

Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chemischen Institut der
Philipps-Universität zu Marburg a. d. L.

**Beitrag zur Kenntnis der Reduktion
aromatischer Mono- u. Poly-Nitroverbindungen
(14. Mitteilung über die Reduktion von Nitro- und Poly-
Nitroverbindungen¹⁾)**

Von **K. Brand** und **Joseph Mahr**

(Eingegangen am 14. Januar 1935)

Bestimmte aromatische Nitroverbindungen liefern bei der Reduktion entgegen dem Haberschen Reduktionsschema auch in sogenannter neutraler und in saurer Lösung statt der zu erwartenden β -Arylhydroxylamine und Amine die entsprechenden Azoxyverbindungen und deren Abkömmlinge. Zur Aufklärung dieses, namentlich bei Di- und Poly-Nitroverbindungen beobachteten Verhaltens haben wir die Bildungsgeschwindigkeiten einiger Azoxyverbindungen gemessen, und wir haben über die hierbei gewonnenen Ergebnisse vor einiger Zeit in diesem Journal²⁾ Mitteilung gemacht. Ein von der Justus v. Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts dem einen von uns³⁾ gewährtes Stipendium, für das wir auch an dieser Stelle herzlich danken, ermöglichte die Wiederaufnahme und Erweiterung der seinerzeit begonnenen Untersuchung, worüber in der folgenden Abhandlung berichtet werden soll.

A. Nach den Angaben von Eugen Bamberger und Adolf Rising⁴⁾ soll die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen durch zur Nitroso- und zur Hydroxylaminogruppe

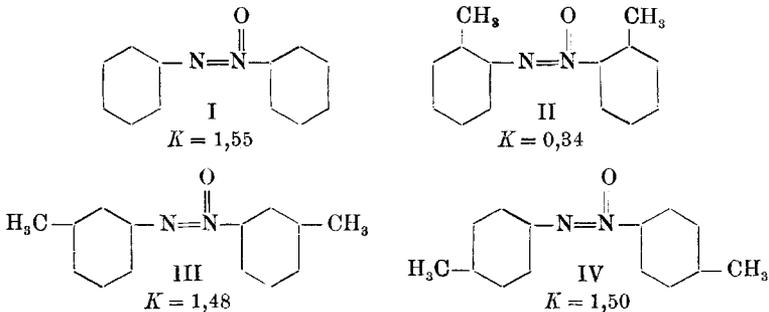
¹⁾ 13. Mitteilung: dies. Journ. [2] **133**, 355—364 (1932).

²⁾ Dies. Journ. [2] **131**, 97—131 (1931).

³⁾ J. Mahr.

⁴⁾ Ann. Chem. **316**, 257 (1901).

o- und p-ständige Methylgruppen verzögert, durch m-ständige Methylgruppen dagegen nur wenig beeinflußt werden. Wir konnten die Angaben von Bamberger und Rising⁴⁾ nur für die o- und m-ständigen, nicht aber für die p-ständigen Methylgruppen bestätigen: Viel langsamer als Azoxybenzol (I) entsteht wohl 2,2'-Azoxytoluol (II), nicht aber 4,4'-Azoxytoluol (IV), dessen Bildungsgeschwindigkeit von der des Azoxybenzols (I) und der des 3,3'-Azoxytoluols (III) nur wenig verschieden ist:



Die Abweichungen unserer Ergebnisse von denen Bambergers und Risings⁴⁾ haben ihren Grund darin, daß die von uns zur Bestimmung der β -Arylhydroxylamine benutzte maßanalytische Methode⁵⁾ erheblich genauer ist als die von Bamberger und Rising⁴⁾ verwandte.

In Übereinstimmung mit Bamberger und Rising⁴⁾ fanden wir aber die Bildungsgeschwindigkeit von 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol (V), die durch je eine Methylgruppe in o- und p-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe beeinflußt wird, nicht nur viel kleiner als die des Azoxybenzols (I), sondern auch geringer als die des 2,2'-Azoxytoluols (II). Dieser letzte Befund erschien uns auffallend, weil 4,4'-Dimethyl-3,3'-dinitro-azoxybenzol (VII) erheblich schneller entsteht als 3,3'-Dinitro-azoxybenzol (VI). In diesem Falle beschleunigt also die p-ständige Methylgruppe die Azoxykondensation, und man durfte deshalb erwarten, daß auch 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol (V) schneller gebildet werden würde als 2,2'-Azoxytoluol (II), was aber nach unseren Versuchen, wie schon gesagt wurde, nicht der Fall ist.

⁵⁾ Dies. Journ. [2] 131, 114 ff. (1931).

Auf Grund ihrer Versuche kamen Bamberger und Rising⁴⁾ ferner zu dem Schlusse, daß die verzögernde Wirkung einer zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe p-ständigen Methylgruppe durch eine gleichzeitig in m-Stellung befindliche Methylgruppe teilweise aufgehoben wird, und sie hielten es auch für möglich, „daß auch die antireaktive Wirkung der orthoständigen Methylgruppe durch metaständige eine gewisse Abschwächung erfährt.“ Nach den Beobachtungen von Bamberger und Rising⁴⁾ soll also 3,4,3',4'-Tetramethyl-azoxybenzol (VIII) schneller gebildet werden als 4,4'-Azoxytoluol (IV), und 2,3,2'3'-Tetramethyl- (IX) und 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (X) schneller als 2,2'-Azoxytoluol (II) oder als 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzol (V)⁶⁾.

Wir fanden die Bildungsgeschwindigkeit von 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (X, $K = 0,29$; vgl. Tab. 1a u. b) nur wenig größer als die des früher⁷⁾ von uns untersuchten 2,4,2',4'-Tetramethyl-azoxybenzols (V, $K = 0,26$), überraschenderweise aber auch geringer als die des 2,2'-Azoxytoluols (II, $K = 0,34$)⁸⁾. Der von Bamberger und Rising⁴⁾ vermutete Einfluß von zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe m-ständigen Methylgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeiten von mehrfach methylierten Azoxyverbindungen war mithin keineswegs eindeutig festzustellen.

In unserer letzten Arbeit konnten wir zeigen, daß Nitrogruppen in m-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe die Azoxykondensation ganz erheblich beschleunigen: 3,3'-Dinitroazoxybenzol (VI)⁹⁾ wird etwa 11-mal schneller gebildet als Azoxybenzol (I)¹⁰⁾, 4,4'-Dimethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (VII)¹¹⁾ etwa 15-mal schneller als 4,4'-Azoxytoluol¹²⁾ (IV) und 2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol¹³⁾ (XI), dessen K-Werte allerdings mit zunehmender Versuchsdauer eine starke Abnahme erfahren,

⁶⁾ Noch langsamer soll die Bildung von 2,6,2',6'-Tetramethyl-azoxybenzol vor sich gehen. Nitroso- und Hydroxylaminomesitylen konnten überhaupt nicht zur entsprechenden Azoxyverbindung vereinigt werden. Bamberger u. Rising, Ann. Chem. 316, 266 (1901).

⁷⁾ Dies. Journ. [2] 131, 122 (1931).

⁸⁾ Ebenda, S. 121.

⁹⁾ Ebenda, S. 123.

¹⁰⁾ Ebenda, S. 119.

¹¹⁾ Ebenda, S. 123.

¹²⁾ Ebenda, S. 122.

¹³⁾ Ebenda, S. 124; hier 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol genannt.

zwar langsamer als sein Isomeres (VII), aber etwa 30-mal schneller als 2,2'-Azoxytoluol¹⁴⁾(II). Die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dinitro-azoxyverbindungen wird also durch Methylgruppen in o-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylamino-gruppe ebenfalls vermindert, durch Methylgruppen in p-Stellung dagegen vergrößert. Zur weiteren Prüfung des Einflusses von Methylgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Nitro-azoxyverbindungen haben wir die Bildungsgeschwindigkeit von 4,6,4',6'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (XII, Tab. 2 a u. b) sowie von 2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (XIII, Tab. 3 a u. b) gemessen. Bei beiden Verbindungen lagen die erhaltenen *K*-Werte zu Beginn der Messungen etwas zu hoch, zeigten aber dann leidliche Übereinstimmung. Sie lassen einerseits die beschleunigende Wirkung der m-ständigen Nitrogruppen, andererseits aber auch den verzögernden Einfluß der o-ständigen Methylgruppen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen deutlich erkennen. Die Konstante für 4,6,4',6'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (XII, Tab. 2 a u. b) beträgt $K = 15-16$; sie ist mithin 60—65-mal größer als die für 4,6,4',6'-Tetramethyl-azoxybenzol¹⁵⁾ (V, $K = 0,26$), aber, infolge der o-ständigen Methylgruppen, erheblich kleiner als die für das 4,4'-Dimethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (VII, $K = 22,3$)¹⁶⁾. Die Konstante für das 2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dinitro-azoxybenzol (XIII, Tab. 3 a u. b) beträgt 12—14, sie ist trotz der m-ständigen Methylgruppen deutlich kleiner als die der isomeren Verbindung, aber etwa 40—45-mal größer als die Konstante von 2,5,2',5'-Tetramethyl-azoxybenzol (X, $K = 0,29$, Tab. 1 a u. b).

Wenn auch die bei unserer früheren Untersuchung²⁾ für das 2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitro-azoxybenzol¹⁷⁾ (XI) erhaltenen *K*-Werte aus den oben genannten Gründen für einen absolut einwandfreien quantitativen Vergleich nicht ausreichen, so gestatten sie aber doch den Schluß, daß die Bildungsgeschwindigkeit von 2,2'-Dimethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (XI, $K = 14-10$, bzw. 8,3)¹⁷⁾ geringer ist als die von 4,6,4',6'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (XII, Tab. 2 a u. b, $K = 15-16$), aber nicht

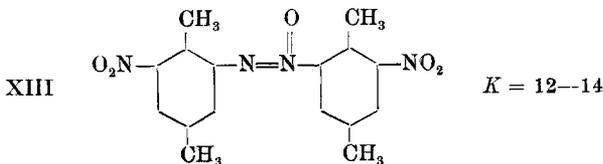
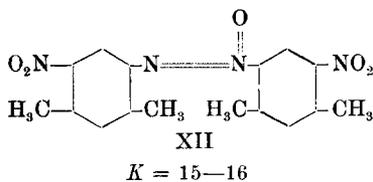
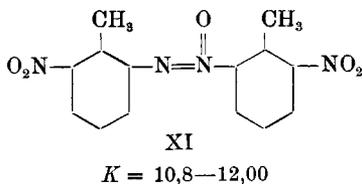
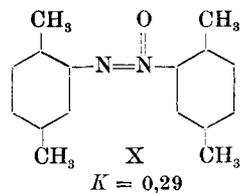
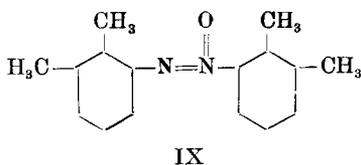
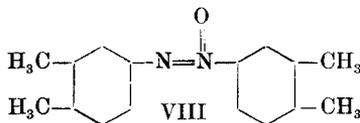
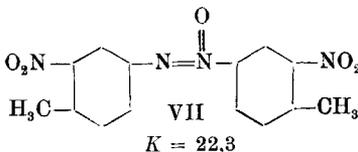
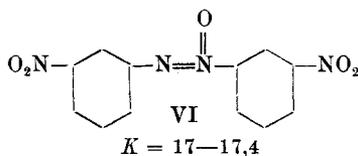
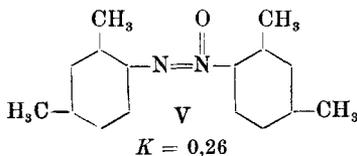
¹⁴⁾ Dies. Journ. [2] 131, 121 (1931).

¹⁵⁾ Ebenda, S. 122; hier 2,2',4,4'-Tetramethylazoxybenzol genannt.

¹⁶⁾ Ebenda, S. 123.

¹⁷⁾ Ebenda, S. 124; hier 6,6'-Dinitro-2,2'-azoxytoluol genannt.

so sehr verschieden von der des 2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzols (XIII, $K = 12-14$, Tab. 3a u. b). Auch in diesem Falle vermögen mithin m-ständige Methylgruppen die die Azoxybildung verzögernde Wirkung o-ständiger Methylgruppen nicht oder aber nur in ganz untergeordnetem Maße auszugleichen. Eher könnte man auf Grund unserer Messungen eine solche, letzten Endes doch beschleunigende, Wirkung auf die Azoxybildung im 4,6,4',6'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol (XII) den p-ständigen Methylgruppen zuschreiben.



B. 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) kann auffallenderweise durch Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) nach einer der für die Herstellung anderer Azoxyverbindungen bewährten Methoden nicht dargestellt werden. Zwar glaubte Jaworsky¹⁸⁾ das 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin mit Natriumamalgam erhalten zu haben, aber Leonhard Wacker¹⁹⁾ konnte zeigen, daß die von Jaworsky¹⁸⁾ als 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) angesprochene, schwach saure Verbindung, welche von Wacker¹⁹⁾ auch bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Zinkstaub und Kalilauge erhalten wurde, bestimmt kein 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) war. Desgleichen führte auch die von L. Wacker¹⁹⁾ ausgeführte Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Traubenzucker und Natronlauge, mit Zinn-2-oxyd-Natrium oder mit Phenylhydrazin und Natronlauge in alkoholischer Lösung nicht zu dem gesuchten 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII), sondern zu einer schwach basischen Verbindung, deren chemische Konstitution ebenso wenig bekannt ist wie die der von W. Jaworsky¹⁸⁾ erhaltenen schwach sauren Verbindung.

Wohl aber konnte Leonhard Wacker¹⁹⁾ das 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) schließlich sowohl durch Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Zinkstaub und Salmiak, und zwar neben β -1-Hydroxylamino-naphthalin (XVI), also nach einer der für die Gewinnung von β -Arylhydroxylaminen üblichen Methoden, als auch durch Schmelzen von β -1-Naphthylhydroxylamin (XVI) auf dem Wasserbade gewinnen. Folgende Formeln geben die Bildungsweise des 1,1'-Azoxynaphthalins wieder. (Vgl. Formel XIV bis XVIII nächste Seite.)

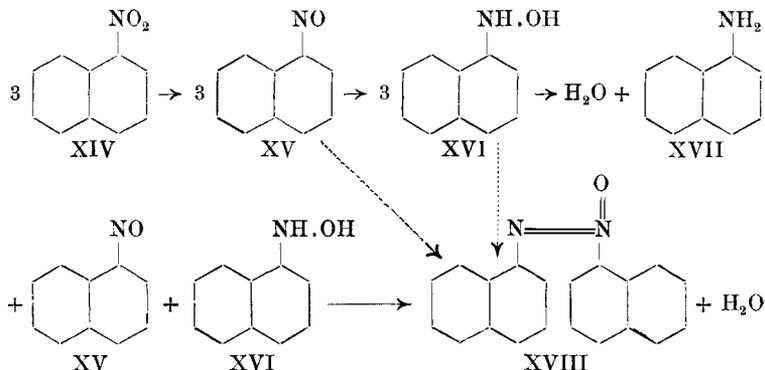
Es ist aber auch möglich, daß bei der Reduktion von 1-Nitro-naphthalin (XIV) mit Zinkstaub und Salmiak das 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) ganz oder zum Teil unmittelbar durch Kondensation von primär entstandenem 1-Nitroso-naphthalin (XV) und β -1-Naphthylhydroxylamin (XVI) gebildet wird, also im Sinne des punktierten Pfeiles. Nach den Angaben von O. Dieffenbach²⁰⁾ soll 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) bei der Einwirkung

¹⁸⁾ Dies. Journ. [1] 94, 283—286 (1865).

¹⁹⁾ Ann. Chem. 317, 375—385 (1901); 321, 61—70 (1902).

²⁰⁾ D.R.P. 197 714, Chem. Zentralbl. 1908, I, 1749.

von Hydrazobenzol auf 1-Nitro-naphthalin (XIV) und nach Mitteilung von Angeli und Marchetti²¹⁾ beim Erhitzen des aus 1-Nitro-naphthalin (XIV), 1-Naphthylamin (XVII) und Natrium erhaltenen Produktes mit Wasser entstehen²²⁾. Wir haben das 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) durch Kondensation von 1-Nitroso- (XV) mit β -1-Hydroxylamino-naphthalin (XVI) erhalten und die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Leidlich konstante Werte [$K = 2,1-2,3$] erhielten wir nur in einer Lösung von 70-prozent. Alkohol ohne oder mit Zusatz von Natriumacetat, aber in beiden Fällen bei völliger Abwesenheit von Eisessig (vgl. Tab. 4a u. b). Die Bildung von 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) vollzieht sich mithin in 70-prozent. Alkohol etwas langsamer als die von Azoxybenzol²³⁾ (I, $K = 2,6$) in 70-prozent. Alkohol bei Gegenwart von einer Spur Eisessig.



Bei Gegenwart einer Spur Eisessig, wie sie bei den früheren Messungen²⁾ durchweg angewandt wurde, ließ die Konstanz der K -Werte für die Bildung von 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) schon zu wünschen übrig (Tab. 4c u. d), und dies war noch mehr der Fall bei Gegenwart von 0,0025 Mol. KOH/Liter (Tab. 4e). Unter dem Einfluß von 0,005 Mol. HCl/Liter (Tab. 4f) fiel die Konstante im Verlaufe des Versuches von 3,52 auf 0,91. Man

²¹⁾ R. A. L. [5] 15, I, 481; s. Beilstein, XVI, 633 (1933).

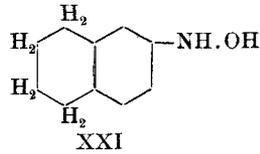
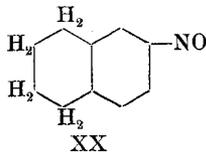
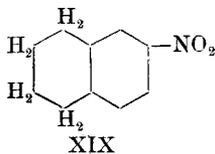
²²⁾ Vgl. auch: Baudisch, Chem. Ztg. 35, 1141 (1911); Baudisch u. Fürst, Ber. 45, 3426 (1912).

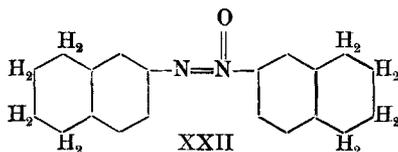
²³⁾ Dies. Journ. [2] 131, 121 (1931).

geht wohl in der Annahme nicht fehl, daß die Inkonstanz der *K*-Werte auf Reaktionen zurückzuführen ist, die neben der normalen Bildung von 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) herlaufen und vielleicht auch zu den von W. Jaworsky¹⁸⁾ und von L. Wacker¹⁹⁾ dargestellten Verbindungen führen. Zunächst fehlt aber für diese Annahme noch der experimentelle Beweis.

Da unsere Versuche gezeigt haben, daß 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) in ganz normaler Weise aus der entsprechenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindung gebildet werden kann, so ist das anomale Verhalten von 1-Nitro-naphthalin (XIV) alkalischen Reduktionsmitteln gegenüber noch auffallender als früher und bedarf noch der Aufklärung. Vielleicht entstehen die von W. Jaworsky¹⁸⁾ und von L. Wacker¹⁹⁾ erhaltenen Reduktionsprodukte des 1-Nitro-naphthalins (XIV) aus einem Reduktionsvorprodukt des 1-Nitroso-naphthalins (XV), doch soll hier nicht näher auf diese Möglichkeiten eingegangen werden, sondern es sollen noch weitere Versuche abgewartet werden.

Im Anschluß an die Untersuchung des 1,1'-Azoxy-naphthalins (XVIII) haben wir auch das 5,6,7,8,5',6',7',8'-Octahydro-2,2'-azoxy-naphthalin (XXII) dargestellt und versucht dessen Bildungsgeschwindigkeit zu messen. Diese Azoxyverbindung hat nicht nur Interesse wegen ihrer Beziehungen zu dem 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) sondern auch wegen ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit dem 3,4,3',4'-Tetramethylazoxybenzol (VIII). Die Herstellung von β -2-Hydroxylamino-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XXI) gelang ohne besondere Schwierigkeiten durch Reduktion von 2-Nitro-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin (XIX), doch waren alle Versuche zur Herstellung von reinem 2-Nitroso-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (XX) bisher vergeblich. Deshalb haben die von uns erhaltenen Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des 2,2'-Azoxy-tetralins (XXII, Tab. 5) auch nur orientierenden Charakter. Es hat den Anschein, als ob sich 2,2'-Azoxy-tetralin (XXII) fast ebenso schnell bildet wie 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII).





C. Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol in Gegenwart von Hydroxylionen. Erfahrungen, welche bei anderen Arbeiten gesammelt wurden, zeigten uns, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen, und zwar auch die von Azoxybenzol (I) selbst, von Hydroxylionen auch in sehr geringer Konzentration viel stärker beschleunigt werden, als dies nach unseren ersten Messungen²⁴⁾ der Fall zu sein schien. Aus diesem Grunde haben wir den Einfluß der Hydroxylionen auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol (I) einer erneuten Prüfung unterzogen. Tatsächlich erhielten wir, wie die Tab. 6a bis 6c zeigen, diesmal erheblich höhere *K*-Werte als bei den früheren Bestimmungen, bei denen ein Versuchsfehler unterlaufen war.

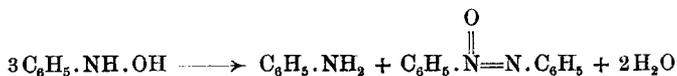
Die bei Gegenwart von Hydroxylionen sich ungemein rasch vollziehende Bildung von Azoxybenzol (I) macht eine genaue Messung der *K*-Werte nach der von uns benutzten Methode nahezu unmöglich, und deshalb weisen auch die erhaltenen *K*-Werte recht erhebliche Schwankungen auf. Immerhin lassen die gewonnenen Ergebnisse erkennen, daß Azoxybenzol unter den angewandten Bedingungen bei Gegenwart

| | |
|---------------------------|----------------------------|
| von 0,0005 Mol. KOH/Liter | 30—50-mal schneller, |
| „ 0,0025 „ „ | etwa 200-mal schneller und |
| „ 0,005 „ „ | „ 300- „ „ |

entsteht als bei Gegenwart einer Spur Eisessig. Unter sonst gleichen Bedingungen sind von dem angewandten β -Phenylhydroxylamin in Gegenwart einer Spur Eisessig nach 10 Minuten etwa 15%, bei Gegenwart von 0,0005 Mol. KOH/Liter nach 7 Minuten bereits etwa 90%, bei Gegenwart von 0,0025 Mol. KOH/Liter schon nach 0,5 Minuten etwa 72% und nach 1 Minute etwa 90%, und bei Gegenwart von 0,005 Mol. KOH/Liter nach 0,5 Minuten sogar etwa 82% und nach 1 Minute etwa 90% umgesetzt worden. Ob das verbrauchte β -Phenylhydroxylamin

²⁴⁾ Dies. Journ. [2] 131, 120 (1931).

sich ausschließlich mit Nitrosobenzol zu Azoxybenzol vereinigt hat, oder ob es zum Teil nach der Gleichung



Azoxybenzol gebildet hat, bedarf noch der näheren Untersuchung.

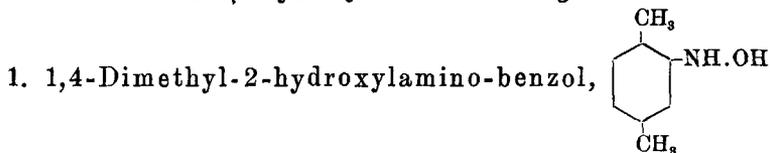
In voller Übereinstimmung mit den allgemeinen präparativen Erfahrungen zeigen unsere Messungen eindeutig, daß Hydroxylionen schon in sehr großer Verdünnung die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol (I) in außerordentlich starkem Maße beschleunigen, und zwar viel stärker als Wasserstoffionen. Nur der Umstand, daß Nitrosobenzol mit unmeßbarer Geschwindigkeit zu β -Phenylhydroxylamin reduziert wird²⁵⁾, vermag die Tatsache zu erklären, daß Nitrobenzol sowohl bei der Reduktion mit Zinkstaub und Chlorcalcium, wobei die Reduktionsflüssigkeit deutlich alkalisch gegen Phenolphthalein wird und einen p_{H} -Wert von 10,5—11,7 annimmt, als auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak, wobei die Reduktionsflüssigkeit einen p_{H} -Wert von 7,9—8,4 zeigen kann²⁶⁾, überhaupt β -Phenylhydroxylamin liefert.

Andererseits machen unsere Messungen aber auch verständlich, weshalb die Chlorcalcium- und die Chlorammoniummethode für die Herstellung von β -Nitro-arylhydroxylaminen ungeeignet sind und in beträchtlichem Umfange zu den entsprechenden Nitro-azoxyverbindungen führen. Letztere entstehen schon in „neutraler“ Lösung wesentlich schneller als die einfachen Azoxyverbindungen, und man kann erwarten, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Nitro-azoxyverbindungen unter dem Einfluß von Hydroxylionen noch größer sein wird als die der einfachen Azoxyverbindungen unter denselben Bedingungen. Aus diesem Grunde muß bei der Herstellung von β -Nitro-arylhydroxylaminen die Möglichkeit zur Ausbildung einer schädlichen Hydroxylionenkonzentration in der Reduktionsflüssigkeit von vornherein durch Zusatz einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, ausgeschlossen werden.

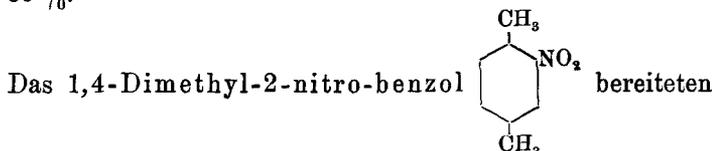
²⁵⁾ Vgl. die dies. Journ. [2] 131, 104 (1931), Anm. 30 zitierten Arbeiten von H. Goldschmidt u. Mitarbeitern.

²⁶⁾ Dies. Journ. [2] 133, 355—364 (1932).

Versuchsteil

I. Herstellung der bei den Messungen benutzten Nitroso- und β -Hydroxylaminoverbindungen

Diese schon von Bamberger und Rising²⁷⁾ beschriebene Verbindung wurde nach der Vorschrift von Brand und Modersohn²⁸⁾ aus dem 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol dargestellt und zeigte den angegebenen Schmp. 91,5°. Die Ausbeute betrug 80—85%.

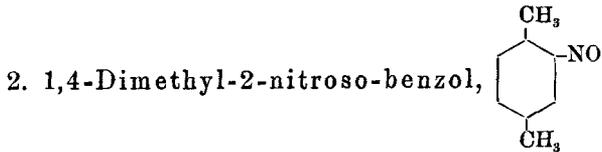


wir nach den Angaben von P. Jannasch²⁹⁾ folgendermaßen: Unter gutem Rühren wurden zu 50 g ganz reinem 1,4-Xylol, das während der ersten 10—15 Minuten mit Wasser von 15 bis 18° (um das Gefrieren von 1,4-Xylol zu verhindern), dann aber mit Eiswasser gut gekühlt wurde, 125 g rauchende Salpetersäure (d = 1,50—1,52) im Verlaufe von 6—7 Stunden zugetropft. Aus der dunkelroten, wiederholt gut mit Wasser durchgeschüttelten Reaktionsflüssigkeit wurde das gebildete 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Damit nicht auch das nebenher entstandene Dinitro-xylol überdestillierte, wurde die Destillation möglichst langsam vorgenommen. Das übergegangene 1,4-Dimethyl-2-nitro-benzol wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und vom Äther befreit. Das zurückgebliebene 1,4-Dimethyl-2-nitrobenzol zeigte den Sdp. 239,5—241°. Die Ausbeute betrug 62%.

²⁷⁾ Ann. Chem. 316, 289 (1901).

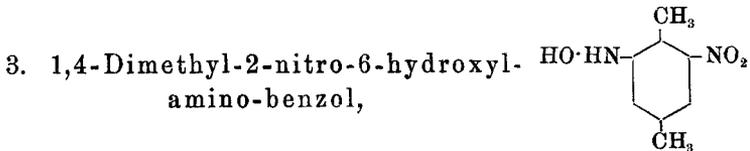
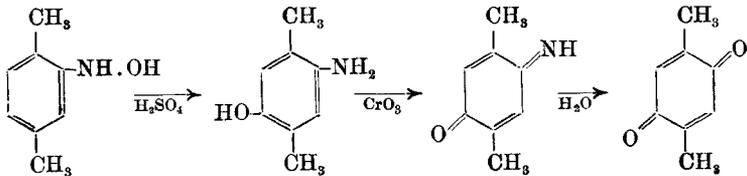
²⁸⁾ Dies. Journ. [2] 120, 171 (1928).

²⁹⁾ Ann. Chem. 176, 56 (1875).



Nitroso-p-Xylol wurde aus dem eben beschriebenen 2-Hydroxylamino-xylol-1,4 gemäß den Angaben von Bamberger und Rising²⁷⁾ mit Eisenchlorid dargestellt. Flache, seideglänzende Nadeln aus Alkohol vom angegebenen Schmp. 101,5°.

Bei der Oxydation von 2-Hydroxylamino-xylol-1,4 mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhielten wir ein Gemenge von 2-Nitroso-xylol-1,4 und 1,4-Xylochinon vom Schmp. 123°³⁰⁾. Aus diesem Gemisch konnte zwar durch Sublimation das 1,4-Xylochinon in reinem Zustande gewonnen werden, nicht aber das 2-Nitroso-xylol-1,4, da es sich bei der Sublimation zersetzte. Die Bildung des 1,4-Xylochinons vollzieht sich im Sinne folgender Formeln:



wurde nach Brand und Modersohn²⁸⁾ aus dem 1,4-Dimethyl-2,6-dinitro-benzol erhalten. Gelbe Nadeln aus Benzol vom Schmp. 87°. Es zeigt ähnliche Löslichkeit wie die früher beschriebenen Nitro-aryl-hydroxylamine.

0,1416 g Subst.: 0,2742 g CO₂, 0,0712 g H₂O.

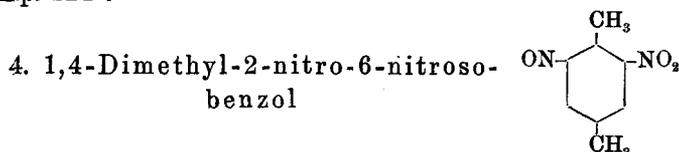
| | | |
|--|-------------|-------|
| C ₈ H ₁₀ O ₃ N ₂ | Ber. C 52,7 | H 5,5 |
| | Gef. „ 52,8 | „ 5,6 |

Das für unsere Versuche nötige 1,4-Dimethyl-2,6-dinitro-benzol stellten wir mit gutem Erfolge nach A. Sonn³¹⁾ aus

³⁰⁾ E. Noelting, O. N. Witt u. S. Forel, Ber. 18, 2667 (1885).

³¹⁾ Ber. 49, 621 (1916).

2-Amino-1,4-dimethyl-benzol her; es zeigte den angegebenen Schmp. 124°.



wurde in üblicher Weise aus der eben beschriebenen Hydroxylaminoverbindung durch Oxydation mit Eisenchlorid erhalten; es schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 134—135° zu einer grünen Flüssigkeit zusammen.

0,151 g Subst.: 0,2951 g CO₂, 0,065 g H₂O.

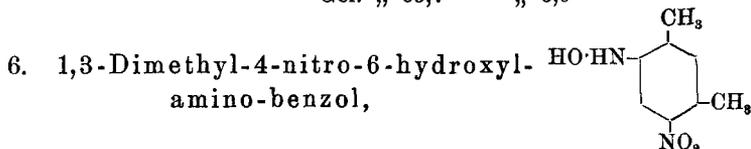
| | | |
|---|-------------|-------|
| C ₈ H ₈ O ₃ N ₂ | Ber. C 53,3 | H 4,5 |
| | Gef. „ 53,3 | „ 4,8 |

5. 2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dinitro-azoxybenzol
(Formel XIII)

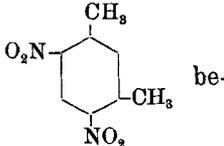
wurde bei der Bestimmung seiner Bildungsgeschwindigkeit aus der entsprechenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindung erhalten. Es zeigte ähnliche Löslichkeit wie die bisher beschriebenen Dinitroazoxyverbindungen³⁴⁾, bildet fast farblose, seidglänzende Nadeln und schmilzt bei 191—192°.

0,1135 g Subst.: 0,2318 g CO₂, 0,051 g H₂O.

| | | |
|---|-------------|-------|
| C ₁₆ H ₁₆ O ₅ N ₄ | Ber. C 55,7 | H 4,7 |
| | Gef. „ 55,7 | „ 5,0 |



Das zur Herstellung des Nitroxylylhydroxylamins erforderliche 1,3-Dimethyl-4,6-dinitrobenzol,



be-reiteten wir nach den Angaben von G. Errera und R. Maltese³²⁾ folgendermaßen: 10 g 1,3-Xylol wurden innerhalb 1 bis

³²⁾ Gazz. chim. ital. 33, II, 277—290 (1903); Chem. Zentralbl. 1904, I, 264.

1½ Stunde unter gutem Rühren in 30 ccm rauchende Salpetersäure ($d = 1,50-1,52$), die gut durch Eiswasser gekühlt wurde, eingetropf. Nachdem die Mischung 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde sie in Eiswasser gegossen, wobei sich das Dinitroxylol als feste Masse abschied. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das reine 1,3-Dimethyl-4,6-dinitro-benzol in nadelförmigen Krystallen mit dem von G. Errera und R. Maltese³²⁾ angegebenen Schmp. 93° erhalten.

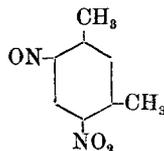
1,3-Dimethyl-4,6-dinitro-benzol wurde nach der von K. Brand und A. Modersohn²⁸⁾ für die Darstellung von 3-Nitro- β -phenylhydroxylamin angegebenen Vorschrift reduziert. Die erhaltene Reduktionsflüssigkeit schied beim Abkühlen eine in Alkohol schwer lösliche Verbindung, wohl Dinitroazoxyxylol, ab, welches abfiltriert wurde. Das alkoholische Filtrat wurde unter kräftigem Reiben mit einem Glasstabe langsam mit kleinen Eisstückchen so lange versetzt, bis keine weitere Trübung in der Flüssigkeit auftrat. Das Nitro- β -m-xylolhydroxylamin wurde nach einiger Zeit abgesaugt, auf der Nutsche mit Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und schließlich vorsichtig aus Benzol umkrystallisiert. Hierbei ist längeres Kochen, namentlich bei Gegenwart von Tierkohle, unbedingt zu vermeiden, da andernfalls das Nitro- β -m-xylolhydroxylamin u. a. in Dinitro-azoxyxylol umgewandelt wird (vgl. unter Nr. 8). 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-hydroxylamino-benzol krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. $126,5-127,5^{\circ}$.

0,192 g Subst.: 0,370 g CO_2 , 0,0973 g H_2O .

| | | |
|---|-------------|-------|
| $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ | Ber. C 52,7 | H 5,5 |
| | Gef. „ 52,6 | „ 5,7 |

Die Verbindung zeigt ähnliche Löslichkeit wie 3-Nitro- β -phenylhydroxylamin und die Nitro- β -tolylhydroxylamine²⁸⁾. Ausbeute 60—65%.

7. 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-nitroso-benzol,



Nitro- β -m-xylolhydroxylamin wurde in üblicher Weise mit Eisenchlorid zur Nitrosoverbindung oxydiert und diese mit

Wasserdampf übergetrieben. Das Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 108° und zeigte das den Nitroverbindungen eigentümliche Verhalten.

4,981 mg Subst.: 9,815 mg CO_2 , 2,016 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ Ber. C 53,3 H 4,5 Gef. C 53,7 H 4,5

8. 2,4,2',4' (oder 4,6,4',6')-Tetramethyl-5,5' (oder 3,3')-dinitro-azoxybenzol (Formel XII)

Die Azoxyverbindung wurde bei Messung ihrer Bildungsgeschwindigkeit sofort in reinem Zustande erhalten und bildet feine, seideglänzende, farblose Nadelchen, die bei $201\text{--}202^{\circ}$ schmelzen, während B. Flürscheim und Th. Simon³³⁾ den Schmelzpunkt der Azoxyverbindung zu $185\text{--}190^{\circ}$ (u. Zers.) angeben.

0,0234 g Subst.: 3,342 ccm N_2 ($15,5^{\circ}$, 755 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$ Ber. N 16,3 Gef. N 16,8

Das Dinitroazoxy-m-xylol entsteht auch beim Kochen einer Lösung von 1,3-Dimethyl-4-nitro-6-hydroxylamino-benzol in Alkohol oder in Benzol mit Tierkohle (vgl. oben unter Nr. 6). Die Verbindung zeigt ähnliche Löslichkeit wie die früher beschriebenen Dinitroazoxyverbindungen³⁴⁾.

9. 1- β -Naphthylhydroxylamin (XVI) und 1-Nitroso-naphthalin (XV)

wurden nach der Vorschrift von R. Willstätter und H. Kubli³⁵⁾ dargestellt; ersteres zeigte den angegebenen Schmp. 79° , letzteres den angegebenen Schmp. 98° . Das bei der Kondensation beider erhaltene 1,1'-Azoxy-naphthalin (XVIII) schmolz bei $126\text{--}127^{\circ}$ ³⁶⁾.

10. 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxylamino-naphthalin (Formel XXI)

Die Gewinnung dieser Verbindung gelingt sowohl nach der Methode von Bamberger³⁶⁾ als auch nach den Angaben

³³⁾ Journ. chem. Soc., London **93**, 1480 (1908); Chem. Zentralbl. 1908, II, 939.

³⁴⁾ Vgl. z. B. K. Brand u. H. Zöllner, Ber. **40**, 3328—3329 (1907).

³⁵⁾ Ber. **41**, 1937 u. 1938 (1908).

³⁶⁾ Bamberger u. Rising, Ann. Chem. **316**, 278 (1901).

von K. Brand und A. Modersohn²⁸⁾ durch Reduktion von 2-Nitro-Tetralin³⁷⁾. Bei Anwendung der zuletzt genannten Methode wurde nach Beendigung der Reduktion vom Zinkoxydschlamm abfiltriert, dieser hinreichend mit Äther ausgewaschen, und das ganze alkoholische Filtrat in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser über Natriumsulfat getrocknet, vom Natriumsulfat getrennt und durch Destillation fast vollständig vom Äther befreit. Der Rückstand wurde in wenig Benzol aufgenommen und mit eiskaltem Petroläther versetzt, worauf sich das 2-Hydroxylamino-tetralin vom Schmp. 66—67° abschied. Es löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Petroläther.

0,1976 g Subst.: 0,5348 g CO₂, 0,1433 g H₂O.

C₁₀H₁₃ON Ber. C 73,6 H 8 Gef. C 73,8 H 8,1

Die Verbindung zersetzt sich im Sonnenlicht sehr schnell und ist deshalb vor diesem geschützt aufzubewahren.

11. 2-Nitroso-tetralin (Formel XX)

Alle Versuche, das 2-Nitroso-tetralin aus dem 2-Hydroxylamino-tetralin mit Hilfe von Eisenchlorid oder von Kaliumdichromat und Schwefelsäure in fester Form darzustellen, verliefen ohne Ergebnis. Wurde die ätherische Lösung von 2-Hydroxylamino-tetralin mit Silberoxyd³⁵⁾ geschüttelt, so wurde wohl die gesuchte Nitrosoverbindung gebildet, doch konnte sie nur als unbeständiges grünes Öl, das sich bei der Destillation zersetzte, erhalten werden. Eine Reindarstellung gelang bisher nicht.

12. 5, 6, 7, 8, 5', 6', 7', 8'-Octohydro-2, 2'-azoxy-naphthalin (Formel XXII)

Die Verbindung wurde sowohl bei der Herstellung von 2-Hydroxylamino-tetralin (vgl. Nr. 10) als auch aus 2-Nitroso-tetralin und 2-Hydroxylamino-tetralin erhalten. Die Azoxyverbindung krystallisiert aus Alkohol in langen breiten Tafeln oder in Täfelchen von gelber Farbe, die bei 100—101° schmelzen.

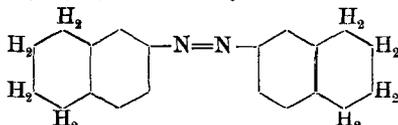
³⁷⁾ Der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst a. M. danken wir auch an dieser Stelle bestens für die Überlassung von 2-Nitro-tetralin.

0,1168 g Subst.: 0,3367 g CO₂, 0,0759 g H₂O. — 0,011 g Subst. + 0,102 g Campher: = 14°.

| | | | |
|---|-------------|-------|-----------------|
| C ₂₀ H ₂₂ ON ₂ | Ber. C 78,4 | H 7,2 | Mol.-Gew. 306,3 |
| | Gef. „ 78,6 | „ 7,3 | „ 308 |

2,2'-Azoxytetralin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr gut in Benzol und in Chloroform, gut in siedendem Alkohol, Aceton und auch in Petroläther.

13. 5, 6, 7, 8, 5', 6', 7', 8'-Octohydro-2,2'-azo-naphthalin,



Die gelbe Lösung von 2 g 2,2'-Azoxytetralin in der nötigen Menge Alkohol wurde nach Zugabe einer Lösung von 4 g Chlorcalcium in wenig Wasser und 5—6 g Zinkstaub auf dem Wasserbade am Rückflußkühler so lange gekocht, bis sie vollkommen farblos geworden war. Hierauf wurde die Lösung von Zink-Zinkoxydschlamm abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von Natronlauge zur Oxydation des Hydrazotetralins zu Azotetralin vorsichtig mit Perhydrol versetzt.

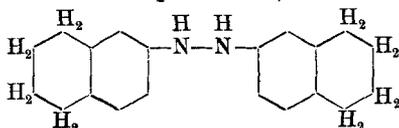
Der unter dem Einfluß von Natronlauge in der Oxydationsflüssigkeit entstandene Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und das ungelöst gebliebene 2,2'-Azotetralin abgesaugt. Orangerote Blättchen aus heißem Alkohol vom Schmp. 127—128°.

0,1389 g Subst.: 0,4194 g CO₂, 0,098 g H₂O.

| | | | | |
|--|-------------|-------|-------------|-------|
| C ₂₀ H ₂₂ N ₂ | Ber. C 82,7 | H 7,6 | Gef. C 82,4 | H 7,9 |
|--|-------------|-------|-------------|-------|

2,2'-Azotetralin ist sehr gut löslich in kaltem Benzol Chloroform, Aceton und Ligroin, gut löslich in siedendem und schwer löslich in kaltem Alkohol.

14. 5, 6, 7, 8, 5', 6', 7', 8'-Octohydro-2,2'-hydrazo-naphthalin,



Die in der unter 13. beschriebenen Weise aus 2,2'-Azoxytetralin erhaltene, vom Zink-Zinkoxydschlamm abgetrennte,

farblose, noch heiße Lösung schied beim Abkühlen fast reines 2,2'-Hydrazotetralin aus, das nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol nur ganz schwach gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 121—122° bildete.

0,2098 g Subst.: 0,631 g CO₂, 0,1615 g H₂O.

C₂₀H₂₄N₂ Ber. C 82,1 H 8,3 Gef. C 82, H 8,6

2,2'-Hydrazotetralin löst sich sehr gut in kaltem Benzol, Chloroform und Aceton, gut in siedendem Alkohol und Ligroin.

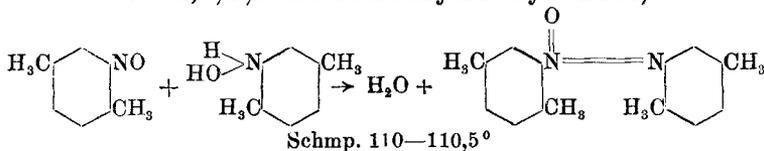
Bei der 1½ Tage dauernden Einwirkung von 20 ccm kalter konz. Salzsäure auf 2 g 2,2'-Hydrazo-tetralin wurden statt des erwarteten 2,2'-Diamino-1,1'-di-(tetrahydronaphthyls) neben harzigen Produkten lediglich 2,2'-Azotetralin und 2'-Amino-tetralin erhalten.

Daß Hydrazoverbindungen durch Säuren nicht umgelagert sondern in die entsprechenden Azo- und Aminoverbindungen umgewandelt werden, ist schon öfter beobachtet worden³⁸⁾.

II. Messung der Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen

Die Messungen wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie bei unserer ersten Untersuchung, wir haben daher dem dort Gesagten nichts zuzufügen.

1. 2,5,2',5'-Tetramethylazoxybenzol,



a) 1/30^o-molar. $t = 0^\circ$.

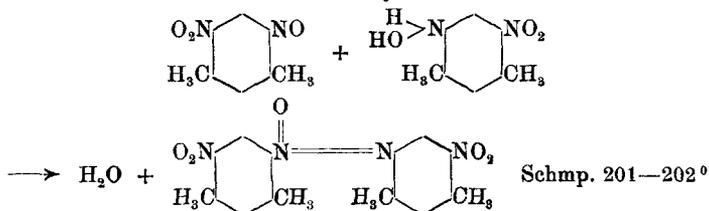
| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|-------|
| 10 | 0,012 077 | 0,000 327 | 0,225 |
| 20 | 0,012 077 | 0,000 795 | 0,291 |
| 30 | 0,012 077 | 0,001 140 | 0,287 |
| 40 | 0,012 077 | 0,001 337 | 0,257 |
| 50 | 0,012 077 | 0,001 755 | 0,281 |
| 60 | 0,012 077 | 0,002 125 | 0,294 |
| 70 | 0,012 077 | 0,002 395 | 0,293 |
| 80 | 0,012 077 | 0,002 642 | 0,290 |
| 90 | 0,012 077 | 0,002 862 | 0,286 |
| 100 | 0,012 077 | 0,003 160 | 0,293 |

b) 1/100^o-molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|-------|
| 10 | 0,009 809 | 0,000 252 | 0,270 |
| 20 | 0,009 809 | 0,000 473 | 0,258 |
| 30 | 0,009 809 | 0,000 745 | 0,279 |
| 40 | 0,009 809 | 0,000 965 | 0,278 |
| 50 | 0,009 809 | 0,001 213 | 0,288 |
| 60 | 0,009 809 | 0,001 435 | 0,291 |
| 70 | 0,009 809 | 0,001 655 | 0,295 |
| 80 | 0,009 809 | 0,001 877 | 0,301 |
| 90 | 0,009 809 | 0,002 025 | 0,295 |
| 100 | 0,009 809 | 0,002 197 | 0,293 |

³⁸⁾ Vgl. z. B. Ferd. Henrich, Theorien der Organischen Chemie, S. 85. Fr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1924.

2. 2,4,2',4' (oder 4,6,4',6')-Tetramethyl-5,5' (oder 3,3')-dinitroazoxybenzol,



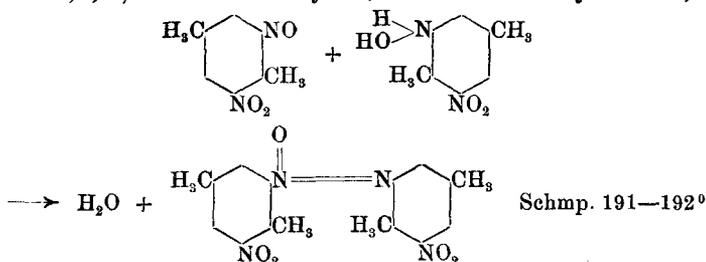
a) $\frac{1}{120}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|-------|
| 10 | 0,007 757 | 0,004 298 | 16,02 |
| 20 | 0,007 757 | 0,005 530 | 16,00 |
| 30 | 0,007 757 | 0,006 095 | 15,74 |
| 40 | 0,007 757 | 0,006 407 | 15,30 |
| 50 | 0,007 757 | 0,006 605 | 14,78 |
| 60 | 0,007 757 | 0,006 771 | 14,76 |
| 70 | 0,007 757 | 0,006 927 | 15,37 |
| 80 | 0,007 757 | 0,007 015 | 15,25 |
| 90 | 0,007 757 | 0,007 081 | 15,01 |
| 100 | 0,007 757 | 0,007 105 | 14,05 |

b) $\frac{1}{150}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|-------|
| 10 | 0,006 128 | 0,003 267 | 18,64 |
| 20 | 0,006 128 | 0,004 121 | 16,75 |
| 30 | 0,006 128 | 0,004 553 | 16,31 |
| 40 | 0,006 128 | 0,004 895 | 16,20 |
| 50 | 0,006 128 | 0,005 075 | 15,70 |
| 60 | 0,006 128 | 0,005 207 | 15,37 |
| 70 | 0,006 128 | 0,005 318 | 15,30 |
| 80 | 0,006 128 | 0,005 403 | 15,12 |
| 90 | 0,006 128 | 0,005 473 | 15,15 |
| 100 | 0,006 128 | 0,005 541 | 15,40 |

3. 2,5,2',5'-Tetramethyl-3,3'-dinitroazoxybenzol,



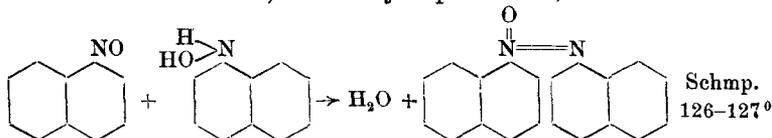
a) $\frac{1}{120}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|-------|
| 10 | 0,008 161 | 0,004 742 | 16,99 |
| 20 | 0,008 161 | 0,005 886 | 15,85 |
| 30 | 0,008 161 | 0,006 362 | 14,45 |
| 40 | 0,008 161 | 0,006 677 | 13,79 |
| 50 | 0,008 161 | 0,006 888 | 13,26 |
| 60 | 0,008 161 | 0,007 014 | 12,49 |
| 70 | 0,008 161 | 0,007 140 | 12,24 |
| 80 | 0,008 161 | 0,007 245 | 12,12 |
| 90 | 0,008 161 | 0,007 330 | 12,01 |
| 100 | 0,008 161 | 0,007 371 | 11,41 |

b) $\frac{1}{150}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|-------|
| 10 | 0,006 589 | 0,003 445 | 16,62 |
| 20 | 0,006 589 | 0,004 413 | 15,39 |
| 30 | 0,006 589 | 0,004 887 | 14,53 |
| 40 | 0,006 589 | 0,005 181 | 13,96 |
| 50 | 0,006 589 | 0,005 328 | 12,83 |
| 60 | 0,006 589 | 0,005 476 | 12,45 |
| 70 | 0,006 589 | 0,005 644 | 12,95 |
| 80 | 0,006 589 | 0,005 729 | 12,64 |
| 90 | 0,006 589 | 0,005 792 | 12,25 |
| 100 | 0,006 589 | 0,005 844 | 12,21 |

4. 1,1'-Azoxynaphthalin,



a) $\frac{1}{100}$ -molar. (70-proz. C_2H_5OH).
 $t = 0^\circ$. + 2,72 g CH_3COONa
 .3 H_2O auf 200 cem Reaktions-
 flüssigkeit = 0,1 Mol. im Liter
 Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eis-
 essig.)

b) $\frac{1}{100}$ -molar. (70-proz. C_2H_5OH).
 $t = 0^\circ$. (Ohne Eisessig.)

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,009 334 | 0,001 635 | 2,27 |
| 20 | 0,009 334 | 0,002 515 | 1,98 |
| 30 | 0,009 334 | 0,003 345 | 2,00 |
| 40 | 0,009 334 | 0,004 070 | 2,07 |
| 50 | 0,009 334 | 0,004 587 | 2,07 |
| 60 | 0,009 334 | 0,005 055 | 2,11 |
| 70 | 0,009 334 | 0,005 185 | 1,91 |
| 80 | 0,009 334 | 0,005 907 | 2,31 |
| 90 | 0,009 334 | 0,005 907 | 2,05 |
| 100 | 0,009 334 | 0,006 402 | 2,34 |

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,009 942 | 0,001 610 | 1,94 |
| 20 | 0,009 942 | 0,003 075 | 2,25 |
| 30 | 0,009 942 | 0,003 980 | 2,23 |
| 40 | 0,009 942 | 0,004 835 | 2,38 |
| 50 | 0,009 942 | 0,005 355 | 2,35 |
| 60 | 0,009 942 | 0,005 570 | 2,13 |
| 70 | 0,009 942 | 0,006 028 | 2,21 |
| 80 | 0,009 942 | 0,006 442 | 2,32 |
| 90 | 0,009 942 | 0,007 090 | 2,78 |
| 100 | 0,009 942 | 0,006 858 | 2,24 |

c) $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,011 346 | 0,001 836 | 1,70 |
| 20 | 0,011 346 | 0,003 649 | 2,08 |
| 30 | 0,011 346 | 0,005 402 | 2,67 |
| 40 | 0,011 346 | 0,006 189 | 2,64 |
| 50 | 0,011 346 | 0,007 016 | 2,86 |
| 60 | 0,011 346 | 0,007 588 | 2,97 |
| 70 | 0,011 346 | 0,007 946 | 2,94 |
| 80 | — | — | — |
| 90 | 0,011 346 | 0,008 571 | 3,02 |
| 100 | 0,011 346 | 0,009 011 | 3,40 |

d) $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,010 130 | 0,001 560 | 1,80 |
| 20 | 0,010 130 | 0,003 270 | 2,35 |
| 30 | 0,010 130 | 0,004 252 | 2,38 |
| 40 | 0,010 130 | 0,005 285 | 2,70 |
| 50 | 0,010 130 | 0,005 914 | 2,77 |
| 60 | 0,010 130 | 0,006 375 | 2,79 |
| 70 | 0,010 130 | 0,006 895 | 2,94 |
| 80 | 0,010 130 | 0,007 125 | 2,92 |
| 90 | 0,010 130 | 0,007 465 | 3,07 |
| 100 | 0,010 130 | 0,007 802 | 3,30 |

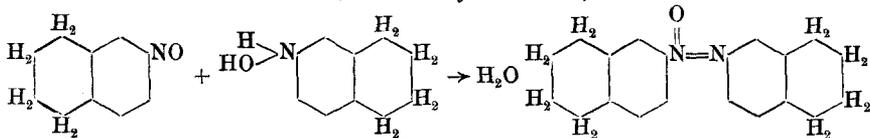
e) $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 5 cem n/10-
 KOH auf 200 cem Reaktions-
 flüssigkeit = 0,0025 Mol. im Liter
 Reaktionsflüssigkeit.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,011 108 | 0,002 498 | 2,61 |
| 20 | 0,011 108 | 0,003 045 | 1,70 |
| 30 | 0,011 108 | 0,004 345 | 1,93 |
| 40 | 0,011 108 | 0,005 667 | 2,34 |
| 50 | 0,011 108 | 0,006 000 | 2,11 |
| 60 | 0,011 108 | 0,006 730 | 2,30 |
| 70 | 0,011 108 | 0,008 127 | 3,49 |
| 80 | 0,011 108 | 0,007 972 | 2,86 |
| 90 | 0,011 108 | 0,008 697 | 3,60 |
| 100 | 0,011 108 | 0,008 745 | 3,33 |

f) $\frac{1}{100}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 10 cem n/10-
 HCl auf 200 cem Reaktions-
 flüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter
 Reaktionsflüssigkeit

| Min. | x in Mol. | α in Mol. | K |
|------|-------------|------------------|------|
| 10 | 0,010 510 | 0,002 842 | 3,52 |
| 20 | 0,010 510 | 0,004 347 | 3,35 |
| 30 | 0,010 510 | 0,004 447 | 2,32 |
| 40 | 0,010 510 | 0,004 630 | 1,87 |
| 50 | 0,010 510 | 0,004 862 | 1,64 |
| 60 | 0,010 510 | 0,004 940 | 1,41 |
| 70 | 0,010 510 | 0,004 630 | 1,07 |
| 80 | 0,010 510 | 0,004 785 | 0,99 |
| 90 | 0,010 510 | 0,004 785 | 0,88 |
| 100 | 0,010 510 | 0,005 157 | 0,91 |

5. 2, 2'-Azoxytetralin,



Schmp. 100—101°

a) $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,012 968 | 0,002 422 | 1,77 |
| 20 | 0,012 968 | 0,004 115 | 1,79 |
| 30 | 0,012 968 | 0,005 340 | 1,80 |
| 40 | 0,012 968 | 0,006 320 | 1,83 |
| 50 | 0,012 968 | 0,007 055 | 1,84 |
| 60 | 0,012 968 | 0,007 742 | 1,91 |
| 70 | 0,012 969 | 0,008 232 | 1,91 |
| 80 | 0,012 968 | 0,008 722 | 1,98 |
| 90 | 0,012 968 | 0,009 155 | 2,05 |
| 100 | 0,012 968 | 0,009 482 | 2,09 |

b) $\frac{1}{60}$ -molar. $t = 0^\circ$.

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|------|------------------|-------------|------|
| 10 | 0,016 765 | 0,003 800 | 1,75 |
| 20 | 0,016 765 | 0,006 052 | 1,65 |
| 30 | 0,016 765 | 0,007 550 | 1,63 |
| 40 | 0,016 765 | 0,008 845 | 1,67 |
| 50 | 0,016 765 | 0,009 683 | 1,63 |
| 60 | 0,016 765 | 0,010 465 | 1,69 |
| 70 | 0,016 765 | 0,011 200 | 1,71 |
| 80 | 0,016 765 | 0,011 837 | 1,79 |
| 90 | 0,016 765 | 0,012 157 | 1,74 |
| 100 | 0,016 765 | 0,012 475 | 1,73 |

6. Azoxybenzol

a) $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 1 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|---------------|------------------|-------------|-------|
| $\frac{1}{2}$ | 0,012 307 | 0,004 200 | 84,2 |
| 1 | 0,012 307 | 0,005 646 | 68,9 |
| 2 | 0,012 307 | 0,007 190 | 57,1 |
| 3 | 0,012 307 | 0,008 327 | 56,7 |
| 4 | 0,012 307 | 0,009 357 | 64,4 |
| 5 | 0,012 307 | 0,009 921 | 67,6 |
| 6 | 0,012 307 | 0,010 582 | 79,3 |
| 7 | 0,012 307 | 0,010 802 | 83,3 |
| 30 | 0,012 307 | 0,012 028 | 116,8 |

b) $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 5 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,0025 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|---------------|------------------|-------------|-------|
| $\frac{1}{2}$ | 0,012 962 | 0,009 360 | 401,0 |
| 1 | 0,012 962 | 0,010 620 | 349,8 |
| 2 | 0,012 962 | 0,011 723 | 365,0 |
| 3 | 0,012 962 | 0,012 017 | 334,8 |
| 4 | 0,012 962 | 0,012 281 | 347,8 |
| 5 | 0,012 962 | 0,012 458 | 381,4 |
| 6 | 0,012 962 | 0,012 458 | 317,8 |

c) $\frac{1}{80}$ -molar. $t = 0^\circ$. + 10 ccm n/10-KOH auf 200 ccm Reaktionsflüssigkeit = 0,005 Mol. im Liter Reaktionsflüssigkeit. (Ohne Eisessig.)

| Min. | α in Mol. | x in Mol. | K |
|---------------|------------------|-------------|-------|
| $\frac{1}{2}$ | 0,012 541 | 0,010 374 | 763,4 |
| 1 | 0,012 541 | 0,011 110 | 619,1 |
| 2 | 0,012 541 | 0,011 649 | 520,7 |
| 3 | 0,012 541 | 0,011 894 | 488,6 |
| 4 | 0,012 541 | 0,011 967 | 415,8 |

Zusammenfassung

1. Die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxybenzol wird durch Hydroxylionen schon in sehr geringer Konzentration beschleunigt, und zwar in viel höherem Maße als durch Wasserstoffionen.

2. Unter den gleichen Versuchsbedingungen entstehen 3,3'- und 4,4'-Azoxytoluol etwa ebenso schnell wie Azoxybenzol, 2,2'-Azoxytoluol dagegen erheblich langsamer als Azoxybenzol. 2,4,2',4'-Tetramethyl- und 2,5,2',5'-Tetramethylazoxybenzol werden nicht nur langsamer als Azoxybenzol sondern auch langsamer als 2,2'-Azoxytoluol gebildet. Die zur Azoxygruppe m-ständigen Methylgruppen vermögen mithin den die Azoxykondensation verzögernden Einfluß der o-ständigen Methylgruppen nicht aufzuheben.

3. 3,3'-Dinitro-azoxyverbindungen entstehen bedeutend schneller als die entsprechenden Azoxyverbindungen ohne Nitrogruppen. Die Bildungsgeschwindigkeit von 3,3'-Dinitroazoxyverbindungen wird durch zur Azoxygruppe o-ständige Methylgruppen herabgesetzt, durch p-ständige Methylgruppen aber erhöht. Auch bei den 3,3'-Dinitroazoxyverbindungen vermögen zur Azoxygruppe m-ständige Methylgruppen die die Azoxykondensation verzögernde Wirkung o-ständiger Methylgruppen nicht oder aber nur in ganz geringem Maße aufzuheben.

4. Chlor in o-Stellung zur Nitroso- und Hydroxylamino-gruppe verzögert die Azoxybildung, Chlor in m- und p-Stellung dagegen beschleunigt sie: 2,2'-Dichlorazoxybenzol bildet sich etwa halb so schnell, 3,3'-Dichlorazoxybenzol etwa 5,3-mal so schnell und 4,4'-Dichlorazoxybenzol etwa 6,5-mal so schnell wie Azoxybenzol²⁾.

5. Die Ursache für die Wirkung von Substituenten auf die Bildungsgeschwindigkeit von Azoxyverbindungen muß noch weiter aufgeklärt werden, denn die Stellung der Substituenten zur Nitroso- und Hydroxylaminogruppe allein vermag eine befriedigende Erklärung nicht zu geben.

6. 1,1'-Azoxynaphthalin kann in normaler Weise aus 1-Nitroso- und 1-Hydroxylaminonaphthalin erhalten werden; seine Bildungsgeschwindigkeit in 70-prozent. Alkohol ist nur wenig geringer als die des Azoxybenzols unter den gleichen

Bedingungen. In Gegenwart sowohl von Kalilauge als auch von Salzsäure wurden — wohl infolge von sich neben der Azoxykondensation abspielenden Nebenreaktionen — keine konstanten Werte für die Bildungsgeschwindigkeit des 1,1'-Azoxynaphthalins erhalten.

Marburg, den 22. Dezember 1934.

Nachschrift von K. Brand

In der „Enzyklopädie der technischen Chemie“ von F. Ullmann (Berlin u. Wien, 2. Aufl. 1930) Bd. VI, S. 479 schreiben W. Frankenburger u. F. Dürr: „F. F. Nord faßt Zwischenstufen bei der katalytischen Reduktion des Nitrobenzols¹⁴⁾ u. s. w.“ [Anm. 14: Ber. 52, 1705 (1919)].

Diese Bemerkung kann zu Mißverständnissen führen, deshalb sei der Sachverhalt richtig gestellt.

F. F. Nord erhielt bei der katalytischen Reduktion unter bestimmten Bedingungen aus o-Nitrobenzaldehyd Anthranil und aus o-Nitroacetophenon Methyl-3-anthranil. Nach der Ansicht von F. F. Nord setzt nun die Bildung des ersteren o-Hydroxylaminobenzaldehyd, die Bildung des letzteren o-Hydroxylaminoacetophenon als Reduktionszwischenprodukt voraus, und F. F. Nord kommt zu folgender Auffassung (S. 1708): „Daraus folgt aber dann als weitere einwandfreie Schlußfolgerung, daß auch bei der katalytischen Reduktion des Nitrobenzols selbst das entsprechende Hydroxylaminderivat — hier also das β -Phenylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot NH.OH$ — als Zwischenstufe anzunehmen ist.“ In keinem Falle ist es aber F. F. Nord gelungen, die wichtige Reduktionsstufe des Nitrobenzols, das β -Phenylhydroxylamin selbst, in Substanz zu fassen, er konnte lediglich feststellen, daß bei seiner katalytischen Reduktion von Nitrobenzol Spuren von β -Phenylhydroxylamin entstanden waren. F. F. Nord schreibt S. 1710 selbst: „Bei einem anderen Versuch wurde die Zuführung des Wasserstoffs nach Aufnahme von 2 Mol. abgebrochen. Auch hier zeigte sich eine bedeutende Erwärmung und eine gleichmäßige Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch konnte durch Fehlingsche Lösung bzw. Benzaldehyd Phenylhydroxylamin nur in Spuren im Reduktionsprodukt nachgewiesen werden.“ Wohl

aber konnten K. Brand und Joseph Steiner [Ber. 55, 875 (1922)] durch katalytische Reduktion unter Verwendung von Palladiumtierkohle nach C. Mannich und E. Thiele [Ber. Dtsch. Pharmazent. Ges. 26, 36 (1916)] als Katalysator nicht nur aus Nitrobenzol β -Phenylhydroxylamin sondern auch aus 1,3-Dinitrobenzol 1-Nitro-3-hydroxylamino-benzol, aus 2,4-Dinitrotoluol das 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol und aus 2,6-Dinitrotoluol das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol in Substanz erhalten. Allerdings setzt das Gelingen dieser Reduktionen voraus, daß man sowohl mit der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen als auch mit den Eigenschaften der β -Arylhydroxylamine, die immerhin leicht veränderlich sind, gut vertraut ist. Unabhängig von A. Brochet (D.R.P. 334964, ausg. 21. 3. 1921, Zus.-Pat. zu D.R.P. 329773, vgl. auch Chem. Zentralbl. 1921, II, 961 u. 226), dessen Arbeiten mir erst später bekannt wurden*), konnten K. Brand und Joseph Steiner mit Hilfe von durch Palladiumtierkohle erregtem Wasserstoff in Gegenwart von Kalilauge Nitrobenzol zu Azoxybenzol und Hydrazobenzol, 1,3-Dinitrobenzol zu 1,1'-Dinitro-3,3'-azoxybenzol, 2,4-Dinitrotoluol zu 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol und 2,6-Dinitro-toluol zu 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol reduzieren.

*) Auf die Patente von A. Brochet wurde ich von Herrn Kollegen Otto Schmidt-Ludwigshafen, dem ich auch an dieser Stelle nochmals bestens danke, durch einen Brief vom 13. April 1922 aufmerksam gemacht. Mir waren die Angaben im Zentralblatt entgangen. Brand.