

339. D. Vorländer: *p*-Azoxybiphenyl und *p*-Azobiphenyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 7. Oktober 1933.)

Da die aromatischen Azoxyverbindungen auf allen bisher betretenen Wegen viel stärker krystallinisch-flüssig (kr.-fl.) sind, als die zugehörigen Azoverbindungen, so mußte dasselbe Verhältnis auch bei Azoxy- und Azobiphenyl bestehen. Der lineare Biphenylrest sollte sogar den Unterschied ganz besonders deutlich hervortreten lassen. Dem widersprechend, habe ich eine Beobachtung von Heinrich Hoffmann¹⁾ veröffentlicht, wonach beide, Azoxy- und Azo-biphenyl, nur je einen Schmelzpunkt hatten und monotrop (mo.) kr.-fl., also ziemlich gleich schwach kr.-fl., waren: *p*-Azobiphenyl, Schmp. 250°, mo. kr.-fl.; *p*-Azoxybiphenyl, Schmp. 206°, ebenfalls mo. kr.-fl. Doch besagt eine ältere Angabe von Franz Janecke, daß *p*-Azoxybiphenyl zwei Schmelzpunkte hat, I bei 262° und II bei 208° und enantiotrop (en.) kr.-fl. ist. Mit Rücksicht auf eine mögliche Isomerie habe ich die Präparate nach verschiedenen Verfahren nochmals hergestellt und verglichen; von den stereoisomeren kr.-fl. aromatischen Azoxyverbindungen sollten der Theorie nach die Transformen stärker kr.-fl. sein, als die Cisformen.

1. *p*-Azobiphenyl²⁾: a) aus *p*-Nitro-biphenyl durch Reduktion mit Zinkstaub und kochender wäßrig-alkohol. Kalilauge oder mit Schwefelammonium bis zum Hydrazobiphenyl³⁾, dann durch Oxydation des letzteren in alkohol. Suspension bei Zimmer-Temperatur mit Luft oder mit Eisenchlorid-Lösung; orangefarbene oder bräunlichgelbe Blättchen (auch Schuppen) aus Eisessig oder Benzol; sintert bei 254°; Schmp. 256° (korr.); konz. H₂SO₄ gibt violette Färbung; mo.kr.-fl. oder en.kr.-fl. mit sehr kleinem Existenzgebiet von 1–2°. — b) aus diazotiertem *p*-Amino-biphenyl-Hydrochlorid durch Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydul-Lösung⁴⁾; orangefarbene Blättchen aus Benzol. Schmp. und kr.-fl. Eigenschaften wie bei 1a).

2. *p*-Azoxybiphenyl⁵⁾: a) aus *p*-Nitro-biphenyl (2 g) und alkoholisch-wäßriger Alkalilauge (50 ccm Alkohol, 50 ccm 18-proz. wäßrige Natronlauge). Auskochen mit Alkohol; Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig (+ Tierkohle); Entfärben mit einigen Tropfen konz. HNO₃ oder durch Erwärmen mit Eisessig + 30-proz. wäßriger H₂O₂-Lösung. Gelbe, dünne, glänzende Blättchen, auch wohl nadelig verästelte Wachstumsformen; Schmp. I 259–260° (korr.), Schmp. II 215–216° (korr.) (Sintern bei 211°), en. kr.-fl.; konz. H₂SO₄ gibt braunrote Färbung. Der Sinterungspunkt ist der wahrscheinliche Übergangspunkt zur anfänglich zähen kr. Flüssigkeit, die beim Erhitzen dünner flüssig wird und zusammenläuft, was als Schmp. II im Röhrchen sichtbar wird.

b) aus *p*-Nitro-biphenyl (0.5 g, gelöst in 15 ccm wasser-freiem Methanol, mit Lösung von 0.3 g Natrium in 10 ccm wasser-freiem Methylalkohol nach 8-stdg. Kochen; gelbbraunes Rohprodukt; Reinigung wie bei 2a); Umkrystallisieren aus Pyridin (+ H₂O). Eigenschaften wie bei

¹⁾ B. 58, 1914 [1925]; Hoffmann, Dissertat., Halle 1923; Arno Gahren, Dissertat., Halle 1908.

²⁾ Zimmermann, B. 13, 1960 [1880]; Pummerer u. Binapfl, B. 54, 2782 [1921].

³⁾ Friedel u. Rassow, Journ. prakt. Chem. [2] 63, 449 [1901].

⁴⁾ Vorländer u. F. Meyer, A. 320, 122 [1902]. ⁵⁾ Zimmermann, a. a. O.

2a). Da sich das Azoxybiphenyl bei langsamem Erhitzen oberhalb etwa 250° teilweise zersetzt und die amorphe Schmelze rötlich oder rotbraun aussieht, so haben die Beobachtungen des Klärungspunktes (Schmp. I, Übergang zur amorphen Schmelze) einen Spielraum bis 266° (korr.); bei raschem Erhitzen unter dem Heiz-mikroskop ist die amorphe Schmelze unzersetzt erreichbar.

c) aus *p*-Biphenyl-hydroxylamin⁶⁾ durch Erhitzen. 20 g *p*-Nitrobiphenyl in 1 l Alkohol und 200 ccm Äther; dazu Lösung von 12 g Chlorammonium in 90 ccm Wasser und 40 g Zinkstaub (unter Eiskühlung und Turbinieren innerhalb 30 Min.); rasches Filtrieren der Mischung in 55 ccm Eisessig unter CO₂-Einleiten; nach nochmaligem Filtrieren mit dem gleichen Volumen CO₂-gesättigten Wassers vermischt; erhalten 12.4 g rohes Biphenyl-hydroxylamin (im Vakuum unter CO₂ getrocknet); Umkrystallisieren aus trockenem Benzol; erhalten 5.8 g reines Produkt. Beim Erhitzen, auch schon beim Aufbewahren der feuchten Lösungen, verwandelt sich dieses weiße kryst. Biphenyl-hydroxylamin in *p*-Azoxybiphenyl, wenig *p*-Azobiphenyl und andere Zersetzungsprodukte. Der Schmp. und Zers.-Pkt. liegt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 135–159° unter Gasentwicklung; die amorphe Schmelze erstarrt in der Hitze alsbald wieder zu einer ockergelben, festen Masse und schmilzt bei weiterem Erhitzen zum Teil kr.-fl., dann nochmals amorph bei 185–195°. Die ockergelbe oder die bis auf 190° erhitzte Masse ergibt nach dem Auskochen mit wenig Alkohol und nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Pyridin-Wasser reines *p*-Azoxybiphenyl. Eigenschaften wie bei 2 a), — Die Synthese aus Biphenyl-hydroxylamin und Nitroso-biphenyl scheiterte an der Schwierigkeit, letzteres herzustellen.

Es ergibt sich, daß das *p*-Azoxybiphenyl, auf verschiedenen Wegen dargestellt, en. kr.-fl. ist mit einem Existenz-Gebiet der kr.-fl. Phase von etwa 49° (260–211°), während *p*-Azobiphenyl nur mo. kr.-fl. ist oder en. kr.-fl. mit sehr kleinem Existenz-Gebiet von etwa 1°. Der obere Schmelzpunkt I (259–260°) ist von den Beobachtern, die nur den Schmelzpunkt 206° oder 208° (unkorr.), auch 212°, beim Azoxybiphenyl angeben, übersehen worden. Die kr.-fl. Schmelze ist schlierig beweglich, und sie läßt sich im Gegensatz zu den kr.-fl. Phasen von Gattermanns *p*-Azoxyphenol-äthern leicht einachsrig aufrichten⁷⁾.

Die bisher dargestellten kr.-fl. Azoxyverbindungen sind als Transformen anzusprechen. Die empfindlichen Cisformen⁸⁾ können bei unseren, etwas gewaltsamen Versuchen wohl kaum vorgelegen haben. Rätselhaft bleibt, warum die aromatischen Azoxyverbindungen soviel stärker kr.-fl. sind als die zugehörigen Azokörper, wenn man für erstere die Strukturformeln von Angeli zu Grunde legt. Der Gedanke an eine Verstärkung im Dipol-Charakter der Moleküle durch das :N:O kann über die Schwierigkeiten nicht recht hinweghelfen; die Nitrogruppe wirkt meist ungünstig auf die kr.-fl. Eigenschaften ein.

⁶⁾ Heinr. Hoffmann, B. 58, 1913 [1925]. — Gilman u. Kirby, C. 1926, II 2053; Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2190 [1926]. — Frank Bell, Kenyon u. Robinson, C. 1926, II 1030; Journ. chem. Soc. London 1926, 1239. ⁷⁾ B. 63, 2506 [1930].

⁸⁾ Reissert, B. 42, 1364 [1909]. — Eugen Müller, A. 493, 166, 495, 132 [1932]; Ztschr. physikal. Chem. (A) 162, 281 [1932]. — v. Auwers, A. 499, 123 [1933].