

glykols zum allein reduzierbar angenommenen, unhydratisierten, monomeren  $\text{CH}_2\text{O}$  begrenzt werde.

Die hauptsächlichsten experimentellen Befunde wurden beschrieben. Sie erstrecken sich auf  $p_{\text{H}}$ -, Temperatur- und Formaldehyd-Konzentrationsvariation in gepufferten und ungepufferten Grundlösungen. Die  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit des Methylenglykols konnte direkt gezeigt werden. Die Diffusionskonstante von Methylenglykol wurde experimentell bei  $20^\circ\text{C}$  ermittelt. Die Lage des Hydratationsgleichgewichtes in verdünnter, wässriger Formaldehydlösung wurde ultraviolett-spektrographisch bei verschiedenen Temperaturen, unter Verwendung besonders grosser Schichtlängen, näher ermittelt.

Zürich, Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Techn. Hochschule.

### 93. Reduktionsversuche am p-Nitro-azobenzol

(59. Mitteilung<sup>1)</sup> über Azoverbindungen und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli † und Ernst Iselin.

(15. II. 47.)

In früheren Arbeiten unseres Laboratoriums wurden auxochromlose Poly-azokörper durch geeignete Kondensation von Nitrosoverbindungen mit aromatischen Aminen dargestellt, wobei sich namentlich das p-Dinitrosobenzol und die entsprechenden Homologen als sehr brauchbar erwiesen haben, da diese Substanzen sich mit 2 Mol Anilin bzw. 2 Mol p-Amino-azobenzol u. a. kondensieren können. Diese Versuche könnten nach verschiedenen Richtungen ausgedehnt werden, wenn es gelänge, das unbekanntes p, p'-Nitroso-azobenzol darzustellen.

Bekannt ist das p-Nitro-p'-nitroso-hydrazobenzol, das von A. G. Green und A. E. Beard<sup>2)</sup> durch alkalische Disproportionierung von p, p'-Dinitro-hydrazobenzol erhalten wurde. Für Kondensationen ist dieser Nitrosokörper nicht geeignet, da es sich um einen labilen Hydrazokörper handelt. In der Tat erhielten wir beim Kochen mit Anilin in Alkohol-Eisessiglösung ein hochschmelzendes, uneinheitliches Produkt, das sehr wahrscheinlich aus polymeren Nitrosohydrazoverbindungen bestand. Auch die Dehydrierung des p-Nitro-p'-nitroso-hydrazobenzols zum entsprechenden Azokörper gelang

<sup>1)</sup> 57. Mitt. Helv. **29**, 1235 (1946); 58. Mitt. (irrtümlich ebenfalls als 57. numeriert) Helv. **29**, 1684 (1946).

<sup>2)</sup> Soc. **99**, 1960, 1968 (1911).

nicht, da wir bei der Aufarbeitung wiederum polymere Körper erhielten.

Eine weitere in diesem Zusammenhang zu erwähnende Nitrosoverbindung, das o-Nitroso-azoxybenzol, wurde von *G. Cusmano* und *L. Della Nave*<sup>1)</sup> durch Oxydation von o-Hydroxylamino-azoxybenzol mit gelbem Quecksilberoxyd erhalten. Das o-Hydroxylamino-azoxybenzol erhielten sie durch Hydrierung von o-Nitro-azoxybenzol mit Platinschwarz und ungenügenden Mengen Wasserstoff neben mehreren anderen Produkten.

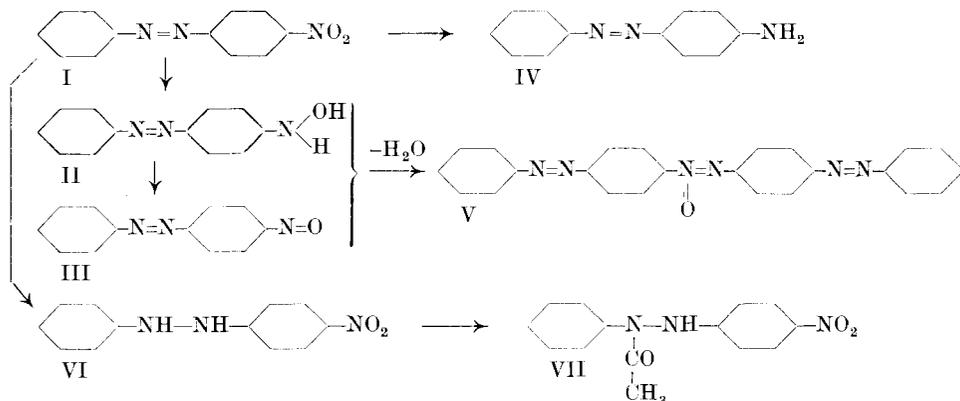
Über die Reduktion von Nitro-azokörpern liegt in der Literatur eine ganze Anzahl von Angaben vor. Im wesentlichen sind vier Reduktionsmittel bzw. -arten zur Anwendung gelangt, nämlich: Natriumsulfid, Natriumhydrogensulfid, Ammoniumhydrogensulfid und die katalytische Hydrierung. Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid greifen in der Regel an der Nitrogruppe an, während die Azogruppe intakt bleibt. Ist jedoch eine Azoxygruppe vorhanden, so wird diese bis zur Azogruppe reduziert. Ammoniumhydrogensulfid reduziert sowohl die Azo- als auch die Azoxygruppe bis zur Hydrazostufe. Über die katalytische Reduktion liegen lediglich die Angaben *G. Cusmano* und *L. Della Nave* (l. c.) vor, die an den drei Isomeren o-, m- und p-Nitroazoxybenzol Versuche durchführten. Die im folgenden beschriebenen Versuche ergänzen diese Reihe von Reduktionsmitteln.

Wir hofften, durch milde Reduktion von p-Nitro-azobenzol (I) zum p-Hydroxylamino-azobenzol (II) zu gelangen, aus dem dann durch Oxydation das Nitroso-azobenzol (III) erhalten werden könnte. Wir unterwarfen deshalb das Ausgangsmaterial den gleichen Bedingungen, unter denen aus Nitrobenzol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid Phenylhydroxylamin erhalten wird und hielten uns an die neue Vorschrift von *A. Utzinger*<sup>2)</sup>. Die Reaktion verlief unter Selbsterwärmung bis 60° und die Lösung wurde farblos. Bei der Aufarbeitung wurden nur die Spaltprodukte Anilin und p-Phenylen-diamin gefasst. Werden die gleichen Bedingungen am gewöhnlichen Azobenzol oder gar am Hydrazobenzol zur Anwendung gebracht, so wird keine Temperaturzunahme festgestellt; auch wenn durch Erwärmung die Temperatur auf 60° gebracht wird, so ist beim Hydrazobenzol eine Spaltung lediglich in Spuren feststellbar. Die Nitrogruppe in p-Stellung begünstigt demnach die Reduktion der Azogruppe, indem diese total aufgespalten und die Nitrogruppe selbst zur Aminogruppe reduziert wird. Hält man aber bei der Reduktion von p-Nitro-azobenzol durch gelinde Kühlung die Temperatur bei 10–20°, so werden neben den Produkten der totalen Spaltung p-Amino-azobenzol (IV) und Disazo-azoxybenzol (V) gefunden. Der

<sup>1)</sup> G. 51, 65 (1921).

<sup>2)</sup> A. 556, 60 (1944).

letztere Körper ist schon von *Janovsky*<sup>1)</sup> in einem anderen Zusammenhang entdeckt und später von *C. Willgerodt*<sup>2)</sup> diskutiert worden. Die Bildung ist durch die unter Wasserabspaltung verlaufende Kondensation zwischen den bei der Reduktion intermediär auftretenden Stufen Nitroso- (III) und Hydroxylamino-azobenzol (II) zu erklären, wie ja auch aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin auf bekannte Weise Azoxybenzol entsteht. Die Geschwindigkeit solcher Kondensationen kann nach *K. Brand* und *J. Mohr*<sup>3)</sup> sehr gross sein, so dass in unserem Fall Kondensation der Zwischenstufen eingetreten ist, bevor das Reduktionsmittel weiter einwirken konnte.



Als mildes Reduktionsmittel haben wir in unserem Laboratorium zu verschiedenen Malen Zinkstaub mit wenig Eisessig in Pyridin angewendet und damit Azogruppen zur Hydrazostufe reduziert<sup>4)</sup>. Wird dieses Mittel auf p-Nitro-azobenzol angewendet, so findet man neben unverändertem Ausgangsmaterial wiederum Disazo-azoxybenzol (V) in geringer Ausbeute.

Natriumhydrogensulfid wurde bisher durchwegs in der Siedehitze angewandt. Wir versuchten, durch Arbeiten bei niederen Temperaturen (max. 35°) eine nur teilweise Reduktion der Nitrogruppe zu erreichen. Auch hier trat aber wieder das Disazo-azoxybenzol neben p-Amino-azobenzol auf. Die Zwischenstufen, Nitroso- und Hydroxylamino-azobenzol, sind offenbar auch hier temporär entstanden.

Die katalytische Hydrierung mit *Raney-Nickel* in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur ergab bei Unterbrechung nach Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen, neben unverändertem Ausgangsmaterial, p-Amino-azobenzol und die Produkte der totalen Spaltung (p-Phenylendiamin und Anilin). Hydriert man jedoch in Äther als Lösungsmittel mit älterem *Raney-Nickel*, das zwei Monate unter

<sup>1)</sup> M. 6, 142 (1885).    <sup>2)</sup> J. pr. [2] 42, 49 (1890).    <sup>3)</sup> J. pr. [2] 131, 98 (1931).

<sup>4)</sup> P. Ruggli und K. Hölzle, Helv. 26, 815 (1943), sowie P. Ruggli und E. Iselin, Helv. 27, 1712 (1944).

Alkohol aufbewahrt worden ist, und unterbricht nach Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen, so lässt sich neben Ausgangsmaterial das noch unbekannte kanariengelbe p-Nitro-hydrazobenzol (VI) fassen. Wie andere Nitro-hydrazokörper, z. B. p,p'-Dinitro-hydrazobenzol, ist es an der Luft beständig; in Gegenwart von Alkali wird jedoch der Hydrazowasserstoff auf die Nitrogruppe übertragen, worüber wir später berichten werden<sup>1)</sup>.

Unterwirft man p-Nitro-azobenzol ohne Erwärmung der Einwirkung von Ammoniumhydrogensulfid, so entsteht das von uns durch katalytische Hydrierung dargestellte p-Nitro-hydrazobenzol (VI) in guter Ausbeute. Im Gegensatz zu den Vorschriften anderer Autoren<sup>2)</sup>, die aus p,p'-Dinitro-azobenzol den entsprechenden Dinitro-hydrazokörper durch Erwärmen mit Ammoniumhydrogensulfid darstellten, darf in unserem Falle nicht erwärmt werden, da sonst reines p-Amino-azobenzol (IV) erhalten wird. Es ist dies eine überraschende Erscheinung. In erster Phase entsteht die Hydrazostufe und bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels wird nicht die Hydrazogruppe, wie das zu erwarten wäre, aufgespalten, sondern der Hydrazo-Wasserstoff wird auf die Nitrogruppe übertragen, welche dann weiter bis zur Aminogruppe reduziert wird, ohne dass nach Abgabe ihres Wasserstoffs die Azogruppe wieder hydriert würde. Über die Beweglichkeit des Hydrazowasserstoffes im p-Nitro-hydrazobenzol (VI) in Gegenwart von Alkali gibt folgender Versuch Aufschluss.

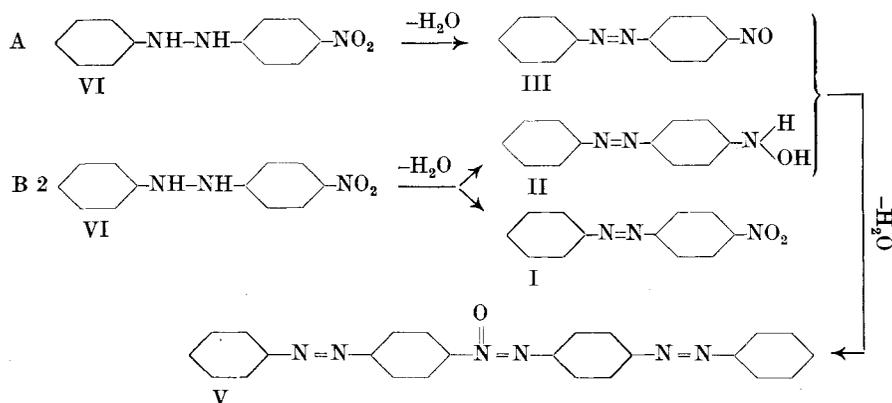
Wird reines p-Nitro-hydrazobenzol (VI) mit einer 3-proz. Lösung von Kaliumhydroxyd in Methanol übergossen und in einem verschlossenen Gefäss unter Ausschluss von Luft über Nacht stehen gelassen, so wird am Morgen Disazo-azoxybenzol (V) und p-Nitro-azobenzol vorgefunden. Die Entstehung von Disazo-azoxybenzol (V) ist auf die Übertragung des Hydrazo-Wasserstoffes auf die Nitrogruppe zurückzuführen, die unter dem Einfluss der Hydroxylionen stattgefunden hat. Diese Disproportionierung kann sowohl intramolekular im Sinne der Reaktion A unter Abspaltung von Wasser zum p-Nitroso-azobenzol (III), oder auch im Sinne der Reaktion B verlaufen, indem aus 2 Molekeln p-Nitro-hydrazobenzol 1 Molekel p-Nitro-azobenzol (I) und 1 Molekel p-Hydroxylamino-azobenzol (II) entstehen.

Nitroso-azobenzol (III) und Hydroxylamino-azobenzol (II) können nun ihrerseits in bekannter Weise durch Wasserabspaltung unter Bildung einer Azoxygruppe zu Disazo-azoxybenzol (V) reagieren. Die grosse Neigung zur Disproportionierung des Hydrazowasserstoffes ist bekannt. Schon die Grundsubstanz, das Hydrazobenzol, erleidet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Disproportionierung, indem zwei Molekeln Hydrazobenzol 1 Mol Azobenzol und 2 Mol Anilin geben.

<sup>1)</sup> Siehe auch *A. G. Green* und *E. A. Bearder*, Soc. **99**, 1960 (1911).

<sup>2)</sup> *A. Werner* und *E. Stiasny*, B. **32**, 3272 (1899).

In unserem Laboratorium haben wir gelegentlich der Darstellung von Poly-hydrazoverbindungen weitere Beispiele solcher Disproportionierung gefunden, die zum Teil schon durch Einwirkung von Kohlendioxyd eingeleitet wurden<sup>1)2)</sup>.



Auf Grund der Ergebnisse unserer Versuche am p-Nitro-azobenzol konnten wir nachweisen, dass bei Reduktion mit alkalischen Reduktionsmitteln wie Natrium-, bzw. Ammonium-hydrogensulfid, primär an der Azogruppe Wasserstoff angelagert wird, der sich dann mit fortschreitender Reaktion auf die Nitrogruppe überträgt. Ist die Nitrogruppe einmal „anreduziert“, so wird die Azogruppe nicht mehr angegriffen, sondern bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels die Nitrogruppe bis zur Aminogruppe reduziert.

### Experimenteller Teil.

p-Nitro-azobenzol (I) stellten wir nach den Angaben von Charrier und Beretta<sup>3)</sup> durch Kondensation von p-Nitranilin und Nitrosobenzol in Eisessig dar. Das Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus Ligroin in schönen, lachsroten Krystallnadeln vom Smp. 135° erhalten.

#### Reduktion mit Natriumhydrogensulfid

4,5 g (2/100 Mol) p-Nitro-azobenzol wurden am schnellaufenden Rührer in 50 cm<sup>3</sup> 95-proz. Alkohol aufgeschlämmt und 10 cm<sup>3</sup> Natriumhydrogensulfidflauge, dargestellt durch Sättigen von 30-proz. Natronlauge mit Schwefelwasserstoff, auf einmal zugesetzt. Die Temperatur stieg dabei innert 5 Minuten auf 35°, um dann wieder langsam zu sinken. Die Lösung wurde tief dunkelrot. Nach einstündigem Rühren wurden 100 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und im Steudel-Kutscher-Apparat mit Äther extrahiert. Aus dem Äther krystallisierten beim Erkalten 0,8 g roter Blättchen, die aus Xylol umgelöst bei 214–215° schmolzen. Durch Abdestillieren des Äthers und Umlösen des braunen Rückstandes aus 50 cm<sup>3</sup> Ligroin wurden 3,2 g reines p-Amino-azobenzol vom Smp. 123–124° erhalten.

<sup>1)</sup> Vgl. P. Ruggli und J. Rohner, Helv. **25**, 1535 (1942); P. Ruggli und K. Hölzle, Helv. **26**, 816, 817, 820 (1943); P. Ruggli und E. Iselin, Helv. **27**, 1712 (1944).

<sup>2)</sup> Weitere theoretische Ausführungen vgl. Diss. E. Iselin, Basel 1946.

<sup>3)</sup> G. **54**, 981 (1924).

Das Produkt mit Smp. 214—215° wurde analysiert. Es handelt sich um Disazo-azoxy-benzol (V).

|   |   |                 |
|---|---|-----------------|
| 3,919 mg Subst.                                 | gaben 10,187 mg CO <sub>2</sub> und 1,614 mg H <sub>2</sub> O |                 |
| 2,006 mg Subst.                                 | gaben 0,352 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (16°, 753 mm)      |                 |
| C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> ON <sub>6</sub> | Ber. C 70,90  | H 4,47 N 20,79% |
|   | Gef. „ 70,89  | „ 4,61 „ 20,54% |

Katalytische Hydrierung von p-Nitro-azobenzol; p-Nitro-hydrazobenzol (VI).

3 g p-Nitro-azobenzol wurden bei Zimmertemperatur in 200 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und mit *Raney*-Nickel der Hydrierung unterworfen. Die anfänglich dunkel-orange-rote Ätherlösung färbte sich dabei hellgelb-orange. Nach Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, entsprechend 340 cm<sup>3</sup>, wurde unterbrochen. Nun wurde unter CO<sub>2</sub>-Atomsphäre vom *Raney*-Nickel abfiltriert und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Im Kolben blieb ein öliger Rückstand, der beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab zu einem gelben Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade mit 30 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst. Beim Erkalten fiel ein Niederschlag gelblicher Nadelchen aus, vom Rohschmelzpunkt 110—117° und in 1,0 g Ausbeute. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol unter Zusatz von Wasser krystallisierte das Produkt in kanariengelben, zu Büscheln verwachsenen Nadelchen vom Smp. 114—115°, welche starke elektrische Aufladung zeigten.

Die methylalkoholische Mutterlauge des Hydrierungsproduktes wurde auf das halbe Volumen eingengt. Beim Stehen bei -15° fielen daraus 0,9 g Substanz, die sich nach Umlösen aus Ligroin als unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen.

Das Produkt vom Smp. 114—115° wurde vor der Analyse 4 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

|   |   |                 |
|---|---|-----------------|
| 4,440 mg Subst.   | gaben 10,225 mg CO <sub>2</sub> und 1,895 mg H <sub>2</sub> O |                 |
| 1,980 mg Subst.   | gaben 0,318 cm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> (20°, 734 mm)      |                 |
| C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> | Ber. C 62,86  | H 4,85 N 18,33% |
|   | Gef. „ 62,81  | „ 4,77 „ 18,07% |

Acetylierung des p-Nitro-hydrazobenzols; p-Nitro-acetyl-hydrazobenzol (VII).

1,5 g p-Nitro-hydrazobenzol wurden in einem Reagensglas mit 15 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid übergossen und über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann wurde mit 15 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach Zersetzung des Essigsäure-anhydrids hatte sich ein Öl abgesetzt, das nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit in 10 cm<sup>3</sup> Aceton gelöst wurde. Nach 3 Tagen hatten sich derbe, hellgelbe Prismen abgeschieden, die zweimal aus je 2 cm<sup>3</sup> Aceton umgelöst wurden. Die Substanz bildet beinahe farblose, gelbstichige Prismen vom Smp. 117°. Die Analyse ergab p-Nitro-monoacetyl-hydrazobenzol.

|   |  |         |
|---|--|---------|
| 3,890 mg Subst.   | gaben 8,817 mg CO <sub>2</sub> und 1,800 mg H <sub>2</sub> O |         |
| C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> | Ber. C 61,97   | H 4,83% |
|   | Gef. „ 61,81   | „ 5,17% |

p-Nitro-azobenzol und Ammoniumhydrogensulfid; p-Nitro-hydrazobenzol.

2 g p-Nitro-azobenzol wurden in einem weiten Reagensglas mit Rührer in 15 cm<sup>3</sup> Aceton suspendiert, dazu wurden innert 2 Minuten 2,5 cm<sup>3</sup> 30-proz. wässrige Ammoniumhydrogensulfidlösung zutropft. Nach 5 Minuten vom Beginn des Eintropfens an war vollständige Lösung eingetreten und die Temperatur um 10° gestiegen. Nach weiteren 5 Minuten hatte sich Schwefel in gelben Flocken ausgeschieden, von dem nach insgesamt 15 Minuten abgesaugt wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte im Kühlschrank bei -10° ein Niederschlag gelber Nadelchen mit 1,0 g Ausbeute aus. Durch Ausspritzen mit Wasser konnten noch weitere 0,8 g erhalten werden. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol-Wasser lag der Körper in kanariengelben, zu Büscheln verwachsenen Nadelchen vom Smp. 114—115° vor. Durch Mischprobe mit dem durch katalytische Hydrierung erhaltenen p-Nitro-hydrazobenzol wurde die Identität erwiesen.