

Studie über Azotoluole

von

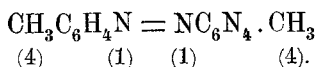
Prof. J. V. Janovsky.

(Mit 4 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

Die Kenntniss der Homologen des Azobenzols wird immer spärlicher, je höher wir in der Reihe aufsteigen und beschränkt sich auf relativ wenige Thatsachen, die durch die Untersuchungen von Werigo, Jaworsky, Melms, Petriew und endlich G. Schultz festgestellt worden sind; doch sind die Angaben bezüglich der Substitutionsproducte theilweise widersprechend und lückenhaft. Dies hat wohl seinen Grund darin, dass die Stellung der Azotoluole erst später bekannt wurde, dass ferner das Materiale ungleich schwieriger zu beschaffen ist, wie das Azobenzol, und dass auch die Darstellungsmethoden für kleinere Mengen viel zu wünschen übrig lassen. Am zugänglichsten ist noch das Paraazotoluol (β -Azotoluol) und Orthoazotoluol (α -Azotoluol) und beziehen sich die Angaben hauptsächlich auf diese Substanzen.

Paraazotoluol.



Dasselbe wurde von den Herren Werigo (Zeitschr. für Chemie 1864, S. 481) und Jaworsky dargestellt, später von Petriew und endlich von Schultz (Berl. Ber. 17, S. 472), welcher letzterer die Darstellungsweisen auch besprach, untersucht. Schon Herr Schultz fand, dass die Ausbeuten an Azokörpern um so schlechter werden, je grösser die Anzahl der den Benzolkern substituierenden Wasserstoffatome ist. Die Methode, die zuerst

angewendet wurde (Natriumamalgam in alkoholischer Lösung), empfiehlt sich überhaupt für grössere Mengen nicht, auch erhält man leicht Azoxytoluol — doch gibt dieselbe ein gutes Resultat bei kleinen Mengen. Schultz hat eine alkoholische Kalilösung verwendet und darin das Paranitrotoluol gelöst, erwärmt und mit Zinkstaub reducirt. Aber auch diese Methode gibt nach seiner Angabe nur circa 20% Gesamttausbeute. Als bestes Verfahren zur Gewinnung grösserer Mengen habe ich nun die Reduction des *p*-Nitrotoluols mit wässriger Natronlauge und Zinkstaub gefunden, eine Methode, die ja beim Azobenzol sehr gute Ausbeuten liefert. Da aber die Reaction wegen Bildung von vielen Nebenproducten beim Paraazotoluol nicht so glatt verläuft, so müssen genau folgende Gewichtsverhältnisse eingehalten werden. 100 Theile einer 25—30° Bè. starken Natronlauge werden auf 100° C. erhitzt, dann 100 Theile *p*-Nitrotoluol eingetragen und nach und nach 100—110 Theile Zinkstaub unter stetem Umrühren hinzugefügt. Die Masse wird dann von selbst so heiss, dass ein Erhitzen von aussen weiter nicht erfolgen darf. Wenn der Process richtig geleitet wurde, so muss die Reactionsmasse fast trocken sein; auf dem Natriumzinkoxyd scheidet sich das Paraazotoluol (nebst Azoxytoluolen etc.) als orangerothes Öl ab, das abgegossen werden kann und sofort zu einer orangegelben strahligen Krystallmasse erstarrt. Das Product muss deshalb gleich abgegossen werden, weil sonst die Reaction weiter geht und das Azotoluol in Hydrazotoluol überführt wird. Die Rückstände enthalten noch Azotoluol und kann dasselbe durch successive Behandlung mit Rohbenzol und Alkohol entfernt werden.

Die rothe Krystallmasse gibt, einmal aus heissem Eisessig krystallisirt, völlig reines Paraazotoluol vom Schmelzpunkte 144° C. (der Schmelzpunkt wurde auch von Petriew 144° C. gefunden, von Melms 137° C.); aus der Mutterlauge scheidet sich bei Wasserzusatz ein rothbraunes Öl ab, das krystallinisch unter Wasser erstarrt; dasselbe aus Alkohol umkrystallisirt, liefert drei Producte, von denen eines bei 109° C. schmilzt und in schönen orangerothen Nadeln krystallisirt, das zweite bei 75° C. schmilzt und in gelben Nadeln erhalten werden kann, während das dritte bei 70° C. schmilzt und in feinen blassgelben

Nadeln krystallisirt und wahrscheinlich identisch ist mit dem von Melms erhaltenen Azoxytoluol.

Die alkoholischen Lösungen, der Zinkstaub und Zinknatriumoxyd enthaltenden Rückstände, enthalten vorwiegend Hydrazotoluol (Schmelzpunkt 126° C.). Die Gesamtausbeute an Reductionsproducten beträgt, auf die Menge des Nitrotoluols gerechnet 58—60%, oder auf die theoretische Ausbeute von Azoxy- und Azotoluol gerechnet: 59—60% Azotoluol, 15—16% Azoxytoluol und 1—2% Hydrazotoluol.

Das Paraazotoluol scheidet sich aus der Eisessiglösung in brillantglänzenden, rhombischen Krystallnadeln aus, die in Alkohol, Äther, Benzol und Petroleumäther beim Erwärmen leicht löslich sind, auch kochende Salzsäure nimmt das Azotoluol leicht auf; von Schwefelammonium wird es leicht in Hydrazotoluol reducirt, welches letztere in grossen, farblosen, monoklinen Tafeln krystallisirt und bei 126° C. (nicht 124° C., wie früher angegeben wurde) schmilzt. Die Umwandlung in das isomere Tolidin, welche Melms versucht, später Schultz wiederholt, geht übrigens nicht glatt vor sich und sind die Ausbeuten an Tolidin aus Paraazotoluol nur äusserst wenig ergiebig. Die Methode von Schultz beruht darauf, Paraazotoluol mit Zinn und Salzsäure mehrere Tage sich selbst zu überlassen — Melms reducirt das Hydrazotoluol mit Schwefeldioxyd in alkoholischer Lösung. Letztere Methode gibt noch eine bessere Ausbeute. Bei der Oxydation des Paraazotoluols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht nicht Azoxytoluol, sondern ein bei 132° C. schmelzender, in orangerothern Tafeln krystallisirender Körper, dessen Untersuchung ich mir vorbehalte. Die Oxydation geht, so viel bis jetzt festgestellt, verschieden von der des Azobenzols vor sich, welches bekanntlich Azoxybenzol und schliesslich Chinon liefert.

Das Paraazotoluol oxydirt zu einem neutralen Körper und sind die Methylgruppen intact — der entstehende Körper enthält keine Carboxylgruppe, was doch eigentlich zu erwarten wäre. Alle Versuche, aus $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ die Paraazobenzoësäure zu erhalten, gaben nur ein negatives Resultat.

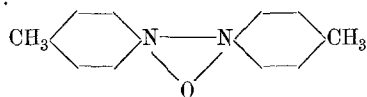
Azoxytoluole.

Bei der Reduction des Paranitrotoluols mit Zink und Natronlauge entstehen ausser dem Paraazotoluol und Hydrazotoluol noch drei Producte, von denen eines bei 109° C., das zweite bei 75° C. und das dritte bei 70° C. schmelzen. Das letztere ist wohl identisch mit dem von Melms und Petriew gefundenen β -Azoxytoluol, dessen Schmelzpunkt von ersterem zu 70° C., von letzterem zu 59° C. angegeben wird. Die bei 109° und 75° C. schmelzenden Producte erhält man aus der Mutterlauge, welche beim Umkrystallisiren des „Rohazotoluols“ (siehe Darstellung des Paraazotoluols) aus Eisessig abfällt; dieselbe krystallisirt nach einiger Zeit und erhält man ein Product, das bei 81—83° schmilzt.

Wird dieser Theil aus Alkohol umkrystallisirt, so fällt beim Erkalten zuerst ein dem Paraazotoluol sehr ähnlicher Körper (Schmelzpunkt 109° C.) heraus und später krystallisirt ein bei 75° C. schmelzendes, sehr homogenes Product, welches in flachen Prismen, die orangeroth sind, krystallisirt; dasselbe erscheint als identisch mit dem durch Oxydation des Paraazotoluols mit Salpetersäure (in essigsaurer Lösung) erhaltenen, später beschriebenen Azoxytoluol vom Schmelzpunkte 75° C. Die Analysen des letzteren ergaben die Formel $C_{14}H_{14}N_2O$.

Wenn die noch auszuführende Moleculargewichtsbestimmung die Formel bestätigt, so ist dieses Azoxytoluol ein eigenthümliches Isomer des bei 70° C. schmelzenden Azoxytoluols.

Der Theorie nach kann das Paraazotoluol nur ein Azoxytoluol von der Formel:



liefern.

Das bei 70° C. schmelzende Azoxytoluol krystallisirt aus Alkohol in blassgelben, centimeterlangen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus Petroleumäther (Siedepunkt 49—50° C.) in tafelförmigen gelben Krystallen, die dem monoklinen Systeme angehören. Die Messungen, welche Herr Hofrath V. v. Zepharovich

auszuführen, die Liebenswürdigkeit hatte, ergaben folgende Zahlen:

Monosymmetrische Axen: $a : b : c = 1.4993 : 1 : 1.0198$

Winkel $\beta (a, c) = 75^\circ 29'$

$$\begin{array}{ll} a : c = 75^\circ 29' & p : c = 81^\circ - 49\frac{1}{2}' \\ p : a = 55 \quad 26 & o : c = 45 \quad - 23\frac{1}{2}' \end{array}$$

Formen: $\infty P \infty (a) oP(c). \infty P(p). \infty P^2(\pi) - P(o).$

Die Isomerie dieser beiden Körper ist jedenfalls durch moleculare Bestimmungen erst festzustellen; soweit die Untersuchungen bislang ergeben haben, verhalten sich beide Körper wie Azoxytoluole, da sie bei der Reduction Hydrazotoluol (Para-) liefern.

Behandelt man die Körper mit Brom (2 Moleküle) in eisessigsaurer Lösung, so erhält man aus jedem zwei Bromide, welche die Schmelzpunkte 92°C. , 85°C. und 57°C. zeigen, und zwar gibt das bei 75°C. schmelzende Azoxytoluol ein schwerer lösliches, in grossen blassorangenen Prismen krystallisirendes Monobromid (92°C.), die Mutterlauge das bei 57° schmelzende Product. Das bei 70°C. schmelzende Azoxytoluol ein bei 85°C. in grossen Pyramiden krystallisirendes, nebst einem ebenfalls bei $57^\circ - 58^\circ$ schmelzenden Körper.

Bromsubstitutionsproducte.

Petrew¹ hat zuerst nachgewiesen, dass durch Vereinigung von Brom mit β -Azotoluol (Paraazotoluol) ein Monosubstitutionsproduct entsteht, welches in orangegelben concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt und bei 136°C. schmilzt. Da ich auf diese Art nie ein homogenes Product erzielen konnte, so habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Erb die Reaction genauer studirt und gefunden,² dass ein bei 138.5°C. schmelzendes Bromproduct leicht durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von Paraazotoluol in Eisessig erhalten wird, welches wahrscheinlich identisch ist mit dem von Petrew entdeckten (dessen

¹ Berl. Berichte VI, S. 556.

² Berl. Berichte XX, S. 363.

Schmelzpunkt 136°). Weitere Untersuchungen, die ich mit Herrn Karl Reimann angestellt, haben nachgewiesen,¹ dass neben dem bei $138\cdot5^\circ$ C. schmelzenden Bromid noch ein zweites Monobromid und endlich ein Dibromid gebildet wird, von welchen das erstere bei 128° C. schmilzt, das letztere aber bei 75° C.

Man erhält die Bromproducte glatt bei Anwendung der theoretischen Menge Brom, welches nach und nach zu einer auf 100° C. erhitzten Lösung von Paraazotoluol und Eisessig zugesetzt wird. Nach circa halbstündigem Erhitzen scheiden sich rubinrothe, im reflectirten Lichte grün schillernde, spiessige Krystalle ab, die aus vielfach übereinander gesetzten rhombischen Pyramiden bestehen. Lässt man die Reactionsmasse erkalten, so scheidet sich die grösste Menge des bei $138\cdot5^\circ$ C. (corrigirt 139° C.) schmelzenden Bromides ab, während das zweite, bei 128° C. schmelzende, nebst dem öligen Dibromid in der Mutterlauge zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das erste Bromid in goldglänzenden, dünnen Tafeln oder in sehr flachen Nadeln der Combination $\infty P, oP, \infty \bar{P} \infty$.

Um die Stellung der Bromatome zu dem „Azo“-Stickstoff zu bestimmen, versuchten wir den Abbau mit Zinn und Salzsäure; das gebildete Bromparatoluidin liess sich aber von dem Paratoluidin nicht trennen. Dasselbe negative Resultat erzielten wir beim Abbau des zweiten bei 128° C. schmelzenden Bromides, welches aus der Mutterlauge mit Wasser abgeschieden und von dem ihm anhaftenden öligen Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol (95 $\frac{0}{100}$) gereinigt wurde. Dieses zweite Bromazotoluol krystallisirt in kleinen, orangegelben Blättchen, die in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol sehr leicht löslich sind.

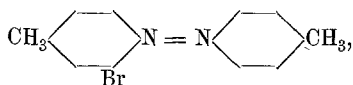
Beide Producte sind der Analyse nach, Monobromazotoluole der Formel $C_{14}H_{13}BrN_2$.² Der Abbau gelang uns aber dadurch, dass wir eine Sulfogruppe in die Bromide einführten und dann mit Zinn und Salzsäure in beide Componenten trennten. Das erste Bromid (139° C.) liefert mit rauchender Schwefelsäure, in welcher es sich mit grüner Farbe löst, eine Monosulfosäure die in Kalium- und Natriumsalzen, sowie Kupfersalzen gelbe Nieder-

¹ Berl. Berichte XXI, S. 1213.

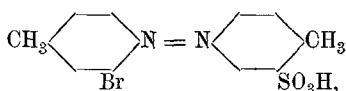
² Die Brombestimmungen waren 28·04—28·11.

schläge selbst in verdünnter Lösung erzeugt. ¹ Das bei 128° C. schmelzende eine Monosulfosäure unter gleichen Umständen, welche leicht lösliche Salze liefert.

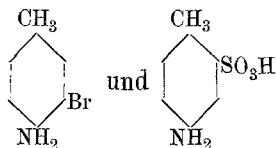
Die eingehende Beschreibung der Darstellung, sowie der Eigenschaften der Monobromazotoluolmonosulfosäuren haben wir in den Berliner Berichten, Bd. XXI, S. 119 und S. 1214 publicirt und genügt es, hier auf diese Abhandlungen zu verweisen. Durch Abbau des bei 138·5° schmelzenden Bromides, respective seiner Sulfosäure erhielten wir: Metabromparatoluidin 1·3—4 und Paratoluidinorthosulfosäure 1·2—4, somit entspricht das Bromazotoluol der Formel:



die Sulfosäure:



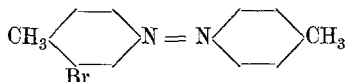
welche in die Componenten



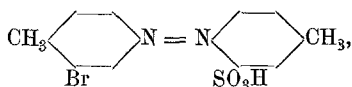
zerfällt.

Das bei 138·5° schmelzende Bromid ist Orthobromazotoluol die Azogruppe —N=N— in 1 gedacht.

Das bei 128° C. schmelzende Bromid ist ein Metabromazotoluol von der Formel:

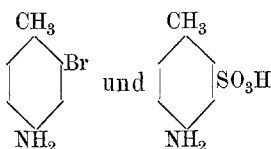


und seine Sulfosäure ==



¹ Berl. Berichte 1888, S. 1214 u. ff.

da sie beim Abbau in



zerfällt.

Durch Nitriren der Monobromide des Parazotoluols entstehen zwei Nitroproducte, die aus Salpetersäure in mikroskopischen Nadeln krystallisiren. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol gibt das bei 128° C. schmelzende Bromid ein in Blättern krystallisirendes Nitrobromderivat, das bei 138° C. schmelzende ein in langen, monoklinen Nadeln krystallisirendes Product, deren Stellung bislang noch nicht bestimmt werden konnte.

Nitroderivate des Paraazotoluols.

Über diese liegen nur wenige Angaben von Petriew (siehe die oben citirte Abhandlung) vor, und auch diese beziehen sich auf ein nicht ganz reines Ausgangsmaterial, da der Verfasser selbst in der oben citirten Abhandlung angibt, dass das Trinitroazoxytoluol aus dem β -Azotoluol (Para-) identisch wäre mit dem aus α -Azotoluol erhaltenen; letzteres ist, wie sich später herausgestellt, Orthoazotoluol.

Petriew erhielt durch Einwirkung von 1·41-er Salpetersäure auf β -Azotoluol ein Mononitroazotoluol, Schmelzpunkt 76° C., ein Dinitroazotoluol 110° C., von denen das erste weiss sein soll, das zweite in gelben Nadeln krystallisirt.

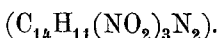
Durch energische Nitrirung mit warmer rauchender Salpetersäure von 1·54 Volumgewicht hat Herr Petriew ein Trinitroazoxytoluol erhalten.

Die Nitrirung des Paraazotoluols, welches von mir völlig rein (aus Eisessig krystallisirt, Schmelzpunkt 144° C.) verwendet wurde, geht, wie bei allen aromatischen Körpern mit Seitenketten, sehr energisch vor sich, und entstehen bei Anwendung von 1·51° Salpetersäure vorwiegend Trinitroproducte.

Trägt man 100 *g* Azotoluol nach und nach in 300 *cm*³ Salpetersäure (Volumgewicht 1·51), ohne dass die Temperatur

30—35° C. übersteigt, so resultirt eine Lösung, aus welcher sich nach einiger Zeit Krystallkrusten absetzen, bis schliesslich die ganze Masse nach wenigen Stunden erstarrt. Die gewaschene und getrocknete Reactionsmasse wird in kaltem Aceton gelöst, wobei sich das Dinitroazotoluol auflöst; der Rückstand mit siedendem Äther behandelt, liefert zwei Producte: ein schwer lösliches (α) und ein in heissem Aceton leicht lösliches (β) Trinitroazotoluol.

Trinitroazotoluole.



Das in siedendem Aceton schwer lösliche Trinitroazotoluol (α) wird aus Eisessig, in dem es in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 189° C. (uncorrigirt). Die Krystalle, welche Hofrath V. von Zepharovich gemessen hat und dem ich für die liebenswürdige Bereitwilligkeit meinen besten Dank ausspreche, sind Combinationen von

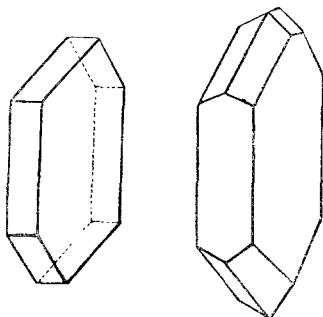
$$\infty P\infty(a). \infty P\infty(b). oP(c). {}^1P\infty(q'). \frac{1}{2}P, \infty(\rho').$$

Axenwinkel $\alpha = (c,b)$	113° 46'	Kantenwinkel $a : c$	= 69° 43'
$\beta = (ca)$	115 3	$b : c$	= 71 22
$\gamma = ab$	72 29	$a : b$	= 99 3
		$q' : b'$	= 48 40
		$\rho' : a'$	= 62 21

Die gewöhnliche Form, in welcher das α -Trinitroazotoluol krystallisirt, ist Fig. 1 und 2.

Die Analysen der Verbindung sind wegen der Explodirbarkeit des Präparates in der Hitze, schwer auszuführen; dieselben gelingen nur, wenn das Trinitroproduct gut mit CuO auf dem Schiffchen gemischt und sehr langsam verbrannt wird. Die Resultate sind meist etwas zu niedrig, weil bei aller Vorsicht die Zersetzung doch nur ruck-

Fig. 1 und 2.



weise vor sich geht und die CO_2 -Bläschen zu rasch den Kalipararat passiren. Die Verbrennungen, die mein früherer Assistent Herr L. Erb mit mir ausführte sowie die, die ich später selbst machte, gaben:

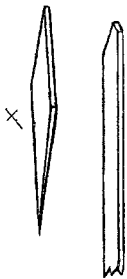
			theoretisch
C = 47·48	48·25	48·33	48·63
H = 3·25	3·41	3·06	3·20
N = 20·57	20·66	—	20·29.

Behandelt man das α -Trinitroazotoluol mit alkoholischer Kalilauge oder aber mit Amonhydrosulfid und wässeriger Kalilauge, so tritt eine eigenthümliche Rothfärbung ein und bilden sich intermediäre Substitutionsproducte, wahrscheinlich Nitrolsäuren, deren Untersuchung ich mir vorbehalte. Die Nitroazokörper geben unter gleichen Umständen blaue Färbungen, die von Nitrolsäuren herrühren, deren Formel ich in diesen Berichten 1885, S. 157 u. ff. beschrieb.

Durch Amonhydrosulfid wird das α -Trinitroparaazotoluol in ein satt gelb gefärbtes Amidoderivat überführt.

In essigsaurer Lösung bewirkt Zinkstaub eine prächtig bordeauxrothe Färbung und erstarrt das Zinkdoppelsalz des gebildeten Amidokörpers zu prächtigen, langgestreckten Krystallnadeln.

Fig. 3.



Das β -Trinitroazotoluol scheidet sich aus Acetonlösung (siehe oben) in gelblichen wolligen Nadeln ab, aus Eisessig sowie Benzol krystallisirt dasselbe in blassgelben, oft centimeterlangen seidenglänzenden Nadeln, die sehr dünn sind und unter dem Mikroskope beiliegende Form (Fig. 3) zeigen.

Der Schmelzpunkt derselben ist: 138°C .

In Alkohol, Benzin sind dieselben in der Wärme löslich. Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

		theoretisch
C = 47·85	48·01	48·63
H = 4·33	3·60	3·20
N = —	20·40	20·29.

Reductionsmittel, wie alkoholischer Amonhydrosulfid geben schwarzviolette Färbungen ebenso alkoholische Kalilauge. Zinkstaub verfärbt die essigsäure Lösung zuerst olivebraun, dann roth und scheidet sich das durch Reduction entstandene Zinkdoppelsalz ebenfalls in Krystallen ab. Rauchende Schwefelsäure löst schon in der Kälte und liefert eine rothbraune Lösung; α -Trinitroazotoluol wird von Schwefelsäure mit kirschrother Farbe aufgenommen. Beide liefern Sulfosäuren.

Dinitroazotoluol.

Dasselbe befindet sich in der acetonalen Lösung, welche durch Auslangen der früher erwähnten, durch directe Nitrirung von Paraazotoluol erhaltenen Reactionsmasse, mit kaltem Aceton resultirt. Die nach dem Verdunsten des Acetons zurückbleibenden Nadeln werden nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und zeigen nachher einen constanten Schmelzpunkt von 114° C.

Aus Eisessig, sowie Benzol scheiden sich langgestreckte Prismen aus, Äther und Chloroform lösen ebenfalls leicht. Die Analysen ergaben C = 55.81 , H = 4.24 .

Reductionsmittel färben zuerst violett, dann braungelb. Mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung abgebaut, wird es rothgelb und liefert ebenfalls Krystalle. Letztere Reaction benutzte ich mit Herrn Carl Reimann zur Lösung derstellungsfrage, die wir seinerzeit bis dieselbe abgeschlossen ist, veröffentlichen. So viel sei nur hier bemerkt, dass wir dadurch zu noch nicht bekannten Triamidotoluolen gekommen sind, welche die charakteristische Eigenschaft besitzen, in ätherischer Lösung wie Eurhodine prächtig grün zu fluoresciren. Diestellungsfrage ist bei den Azotoluolen sehr complicirt, weil Toluidendiamine und schliesslich Körper entstehen die bislang in der Stellung unbekannt sind, deren Stellung aber eben durch die Structur des Paraazotoluols beschränkt und somit a priori gegeben. Das Studium der Nitroverbindungen des Azotoluols wurde von mir eben aus dem Grunde unternommen, um endlich zu Tri- und Tetraamidotoluolen zu gelangen.

Auch das Dinitroazotoluol liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfosäure.

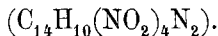
Mononitroazotoluol.

Das Mononitroderivat entsteht nicht bei der Nitrirung des Paraazotoluols mit rauchender Säure. Zuerst versuchte ich mit Herrn L. Erb die Nitrirung in Eisessig vorzunehmen, wir erhielten aber einen bei 75° C. in orangerothern Nadeln schmelzenden Körper, der sich als Azoxytoluol aus der Analyse berechnete; auch die neuerlich angestellten Versuche bestätigen die Annahme.

Gefunden C = 74·61—H = 6·71

Berechnet C = 74·34—H = 6·20.

Daneben entsteht ein öliges Product, welches schwer erstarrt und ein Nitroproduct ist. Behandelt man Paraazotoluol in der Kälte mit 1·45gradiger Salpetersäure, so schmilzt es zu einem braunen Öl, das nach und nach auf der Oberfläche der Salpetersäure erstarrt. Dieses liefert mit Wasser gewaschen und umkrystallisirt einen bei 80° C. schmelzenden Körper, der in grossen monoklinen Nadeln krystallisirt. Die Krystallmessungen hat Herr Hofrath V. von Zepharovich übernommen und werde ich dieselben in der nächsten Arbeit veröffentlichen. Auch das Mononitroazotoluol reducirt leicht zu einem Amidoazotoluol.

Tetranitroazotoluol.

Wenn das α -Trinitroazotoluol in kalter, rauchender (1·51) Salpetersäure gelöst wird, so scheiden sich brillantglänzende trikline Krystalle beim freiwilligen Verdunsten der Lösung aus, die schwefelgelb sind und an den Pinakoïdflächen einen blauen Schimmer zeigen. Die Analyse gab:

	theoretisch		
C = 42·77	42·81	43·07	
H = 2·50	2·61	2·56	

was auf ein Tetranitroazotoluol deutet. Beim Erhitzen verpufft das Nitroproduct heftig und haben wir bei der Analyse immer etwas zu niedrige Resultate erhalten. Der Schmelzpunkt ist 198—200° C. und ist das vielleicht die Verbindung, die Petriew für Trinitroazoxytoluol hielt. (Schmelzpunkt 201°.)

Die Messungen der Krystalle, welche Hofrath V. von Zepharovich ausgeführt hat, gaben folgende Verhältnisse:

$$\text{Axenlängen: } a : b : c = 0.8399 : 1 : 1.0125^1$$

$$\text{Axenwinkel: } \alpha(cb) = 115^\circ 28'$$

$$\beta(ca) = 114 \quad 53$$

$$\gamma(ab) = 71 \quad 46$$

$$\text{Kantenwinkel: } a : c = 70^\circ 30' \quad q' : b' = 64^\circ 12'$$

$$b : c = 69 \quad 45 \quad r' : a' = 49 \quad 15$$

$$a : b = 99 \quad 17 \quad \rho' : a' = 75 \quad 46$$

Formen, a s y m m e t r i s c h: $\infty P \infty (a)$. $\infty P \infty (b)$. $OP(c)$
 $P \infty (q)$. $|P| \infty (r')$. $\frac{1}{2}|P| \infty (\rho') P \check{2}(u''')$.

Die Krystalle sind gewöhnlich nur von beistehender Form (Fig. 4).

Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure zersetzte sich die Verbindung theilweise, bei sehr vorsichtigem Erwärmen liefert das Tetranitroazotoluol eine Sulfosäure, deren Kalisalz in flachen Nadeln krystallisirt.

Für die Stellungsfrage von besonderer Wichtigkeit erschienen mir die Versuche der Überführung der einzelnen Nitroproducte in einander, da ja der Abbau der höheren aus Mangel an Kenntniss der daraus entstehenden Amidokörper keinen Aufschluss geben kann.

Das Mononitroderivat kann nur zwei Stellungen haben und zwar:

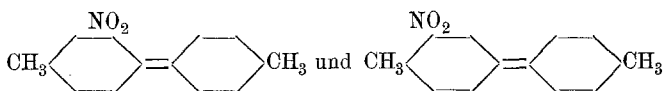


Fig. 4.



¹ Auch bei den Nitroazotoluolen zeigt sich, dass der Eintritt der NO_2 -Gruppe nur eine Verlängerung der Axen ohne Änderung des Systemes bewirkt, wie dies auch an anderen Nitrokörpern nachgewiesen wurde.

Wird das Monoderivat mit Salpetersäure (Volumgewicht 1·45) nochmals kalt nitrirt, so liefert es das Dinitroazotoluol¹ vom Schmelzpunkte 114° C., also dasselbe wie bei directer Nitrirung von Azotoluol (Para-) mit rauchender Salpetersäure (1·51) erhalten wird und noch ein nicht näher untersuchtes Product. Durch Nitriren des Dinitroazotoluols (Schmelzpunkt 114° C.) entsteht fast ausschliesslich nur α -Trinitroazotoluol 187° C., sowohl das α -Trinitroazotoluol als das β -Trinitroazotoluol geben bei der Nitrirung ein und dasselbe Tetranitroazotoluol. In dieser Beziehung verhalten sich die Nitroazotoluole wesentlich anders als die Nitroazobenzole.² Gerade durch den Umstand, dass sämmtliche Nitroderivate nur ein Tetranitroderivat geben, das überhaupt nur in vier Isomerien existiren kann, eröffnet sich die Möglichkeit derstellungsfrage des Nitro- und Amidokörper der Azotoluole zu lösen. Die Versuche werde ich mir erlauben in einer nächsten Abhandlung in diesen Berichten zu publiciren.

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Herrn L. Erb, sowie meinem jetzigen Assistenten, Herrn Carl Reimann, für die freundliche Mitwirkung an den Arbeiten meinen besten Dank auszusprechen.

¹ Bei Anwendung warmer Salpetersäure (1·45), entsteht ein blassgelbes Nitroproduct vom Schmelzpunkte 104.

² Siehe Sitzungsber. d. k. Akad., Bd. XCIII, S. 623.