenzol in gelben Krystallen heraus. Durch Umkrystallisiren aus warmem, verdünntem Alkohol erhält man es

<sup>1</sup> Siehe auch Berichte d. deutschen chemischen Gesellschaft 1886. 2155.

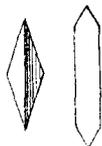
in goldgelben Nadeln, die einen brillanten Glanz besitzen und an den Pinakoidflächen blau schimmern. Der Schmelzpunkt ist  $123^{\circ}$  C. (der des *P*-Amidoazobenzols  $127\cdot4$ ). Salpetersäure fällt aus alkoholischen Lösungen einen bordeauxrothen Niederschlag, und ist das salpetersaure Salz viel schwerer löslich, als das des gewöhnlichen Amidoazobenzols. Mit HCl bildet es rothe Nadeln, die einen blauen Reflex zeigen, von Silbernitrat, sowie Oxalsäure wird es ebenso gefällt, wie das gewöhnliche Amidoazobenzol, doch unterscheiden sich diese Niederschläge durch ihre Krystallformen. Das Acetat des Paraamidoazobenzol ist viel leichter löslich, ebenso das Platinsalz, als die entsprechenden Orthoamidosalze.



Agssalz-ortho



para

NO<sub>2</sub>H-O

p.

Diazotirt und mit Basen condensirt, erzeugt es ähnliche Farbstoffe, wie das Paraamidoazobenzol. Eigenthümlich ist es, dass im Allgemeinen die Salze des *O*-Amidoazobenzols schwerer löslich sind, als die des *P*-Amidoazobenzols, während sonst gewöhnlich Paraverbindungen schwerer löslich sind.

Beim Nitriren des Azobenzols in Eisessig entstehen manchmal, und zwar wenn überschüssige Essigsäure angewendet wurde, rothe perlmutterglänzende Blättchen, welche beim Erkalten der Lösung früher herauskrystallisiren, als das Mononitroazobenzol. Dieselben sind im Aussehen dem Diparadinitroazobenzol sehr ähnlich und wurden auch wegen der Schwerlöslichkeit von uns früher für Diparadinitroazobenzol angesehen. Die Analyse derselben, sowie das Verhalten zu Lösungsmitteln bestätigte die Annahme nicht. Die Entstehung dieser Blätter, die ein Nitroproduct sind, hängt von der Concentration und Temperatur der Lösung wesentlich ab.

Wir erhielten die Krystalle neben Orthonitroazobenzol beim Lösen von 30 Grm. Azobenzol in 200 CC. Eisessig, Erwärmen auf 40° C. und Zusatz von 60 CC. HNO<sub>3</sub> (1·51). Nach 12-stündigem Stehen setzt sich das Nitroproduct ab (wir erhielten 10—14 Grm.). Die Mutterlauge liefert dann *O*-Nitroazobenzol.

Der Schmelzpunkt der Blätter ist 122° C.

Die Analyse ergab bis jetzt nicht gut übereinstimmende Resultate

C = 58·7	59·21
H = 4·07	3·72.

Das Nitroproduct entspricht am meisten noch einem Nitroazoxybenzol. Von diesen sind bislang zwei bekannt, eines das bei 139° C. schmilzt, in rothen Nadeln krystallisirt und eines das bei 49° C. schmilzt und in gelben Tafeln krystallisirt, beide entstehen beim Nitriren des Azoxybenzols.

Das oben angeführte, bei 122° C. schmelzende Product krystallisirt in Tafeln, die roth, perlmutterglänzend sind und in muscovitähnlichen Zwillingen aus Alkohol erhalten werden können. Mit alkoholischem Kali verfärbt es sich grün und reducirt sich zu einem Amidoproduct. Mit Brom geht es eine Verbindung ein, die bei 126° schmilzt. Mit Salpetersäure gibt es ein in langen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct.

Mit der Untersuchung dieses Productes, sowie der Reductionsproducte der Dinitrokörper mit Natriumamalgam, sind wir eben beschäftigt und werden die von uns erlangten Resultate in einer nächsten Arbeit publiciren.

---