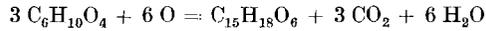
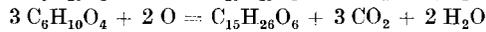
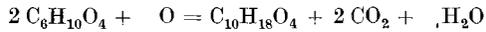


säure-diäthylester, *Bouveault*-Ester und Trimesinsäure-triäthylester drei Stufen der Oxydation:



und beweisen damit die innige Verknüpfung der *Kolbe*'schen bzw. *Crum Brown-Walker*'sehen Elektrosynthesen mit Oxydationsvorgängen.

Dass die eben vorgetragene Hypothese der Bildung des Trimesinsäure-triäthylesters brauchbar ist, haben wir durch elektrochemische Versuche bewiesen<sup>1)</sup>.  $\beta$ -Oxy-propionsäure-ester wurde in einer Mischung von 5 Teilen Methylalkohol und 1 Teil Wasser bei Gegenwart von Kaliumsuccinat an einer Platinanode oxydiert und gab eine kleine Menge von Krystallen, die nach Umkrystallisieren aus Essigester den Smp. 132° zeigten und somit mit dem Trimesinsäure-triäthylester identisch waren.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

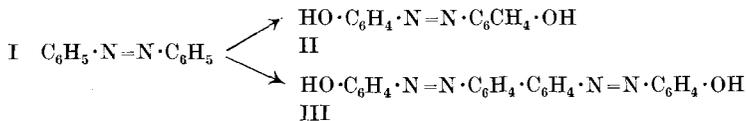
### 37. Elektrochemische Oxydation von 5,5'-Azo-m-xylo (3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol)

von Fr. Fichter und Raymond Gunst<sup>2)</sup>.

(12. XII. 38.)

#### 1. Einleitung.

*Fr. Fichter* und *Wolfgang Jaeck*<sup>3)</sup> haben bei der elektrochemischen Oxydation des Azobenzols I teils Kernhydroxylierung, teils Kernverknüpfung erzielt und in mässiger (durch Abbau begrenzter) Ausbeute p,p'-Azophenol (Phenol-<4-azo-4>-phenol) II neben Diphenyl-4,4'-bis-[<azo-4>phenol] III erhalten, wobei die Produkte Farbstoffcharakter aufwiesen:



Wir haben nun versucht, diese Reaktion, die man als eine der von *Fr. Goppelroeder*<sup>4)</sup> erhofften elektrochemischen Farbstoffsyn-

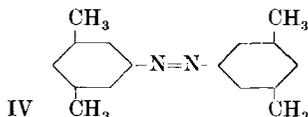
<sup>1)</sup> Bei denen uns Dr. *W. Schoenauer* wirksam unterstützt hat.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Diss. *Raymond Gunst*, Basel 1939.

<sup>3)</sup> *Helv.* **4**, 1000 (1921).

<sup>4)</sup> Vgl. *Verh. Naturf. Ges. Basel* **31**, 137 ff. (1920).

thesen bezeichnen kann, auf Azoverbindungen mit Seitenketten auszuweiten und wählten dazu das 5,5'-Azo-m-xylol (3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol) IV:



bei welchem der Eintritt von Hydroxylgruppen in die p-Stellung zur Azogruppe erwartet werden konnte.

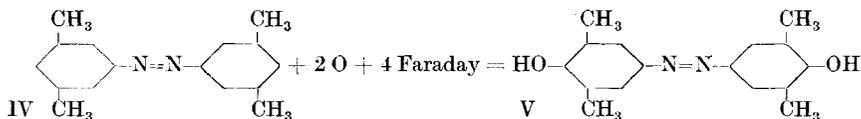
## 2. Elektrochemische Darstellung von 3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol IV.

8 g 5-Nitro-1,3-dimethyl-benzol (symm. Nitro-m-xylol) wurden in 200 cm<sup>3</sup> ca. 80-proz. Alkohol unter Zugabe von 2,5 g kryst. Natriumacetat gelöst und an einer cylindrischen Nickeldrahtnetzkatode mit 360 Amp.-Min. (statt 340,8) in der Wärme in einem hohen Becherglas mit 0,05 Amp./cm<sup>2</sup> reduziert; die Graphitanode stand in einer mit Natriumcarbonatlösung beschickten kleinen Tonzelle. Am Schluss des Versuchs wurde durch einen Luftstrom das nebenher gebildete Hydrazoxytol zum Azoxytol oxydiert, und das beim Abkühlen auskristallisierende Produkt mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Smp. 136—137°<sup>1)</sup>. Ausbeute 4,8—5 g 5,5'-Azo-m-xylol = 3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol.

3,569; 3,377 mg Subst. gaben 10,480; 9,935 mg CO<sub>2</sub> und 2,310; 2,235 mg H<sub>2</sub>O  
 3,743; 2,927 mg Subst. gaben 0,393; 0,303 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 745 mm; 22°, 744 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 80,62 H 7,62 N 11,76%  
 Gef. „ 80,08; 80,24 „ 7,24; 7,41 „ 11,83; 11,73%

## 3. Elektrochemische Oxydation des 3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzols.

2,38 g 3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol (0,01 Mol) wurden in 90 cm<sup>3</sup> 90-proz. Schwefelsäure gelöst und an einer rasch rotierenden Platinblechanode bei einer Stromdichte von 0,17—0,18 Amp./cm<sup>2</sup> oxydiert. Die Platinkathode befand sich, durch eine Tonzelle getrennt, im äussern Gefäss, in 90-proz. Schwefelsäure. Nach der Gleichung



erfordert 1 Mol 3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzol (= 238,156 g) 6432 Amp.-Min.; die angewandte Strommenge, 120 Amp.-Min., ist etwas weniger als das Doppelte der berechneten.

Trotz dieses Stromüberschusses fand sich in der Lösung noch ein grosser Teil unverändertes Ausgangsmaterial. Der dunkelrote Anolyt wurde auf Eis gegossen, wobei Ausgangsmaterial und Oxydationsprodukt fast vollständig ausfallen; das Filtrat ist noch rot

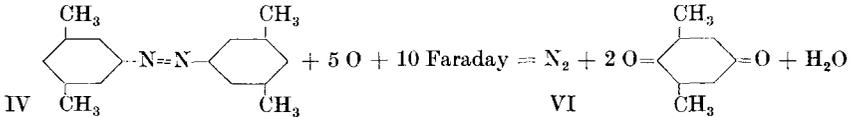
<sup>1)</sup> Vgl. E. Noeltig und Th. Stricker, B. 21, 3142 (1888), welche die Reduktion auf chemischem Wege durchgeführt haben.

gefärbt, enthält aber keine nennenswerten Mengen des gesuchten Oxydationsproduktes mehr.

Dagegen lässt sich ihm mit Äther eine kleine Menge 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon = m-Xylochinon VI entziehen, das sich mit Wasserdampf verflüchtigt und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bei 71°<sup>1)</sup> schmilzt. Der Mischschmelzpunkt mit einem auf anderm Weg hergestellten Präparat zeigte keine Erniedrigung.

3,638; 3,724 mg Subst. gaben 9,315; 9,495 mg CO<sub>2</sub> und 1,795; 1,790 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 70,56 H 5,92%  
 Gef. „ 69,83; 69,54 „ 5,52; 5,37%

Die Bildung des Chinons beweist, dass neben der gewünschten Kernhydroxylierung auch eine tiefer greifende Oxydation stattfindet, nach

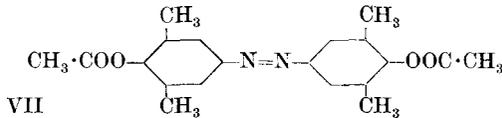


Darum beruht die Berechnung der anzuwendenden Strommenge auf unsicherer Grundlage.

Die mit Eis gefällte Mischung von Ausgangsmaterial und Oxydationsprodukt wird mit verdünnter Natronlauge gut durchgerührt, dann abgesaugt und das alkalische Filtrat unverzüglich wieder angesäuert. Dabei fällt das Oxydationsprodukt in dunkelroten Flocken aus. Es ist in Eisessig und in Alkohol ziemlich leicht löslich, scheidet sich daraus aber wieder amorph ab und zeigt einen ganz unglatten Schmelz- und Zersetzungspunkt von 100—110°.

#### 4. Acetylderivat VII des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethylazobenzols.

2,4 g des alkalilöslichen Oxydationsprodukts wurden in 20 g wasserfreiem Pyridin gelöst und mit 2 g Essigsäure-anhydrid vermischt, wobei starke Erwärmung auftrat. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen; es schieden sich 3 g hellbraune Flocken aus, die nicht mehr in Alkali löslich waren.

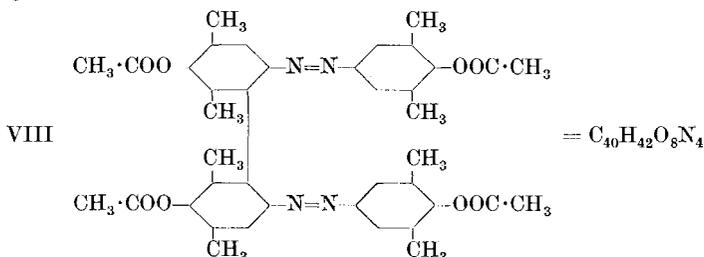


Sie wurden in heissem Benzol gelöst und mit Petroläther wieder gefällt; kakao-braunes Pulver, das bei 110—130° sintert und sich gegen 300° zersetzt. Es ist schwer, den Stoff völlig frei von Asche zu erhalten. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die vermutete Formel des Diacetyl-4,4'-dioxy-3,5,3',5'-tetramethylazobenzols VII — allerdings nicht sehr genau — stimmten.

3,740; 3,730 mg Subst. gaben 9,305; 9,300 mg CO<sub>2</sub> und 1,990; 1,995 mg H<sub>2</sub>O  
 4,590; 3,785 mg Subst. gaben 0,2994; 0,2445 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 720 mm; 22°, 720 mm)  
 C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 67,76 H 6,26 N 7,91%  
 Gef. „ 67,85; 68,00 „ 5,95; 5,98 „ 7,13; 7,08%  
 C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> Ber. „ 67,96 „ 5,99 „ 7,93%

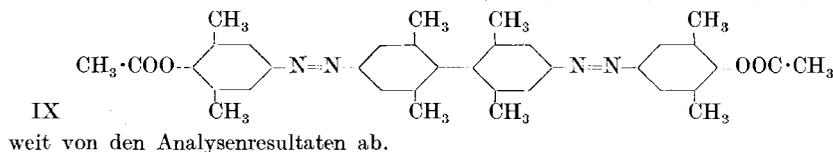
<sup>1)</sup> E. Noeltling, Th. Baumann, B. 18, 1151 (1885).

Die Abweichungen gegenüber den berechneten Werten veranlassten uns, ausser der Hydroxylierung auch eine Kernverknüpfung in Betracht zu ziehen, was mit dem Mangel an Krystallisationsfähigkeit in Einklang stände. Sie würde beispielsweise in o-Stellung eintreten:



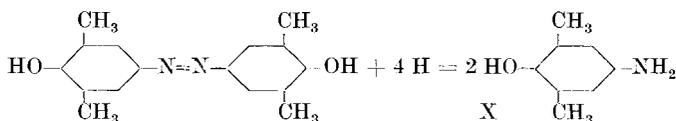
und schliesslich das Acetylderivat VIII ergeben. Wir haben die dafür berechneten Werte der obigen Analyse beigefügt.

Eine Kernverknüpfung im Sinne der Formel III, wie sie beim Azobenzol beobachtet wurde und welche Formel IX für das Acetylderivat ergeben würde, kommt nicht in Betracht, denn die dafür berechneten Werte (73,18% C, 6,49% H, 9,49% N) weichen



### 5. Reduktive Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-azobenzols.

Der im Abschnitt 3 beschriebene Azokörper V zieht als Farbstoff mit gelbbrauner Nuance auf Wolle auf. Seine durch die Analyse nur mangelhaft bewiesene Formel sollte nun durch weitere Versuche gestützt werden. Dafür bot sich in erster Linie die reduzierende Spaltung, die nach



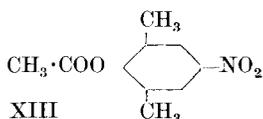
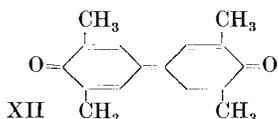
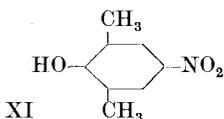
zu dem anscheinend in freiem Zustand noch unbekanntem p-Amino-vic.-m-xylol X = 5-Amino-2-oxy-1,3-dimethyl-benzol führen musste. *K. Auwers* und *Th. Markovits*<sup>1)</sup> betonen die grosse Empfindlichkeit dieses Körpers gegenüber dem Luftsauerstoff.

Um das p-Amino-vic.-m-xylol zunächst einmal kennen zu lernen, gingen wir aus vom käuflichen vic.-m-Xylidin, diazotierten es nach *Otto Neunköffer* und *Herbert Kölbl*<sup>2)</sup> bei Gegenwart von Kaliumnitrat und liessen bei Zimmertemperatur stehen, wodurch p-Nitro-vic.-m-xylol XI entstand; als Nebenprodukt trat das rote 3,5,3',5'-Tetramethyl-diphenochinon XII auf, das schon *K. Auwers* und *Th. Markovits*<sup>3)</sup> bei der Nitrierung von vic.-m-Xylol erhalten hatten.

<sup>1)</sup> B. **41**, 2333 (1908).

<sup>2)</sup> B. **68**, 260 (1935).

<sup>3)</sup> B. **38**, 226 (1905); **41**, 2334 (1908).

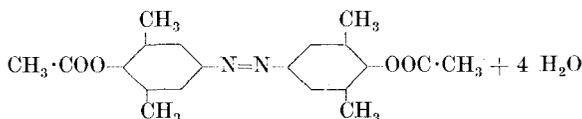
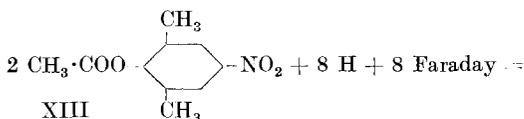


Das p-Nitro-vic-m-xenol wurde mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid in das Acetat XIII verwandelt. Farblose Nadeln, krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol, Smp. 112°.

3,399; 3,406 mg Subst. gaben 7,145; 7,140 mg CO<sub>2</sub> und 1,780; 1,665 mg H<sub>2</sub>O  
4,795 mg Subst. gaben 0,289 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 746 mm)

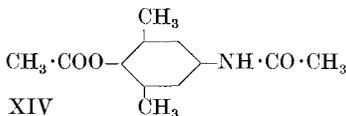
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 57,39	H 5,30	N 6,70%
	Gef. „ 57,33; 57,17	„ 5,86; 5,47	„ 6,79%

Eine elektrochemische Reduktion dieses p-Nitro-vic-m-xenol-acetats in wässrig-alkoholischer Natriumacetatlösung hätte unmittelbar das Acetylderivat VII des 4,4'-Dioxy-3,5-3',5'-tetramethyl-azobenzols ergeben sollen:



Im Verlauf der Reduktion wurde aber ein Teil der Acetylgruppen abgespalten; darum haben wir am Schluss das Produkt von neuem acetyliert. Es besass dann eine grosse Ähnlichkeit mit dem aus der elektrochemischen Oxydation stammenden Acetyl-derivat VII, war aber nicht einheitlich, indem vermutlich noch ein Rest des Nitrokörpers XIII darin steckte.

Wir verwendeten es ohne weitere Reinigung zu einer reduktiven Spaltung. 2 g wurden in 40 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, 1 g Zinn(II)-chlorid und ein grosser Überschuss konz. Salzsäure zugegeben, und dann auf dem Wasserbad am Rückfluss erwärmt, wobei gekörntes Zinn eingetragen wurde. Nach etwa 30 Stunden war die Lösung farblos geworden. Sie wurde mit Schwefelwasserstoff von den Zinnionen befreit und im Vakuum eingedampft, wodurch weisse Krystalle des Chlorids des p-Amino-vic-m-xenols X erhalten wurden. Wegen ihrer grossen Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff wurden sie sofort mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das p-Acetylamino-vic-m-xenol-acetat XIV krystallisiert aus Benzol, in dem es besonders schwer löslich ist, in feinen

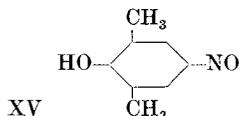


farblosen Spiessen und schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 157°.

Dasselbe Diacetylderivat gewannen wir einfacher durch Reduktion des p-Nitroso-vic-m-xenols XV. Zu seiner Darstellung wurde vic-m-Xylidin nach *E. Bamberger*<sup>1)</sup> in vic-m-Xenol verwandelt. 6 g des letzteren wurden in 100 cm<sup>3</sup> 2-proz. Natronlauge gelöst, mit 3,5 g Natriumnitrit versetzt und nach Zugabe von 200 g Eis langsam mit 55 cm<sup>3</sup> 2-n. Schwefelsäure behandelt. Das Nitrosoxylenol scheidet sich in gelben Flocken

<sup>1)</sup> B. 36, 2036 (1903).

aus; es wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert<sup>1)</sup>. Smp. 165° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.



Beim Kochen von p-Nitroso-vic.-m-xyleneol mit Ammoniumsulfid hellt sich die zunächst intensiv dunkelrote Lösung auf und scheidet beim Abkühlen das freie p-Amino-vic.-m-xyleneol X ab, das unverzüglich acetyliert wurde, zu XIV. Smp. 159° nach wiederholtem Umkrystallisieren, zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol.

4,021; 3,943 mg Subst. gaben 9,640; 9,455 mg CO<sub>2</sub> und 2,450; 2,450 mg H<sub>2</sub>O  
4,365; 3,614 mg Subst. gaben 0,250; 0,210 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 731 mm; 22°, 731 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 65,12	H 6,84	N 6,33%
	Gef. .. 65,39; 65,40	.. 6,82; 6,95	.. 6,40; 6,46%

Mit diesem p-Acetylamino-vic.-m-xyleneol-acetat XIV haben wir nun die Möglichkeit, die Formel V des Produktes der elektrochemischen Oxydation des 3,5,3',5'-Tetramethyl-azobenzols zu prüfen, namentlich auch in Beziehung auf die Stellung der bei der elektrochemischen Oxydation eingeführten Hydroxylgruppen.

In der Tat ergaben 0,75 g des „Farbstoffs V“ bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid, Zinn und Salzsäure nach dem Acetylieren 35 mg p-Acetylamino-vic.-m-xyleneol-acetat XIV, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 157° schmolz und mit dem aus p-Nitroso-vic.-m-xyleneol dargestellten Präparat keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

3,481; 3,826 mg Subst. gaben 8,190; 9,040 mg CO<sub>2</sub> und 2,180; 2,350 mg H<sub>2</sub>O  
3,722; 4,743 mg Subst. gaben 0,215; 0,265 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (18°, 729 mm; 17°, 728 mm)

C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 65,12	H 6,84	N 6,33%
	Gef. .. 64,17; 64,44	.. 7,01; 6,87	.. 6,50; 6,30%

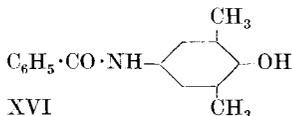
Damit ist die Formel des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-azobenzols bewiesen, in dem Sinne, dass augenscheinlich keine Kernverknüpfung nach VIII eingetreten ist, weil sonst bei der reduktiven Spaltung andere Basen hätten entstehen müssen. Allerdings war die Ausbeute gering, vielleicht weil viel Substanz durch Adsorption am Zinnsulfid verloren geht, oder weil der „Farbstoff V“ nicht einheitlich ist.

Eine zweite, analoge Versuchsserie zielte dahin, die Benzoylierungsprodukte der Base aus der reduktiven Spaltung des 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-azobenzols mit den entsprechenden Abkömmlingen des p-Amino-vic.-m-xyleneols zu vergleichen.

Es lassen sich je nach der Einwirkungsdauer des Benzoylchlorids zwei Abkömmlinge aus p-Amino-vic.-m-xyleneol darstellen. Das

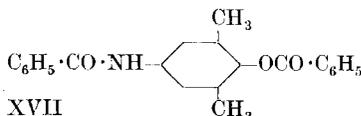
<sup>1)</sup> Besser als aus dem von *K. Auwers* und *Th. Markovits* vorgeschriebenen Benzol, *B. 41*, 2335 (1908).

p-Benzoylamino-vic.-m-xylenol XVI, Smp. 188°, ist in Benzol schwer löslich und krystallisiert daraus in rechteckigen farblosen Tafeln oder Säulen; wird bei langem Aufbewahren grau. Das p-Benzoylamino-vic.-m-xylenol-benzoat XVII, Smp. 196°, ist in Benzol wesentlich leichter löslich als XVI und krystallisiert aus Benzol-Petroläther in kleinen farblosen Nadeln.



XVI

Smp. 188°



XVII

Smp. 196°

XVI	3,298; 3,350 mg Subst. gaben 9,050; 9,160 mg CO <sub>2</sub> und 2,035; 2,030 mg H <sub>2</sub> O
	5,058; 3,695 mg Subst. gaben 0,270; 0,197 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 745 mm; 20°, 742 mm)
	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N Ber. C 74,65 H 6,27 N 5,81%
	Gef. „ 74,84; 74,57 „ 6,90; 6,78 „ 6,09; 6,06%
XVII	3,525; 4,674 mg Subst. gaben 9,875; 13,065 mg CO <sub>2</sub> und 1,915; 2,420 mg H <sub>2</sub> O
	4,537; 3,314 mg Subst. gaben 0,160; 0,118 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 747 mm; 21°, 746 mm)
	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N Ber. C 76,49 H 5,55 N 4,06%
	Gef. „ 76,40; 76,23 „ 6,08; 5,79 „ 4,04; 4,06%

Das Reduktionsprodukt aus 0,75 g 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-azobenzol lieferte 18 mg eines Benzoylderivats, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther bei 193° (statt 196°) schmolz. Mischschmelzpunkt mit XVII 193°.

4,501; 4,120 mg Subst. gaben 0,163; 0,157 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (19°, 741 mm; 19°, 739 mm)
C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> N Ber. N 4,06 Gef. N 4,13; 4,33%

## 6. Reinigung des Produkts der elektrochemischen Oxydation durch Chromatographie.

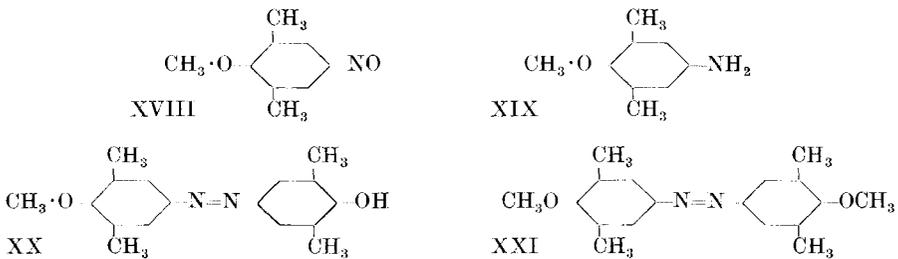
2 g des nach Abschnitt 3 dargestellten uneinheitlichen Farbstoffs werden in 100 cm<sup>3</sup> Dioxan gelöst und in einer Säule aus Aluminiumoxyd (*Merck*, nach *Brockmann* standardisiert) chromatographiert. Dabei werden die (vielleicht polymeren) Nebenbestandteile adsorbiert, während das 4,4'-Dioxy-3,5,3',5'-tetramethyl-azobenzol durchläuft. Die Dioxanlösung wurde im Vakuum eingengt, dann mit verdünnter Natronlauge versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der so erhaltene gut filtrierbare rotbraune Niederschlag (0,9 g) wurde in heissem Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt: hell rotbraunes Pulver, zeigt unter dem Mikroskop krystalline Struktur, zersetzt sich oberhalb 160° ohne vorher zu schmelzen, ist in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich leicht löslich und gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Farbe, wie der synthetische Dimethyläther XXI.

4,018; 3,796 mg Subst. gaben 10,560; 9,995 mg CO <sub>2</sub> und 2,420; 2,335 mg H <sub>2</sub> O
3,598; 2,948 mg Subst. gaben 0,333; 0,272 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (27,5°, 740 mm; 25°, 738 mm)
C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ber. C 71,07 H 6,72 N 10,37%
Gef. „ 71,67; 71,81 „ 6,74; 6,88 „ 10,23; 10,27%

Damit ist die elektrochemische Darstellung des Azofarbstoffs bis zu einem beinahe reinen Endprodukt durchgeführt.

7. Versuche zu einer unabhängigen Synthese des 4, 4'-Dioxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyl-azobenzols.

Bevor uns die chromatographische Reinigung gelungen war, suchten wir durch Aufbau auf unabhängigem Wege die aus dem reduzierenden Abbau gefolgerte Formel des „Farbstoff V“ zu erhärten. Vom Methyläther des p-Nitroso-vic.-m-xylenols XVIII ausgehend, sollte der Methyläther des p-Amino-vic.-m-xylenols XIX dargestellt werden, der durch Diazotierung und Kuppelung mit vic.-m-Xylenol einen Monomethyläther des 4, 4'-Dioxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyl-azobenzols XX ergeben musste, der seinerseits durch weitere Methylierung in das 4, 4'-Dimethoxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyl-azobenzol XXI sollte übergeführt werden können; derselbe Dimethyläther muss auch durch Methylierung des 4, 4'-Dioxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyl-azobenzols erhältlich sein



p-Nitroso-vic.-m-xylenol-methyläther XVIII.

Aus dem p-Nitroso-vic.-m-xylenol mit Diazomethan in ätherischer Lösung dargestellt. Gelbe Blättchen, geht mit Wasserdampf rein über, Smp. 51°. In organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

4,032; 4,074 mg Subst. gaben 9,705; 9,810 mg CO<sub>2</sub> und 2,325; 2,405 mg H<sub>2</sub>O  
 3,702; 3,768 mg Subst. gaben 0,274; 0,279 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 752 mm; 19°, 751 mm)

C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 65,42	H 6,72	N 8,48%
	Gef. „ 65,65; 65,67	„ 6,45; 6,61	„ 8,56; 8,55%

Leider verlief die Reduktion der Nitrosogruppe zur Aminogruppe unglatt, indem gleichzeitig das Methoxyl angegriffen wurde. So erhielten wir aus einem Versuch zur Reduktion von XX mit Zinn und Salzsäure eine Base, die beim Acetylieren das p-Acetyl-amino-vic.-m-xylenol-acetat XIV (Smp. 159°), s. o. ergab; offenbar war also die Methylgruppe abgespalten worden. Auch eine katalytische Reduktion in Gegenwart von Palladium lieferte nicht den Methyläther XIX des p-Amino-vic.-m-xylenols.

4-Methoxy-4'-oxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyl-azobenzol XX und 4, 4'-Dimethoxy-3, 5, 3', 5'-tetramethyl-azobenzol XXI.

Ohne uns um das Schicksal der Methoxylgruppe zu bekümmern, diazotierten wir das Produkt einer Reduktion des p-Nitroso-vic.-m-

xylenol-methyläthers und kuppelten die Lösung mit vic.-m-Xylenol in Gegenwart von Natronlauge. Beim Ansäuern fiel ein fast schwarzer Stoff aus, der sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löste. Er liess sich aus viel Benzol krystallisieren und war nach viermaligem Umkrystallisieren aschefrei; derbe, schwarze Nadeln, Zersp. 199°. Die Elementaranalysen lassen nicht entscheiden, ob die Methoxylgruppe noch vorhanden ist ( $C_{17}H_{20}O_2N_2$ ) oder nicht ( $C_{16}H_{18}O_2N_2$ ).

3,637; 4,425 mg Subst. gaben 9,530; 11,560 mg $CO_2$ und 2,145; 2,640 mg $H_2O$			
3,020; 3,690 mg Subst. gaben 0,261; 0,320 $cm^3$ $N_2$ (20°, 750 mm; 19°, 749 mm)			
$C_{17}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 71,79	H 7,09	N 9,86%
	Gef. „ 71,46; 71,25	„ 6,60; 6,68	„ 9,94; 9,99%
$C_{16}H_{18}O_2N_2$	Ber. „ 71,07	„ 6,72	„ 10,37%

Die Methylierung dieses Stoffes mit Dimethylsulfat in stark alkalischer Lösung gab eine dunkle schmierige Substanz, aus der durch wiederholtes Ausziehen mit Petroläther eine kleine Menge orangeroter Nadelchen gewonnen wurde, die bei 139° schmolzen. Sie sind in Alkohol und Äther leicht löslich. Den Elementaranalysen nach liegt das gesuchte 4, 4'-Dimethoxy-3, 5 3', 5'-tetramethylazobenzol XXI vor. Die Nadelchen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

3,888; 3,983 mg Subst. gaben 10,375; 10,620 mg $CO_2$ und 2,775; 2,770 mg $H_2O$			
3,122; 3,235 mg Subst. gaben 0,274; 0,277 $cm^3$ $N_2$ (26°, 745 mm; 24°, 744 mm)			
$C_{18}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 72,44	H 7,43	N 9,40%
	Gef. „ 72,77; 72,72	„ 7,98; 7,78	„ 9,80; 9,63%

Mit der Darstellung dieses Dimethyläthers ist indes für die Aufklärung des „Farbstoffs V“ nichts gewonnen, weil sich der Farbstoff auch mit Diazomethan nicht methylieren liess.

## 8. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die elektrochemische Oxydation eines aromatischen Azokörpers mit geeignet substituierten Benzolkernen, des 3,5,3',5'-Tetramethylazobenzols (= 5,5'-Azo-m-xylol), führt zu einem tetramethylierten Dioxy-azobenzol, das chromatographisch gereinigt werden kann. Sein Bau wurde durch reduktive Spaltung unter Bildung von p-Amino-vic.-m-xylenol bzw. dessen Acylderivaten sowie durch Aufbau bewiesen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.