

Die Versuche über die Autoxydation der Nickel- und Mangan-Gluconsäure ergaben folgendes:

1.) Angew. 2121 mg Gluconsäure, 1647 mg  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , 150 ccm 4-proz. Natronlauge. Versuchsdauer 48 Stdn.; Temperatur  $46^\circ$ . Aufgenommener Sauerstoff 390 ccm.

2.) Angew. 2069 mg Gluconsäure, 1121 mg  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , 150 ccm 3.2-proz. Natronlauge, Versuchsdauer 48 Stdn.; Temperatur  $42^\circ$ . Aufgenommener Sauerstoff 160 ccm.

Bezüglich des Chemismus der Autoxydation in den hier behandelten Fällen hatten wir früher die Ansicht geäußert, daß der Sauerstoff sich zunächst an das komplex gebundene Metall anlagert und von dort aus die Polyoxy-Verbindung angreift. Man kann aber auch annehmen, daß durch die Aufnahme komplex gebundenen Metalls die Polyoxy-Verbindung leichter angreifbar durch Sauerstoff wird, indem dadurch — im Sinne der Wielandschen Dehydrierungstheorie — Wasserstoff bzw. Hydroxyl für die Reaktion mit Sauerstoff aktiviert wird. Wie die hier mitgeteilten Versuche zeigen, kann diese Aktivierung durch eine ganze Anzahl von Metallen bewirkt werden.

#### 469. Gunther Lock und Erwin Bayer: Über die Reduktion aromatischer Nitro-Verbindungen mit Zinnoxidulnatron.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Wien.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

O. N. Witt<sup>1)</sup> hat in dieser Zeitschrift eine einfache Methode von allgemeiner Anwendbarkeit zur Darstellung von Azo-Körpern aus Nitro-Derivaten angegeben, welche sich des Zinnoxidulnatrons bedient. Diese Arbeitsweise wird durch Darstellung von Azo-benzol, *o*, *o'*- und *p*, *p'*-Azo-toluol, *m*, *m'*-Azo-benzol-disulfonsäure usf. geprüft und auch in Lehrbüchern als „rascheste und sicherste“ zur Herstellung von Azo-Körpern aus Nitro-Derivaten empfohlen<sup>2)</sup>. B. Rassow und A. Becker<sup>3)</sup> verarbeiten so *o*-Nitro-toluol zu *o*, *o'*-Azo-toluol, das dann mit Zinkstaub und Natronlauge zu *o*, *o'*-Hydrazo-toluol reduziert wird.

In früheren Arbeiten<sup>4)</sup> wurde die Reduktion von *o*-Nitro-toluol mit Zinnoxidulnatron wiederholt, das erhaltene *o*, *o'*-Azo-toluol mit Kaliumpermanganat oxidiert und die entstandene Carbonsäure als Silbersalz mit Jodmethyl verestert, wobei aber nicht *o*, *o'*-Azo-benzoesäure-dimethylester, sondern *o*, *o'*-Azoxy-benzoesäure-dimethylester erhalten wurde. Die nähere Untersuchung ergab, daß das Reaktionsprodukt des *o*-Nitro-toluols mit Zinnoxidulnatron nicht *o*, *o'*-Azo-toluol, sondern *o*, *o'*-Azoxy-toluol war.

<sup>1)</sup> B. 18, 2912 [1885].

<sup>2)</sup> Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie, Bd. II, S. 345 (Georg Thieme, Leipzig 1922); Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden f. organ.-chem. Laboratorien, Spez. Teil, S. 917 (Leop. Voß, Leipzig 1923); F. Ullmann, Organisch-Chemisches Praktikum, S. 43 (S. Hirzel, Leipzig 1908); L. Vanino, Handb. d. präparat. Chemie, Bd. II, S. 712 (H. Enke, Stuttgart 1923).

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 84, 334 [1911].

<sup>4)</sup> G. Lock, B. 68, 865 [1930]; Journ. prakt. Chem. [2] 188, 51 [1933].

Es war also anzunehmen, daß die *ortho*-ständige Methylgruppe die Ursache dieser anomalen Reaktion war<sup>5)</sup>.

Im folgenden werden mehrere Nitrokörper der Reduktion mit Zinnoxidulnatron unterworfen, nämlich Nitro-benzol, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-toluol, *o*-, *m*- und *p*-Nitro-chlor-benzol und *m*-nitro-benzol-sulfonsaures Natrium. Da O. N. Witt keine experimentellen Einzelheiten angegeben hat, werden die Versuchsbedingungen, welche B. Rassow und A. Becker zur Reduktion des *o*-Nitro-toluols anwendeten, gewählt. Nitro-benzol gibt mit der für Reduktion zur Azo-Stufe erforderlichen Menge Zinnoxidulnatron keine nachweisbare Menge Azo-benzol, dagegen 71% d. Th. an Azoxy-benzol und 21% d. Th. an Anilin. Bei schärferen Bedingungen, nämlich mit der doppelten Menge Reduktionsmittel und bei doppelter Reduktionsdauer, steigt die Ausbeute an Anilin auf 52% d. Th, daneben wird ein nur schwierig trennbares Gemisch von viel Azoxy-benzol mit wenig Azo-benzol erhalten. Daraus ergibt sich, daß das von O. N. Witt angegebene „einfache Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit“ zur Darstellung von Azo-Körpern auch beim einfachsten Nitro-Körper, dem Nitro-benzol, versagt. Azoxy-benzol bleibt bei der Reduktion mit Zinnoxidulnatron unter denselben Reaktionsbedingungen unverändert.

Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit von D. Bigiavi und C. Albanese<sup>6)</sup> wird Azoxy-benzol mit einer stärkeren Stannit-Lösung in größerem Überschuß bei 8-tägigem Aufbewahren zu Azo-benzol reduziert. Tatsächlich entsteht mit überschüss., alkal. Stannit-Lösung (5 Mol. auf 1 Mol. Azoxy-benzol) in etwa 20-proz. Ausbeute unreines Azo-benzol, dessen Reinigung durch Krystallisation aus Alkohol mit großen Verlusten verbunden ist. Dasselbe Ergebnis wird bei 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade beobachtet. Daraus geht also hervor, daß Azoxy-benzol gegenüber Stannit-Lösung verhältnismäßig beständig ist.

*o*-Nitro-toluol gibt ebenfalls kein *o*, *o'*-Azo-toluol, sondern neben etwa 9%, d. Th. *o*-Toluidin 87% d. Th. *o*, *o'*-Azoxy-toluol. Bei schärferen Bedingungen steigt die Toluidin-Ausbeute auf 26% d. Th. auf Kosten der an *o*, *o'*-Azoxy-toluol (etwa 69% d. Th.). *m*-Nitro-toluol wird glatt zu *m*, *m'*-Azoxy-toluol reduziert, ohne daß merkliche Mengen anderer Reduktionsprodukte beobachtet werden können. *p*-Nitro-toluol verhält sich abweichend gegenüber den bisher besprochenen Nitro-Körpern, denn es wird bei der Reduktion neben etwa 15% d. Th. *p*-Toluidin ein Gemisch von Azoxy- und Azo-Körpern erhalten, aus welchem nach wiederholter Krystallisation nur geringe Mengen der reinen Komponenten gewonnen werden können. Dasselbe Ergebnis hat die Reduktion des *o*-Chlor-nitro-benzols; neben geringen Mengen *o*-Chlor-anilin wird ein Gemenge von viel Azoxy- und wenig Azo-Körper erhalten. *m*-Chlor-nitro-benzol gibt mit Zinnoxidulnatron *m*, *m'*-Dichlor-azo-benzol, *p*-Chlor-nitro-benzol neben 17% *p*-Chlor-anilin *p*, *p'*-Dichlor-azoxy-benzol, und *m*-nitro-benzol-sulfonsaures Natrium *m*, *m'*-azobenzol-disulfonsaures Natrium.

Aus diesen Ergebnissen folgt also, daß die von O. N. Witt angegebene Methode „von allgemeiner Anwendbarkeit“ zur Darstellung von Azo-Verbindungen aus Nitro-Körpern mit Zinnoxidulnatron nur im Falle des *m*-Chlor-nitro-benzols und des *m*-nitro-benzol-sulfonsauren Natriums zur präparativen

<sup>5)</sup> B. Rassow, Journ. prakt. Chem. [2] 188, 52, Anmerk. [1933].

<sup>6)</sup> Gazz. chim. Ital. 65, 773 [1935].

Herstellung von Azo-Körpern geeignet ist, denn bei Nitro-benzol, *o*- und *m*-Nitro-toluol sowie *p*-Chlor-nitro-benzol gelingt es unter den von B. Rassow und A. Becker angegebenen Arbeitsbedingungen überhaupt nicht, die Bildung von Azo-Verbindungen nachzuweisen. In diesen Fällen sind dagegen die entsprechenden Azoxy-Körper in Ausbeuten von 75—87% d. Th. leicht rein zu erhalten, so daß die Reduktionsmethode mit Zinnoxidulnatron zur präparativen Herstellung von Azoxy-benzol, *o*, *o'*- und *m*, *m'*-Azoxy-toluol und *p*, *p'*-Dichlor-azoxy-benzol sehr gut geeignet ist. Im Falle des *p*-Nitro-toluols und *o*-Chlor-nitro-benzols ist sie sowohl zur präparativen Herstellung von Azo- als auch Azoxy-Körpern ungeeignet, denn aus den entstehenden Gemenge von Reduktions-Produkten sind reine Stoffe nur schwierig und in geringem Ausmaße abzutrennen.

### Beschreibung der Versuche.

Arbeitsweise: In einem 1.5-l-Kolben, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen ist, werden 0.25 Mole Nitrokörper, gegebenenfalls in etwa 50 ccm Alkohol gelöst, mit der zur Reduktion zur Azostufe erforderlichen Menge alkalischer Zinnoxidulnatron-Lösung (aus 113.5 g kryst. Zinnchlorür<sup>7)</sup> in 300 ccm Wasser und 100 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser) versetzt und 2 Stdn. unter kräftigem Rühren auf dem Wasserbade auf 80° (innen) erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird ausgeäthert und der Äther-Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wodurch entstandene Amine oder unverbrauchter Nitrokörper abgetrennt werden können. Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wird durch Krystallisation gereinigt.

Nitro-benzol: Nach der geschilderten Arbeitsweise werden 5 g Anilin (21.5% d. Th.), Sdp.<sub>763</sub> 181—184°, und 17.7 g Azoxy-benzol (71% d. Th.), Schmp. 36°, erhalten. Eine 4-stdg. Reduktion mit der doppelten Menge Zinnoxidulnatron ergibt neben 12 g Anilin (52% d. Th.), 12 g eines Gemenges von Azoxy-benzol und Azo-benzol, aus dem durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol 1 g Azo-benzol (Schmp. 66°) und 5 g Azoxy-benzol (Schmp. 36°) abgetrennt werden können.

Aus 25 g Azoxy-benzol, 30 g kryst. Zinnchlorür und 29 g Natriumhydroxyd werden nach 2-stdg. Reduktion wie oben 24 g Azoxy-benzol zurückerhalten. Bildung von Anilin ist nicht zu beobachten. Bei einem weiteren Versuch mit der doppelten Menge Reduktionsmittel und bei doppelter Reaktionsdauer werden 21 g Azoxy-benzol und 0.5 g Hydrazo-benzol (Schmp. 124°) erhalten.

Reduktion mit stärkerer Stannit-Lösung: 1 g Azoxy-benzol wird in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 20 ccm alkal. Stannit-Lösung (nach D. Bigiavi und C. Albanese<sup>6)</sup> hergestellt, 100 g Lösung enthalten etwa 18 g Zinnsalz) versetzt, 2 Wochen unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen, filtriert, gewaschen und aus Alkohol krystallisiert (0.2 g vom Schmp. 55°; nach Krystallisation aus Alkohol: 0.1 g Azo-benzol vom Schmp. 63°). Derselbe Ansatz ergibt nach 10-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade 0.25 g vom Schmp. 55°, nach Krystallisation 0.15 g Azo-benzol vom Schmp. 62°.

<sup>7)</sup> Der Gehalt des Zinnsalzes an  $\text{SnCl}_2 + 2\text{aq}$  wurde durch Titration zu 95% ermittelt. Die Mengenangaben beziehen sich immer auf 100-proz. Zinnsalz.

*o*-Nitro-toluol: Neben 2.5 g *o*-Toluidin (9% d. Th.), Sdp.<sub>750</sub> 200°, werden 24.5 g *o, o'*-Azoxy-toluol (87% d. Th.), Schmp. 59<sup>0 8)</sup> (2-mal aus Alkohol, ber. N 12.38, gef. N 12.51), erhalten. Der gleiche Versuch bei 4-stdg. Reaktionsdauer ergibt 7 g *o*-Toluidin (26% d. Th.) und 19.4 g *o, o'*-Azoxy-toluol (69% d. Th.).

*m*-Nitro-toluol: Neben 2 g unverbrauchtem Ausgangsprodukt werden 22 g *m, m'*-Azoxy-toluol (82% d. Th.), Schmp. 39<sup>0 9)</sup>, erhalten (ber. N 12.38, gef. N 12.45).

*p*-Nitro-toluol: Es werden 4 g *p*-Toluidin (15% d. Th.), Schmp. 45<sup>0</sup>, Sdp.<sub>748</sub> 200°, und 45 g eines Gemenges vom Schmp. etwa 100° erhalten. Dieser Schmp. kann durch oftmals wiederholte Krystallisation aus Essigsäure, Benzol und Petroläther nur langsam erhöht werden, so daß nur minimale Mengen *p, p'*-Azotoluol, Schmp. 145<sup>0 10)</sup>, erhalten werden können. Aus den Mutterlaugen sind auch nur geringe Mengen *p, p'*-Azoxy-toluol<sup>11)</sup>, Schmp. 75°, abzuscheiden.

*o*-Chlor-nitro-benzol: Ähnlich wie bei der Reduktion des *p*-Nitro-toluols wird auch hier, neben 1 g *o*-Chlor-anilin, Sdp.<sub>748</sub> 208—210°, ein Gemenge von Azo- und Azoxy-Körper (24.5 g vom Schmp. 92°, aus Alkohol) erhalten, aus welchen durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol und Essigsäure 12 g *o, o'*-Dichlor-azoxybenzol, Schmp. 56<sup>0 12)</sup>, und 5.5 g *o, o'*-Dichlor-azobenzol, Schmp. 136.5<sup>0 12)</sup>, abgetrennt werden können.

*m*-Chlor-nitro-benzol: Durch Krystallisation aus Benzol werden 28.8 g *m, m'*-Dichlor-azo-benzol (92% d. Th.), Schmp. 100.5<sup>0 13)</sup>, erhalten. Bildung von *m*-Chlor-anilin wird nicht beobachtet.

6.066 g Sbst.: 0.592 ccm N (18°, 744 mm). — 0.0907 g Sbst.: 0.1026 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 11.16, Cl 28.25. Gef. N 11.21, Cl 28.00.

*p*-Chlor-nitro-benzol: Neben 5.5 g *p*-Chlor-anilin (17% d. Th.), Sdp.<sub>749</sub> 230°, werden 24 g *p, p'*-Dichlor-azoxy-benzol (72% d. Th.), Schmp. 155<sup>0 14)</sup> aus Benzol, erhalten. Ein gleicher Versuch bei 1/2-stdg. Reaktionsdauer hat dasselbe Ergebnis.

*m*-nitrobenzol-sulfonsaures Natrium: Durch Filtration des Reaktionsproduktes wird ein gelbes Salz erhalten, das beim Entwässern bei 150° rot wird (45 g, 93% d. Th.). 3.86 g dieses Salzes werden mit 4.2 g Phosphor-pentachlorid im Ölbad auf 200° erhitzt, das gebildete Phosphoroxychlorid abgesaugt und der Rückstand mit Äther erschöpfend ausgekocht. Der Äther-Rückstand besteht aus 3.1 g *m, m'*-Azo-benzol-disulfochlorid (81% d. Th.) vom Schmp. 167<sup>0 15)</sup>.

<sup>8)</sup> H. Klinger u. R. Pitschke, B. 18, 2554 [1885].

<sup>9)</sup> K. Buchka u. F. Schachtebeck, B. 22, 835 [1889].

<sup>10)</sup> H. Petriew, B. 6, 556 [1873].

<sup>11)</sup> Th. Evens u. H. S. Fry, Journ. Amer. chem. Soc. 26, 1161 [1904].

<sup>12)</sup> K. Brand, Journ. prakt. Chem. [2] 67, 148 [1903].

<sup>13)</sup> A. Laubenheimer, B. 8, 1625 [1875].

<sup>14)</sup> K. Heumann, B. 5, 911 [1872].

<sup>15)</sup> H. Limpricht, B. 11, 1046 [1878].